Ueber die Anwendbarkeit des periodischen
Gesetzes bei den Ceritmetallen;
eine Erwiderung *) von *D. Mendelejeff*.

(Eingelaufen den 19. April 1873.)

Die periodische Abhängigkeit der Atomgewichte der Elemente von deren Eigenschaften muß auch bei den seltenen Metallen angewandt werden, um denselben entsprechenden Platz unter den übrigen Elementen anzuweisen und zugleich die allgemeine Gültigkeit des Gesetzes prüfen zu können. In einer vorhergehenden Abhandlung **) habe ich über eine derartige Anwendung des neuen Gesetzes berichtet. Wäre das Gesetz kein allgemeines und böte es nicht den Schlüssel zur Erledigung der Fragen über Elemente, so wäre ich dabei auf Hindernisse gestossen und hätte Ausnahmen (*corps à sérier*) zulassen müssen, was bei strengen Naturgesetzen nicht sein darf. Doch hat nichts Derartiges stattgefunden. Im Gegenteil, bei allen Elementen hat das Gesetz Anwendung gefunden, was einen überzeugenden Beweis von dessen Richtigkeit liefert. Um zu einer solchen Uebereinstimmung zu gelangen, mußten zwar bei einigen Elementen die bisher angenommenen Atomgewichte abgeändert werden; doch war eine Abänderung bei keinem von den genügend bekannten Elementen, für welche die Atomgewichte als genau festgestellt anzunehmen sind, von Nöthen; sie betraf, was sehr wichtig ist,

*) Siehe Rammelsberg, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 84.

) Eine ausführliche Abhandlung über diesen Gegenstand ist in diesen Annalen Suppl. **8, 133 zu finden. Vordem sind dieselben Begriffe in mehreren Abhandlungen im Russ. Chem. Journal und in meinen „Grundzügen der Chemie“ entwickelt worden.

blofs einige wenig untersuchte Elemente, bezüglich welcher das Gesetz bestimmte Antwort auf die zu erledigenden Fragen gegeben hat. Die durch das periodische Gesetz hervorgerufenen Aenderungen an den Atomgewichten waren um so eher zulässig, als bei Feststellung der üblichen Atomgewichte vieler seltenen Elemente keine genügenden Beweisgründe vorhanden gewesen waren. So mußten im Sinne des periodischen Gesetzes die Atomgewichte von In, Ur, Th, Ce, La, Di, Yt, Er abgeändert werden. Das neue Atomgewicht von In fand eine weitere Bestätigung in der von Bunsen und mir bestimmten specifischen Wärme. Für Th ist schon früher (Delafontaine, Chydenius) die aus dem periodischen Gesetze folgende Oxydformel ThO^2 vorgeschlagen worden. Dem Uranoxyd habe ich die Formel UrO^3 gegeben; unlängst hat Rammelsberg bezüglich des Urans meiner Beweisführung beigestimmt (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 1003). Gegenwärtig (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 84) spricht sich derselbe Kenner seltener Metalle gegen die von mir vorgeschlagenen Abänderungen an den Atomgewichten von Cerium *), Didym und Lanthan aus. Da ich Rammelsberg's Deutung der bezüglichen Thatsachen für ungenügend und zum Theil letzteren nicht entsprechend halte, da derselbe auf kein anderes Mittel als das von mir befolgte Verfahren, um die das Cerium betreffenden Thatsachen mit dem periodischen Gesetz in Uebereinstimmung zu bringen, hinweist, und da ich das periodische Gesetz für wahr halte, so erwidere ich Rammelsberg, indem ich alle seine Beweise und Bemerkungen ohne Ausnahme einer näheren Betrachtung unterwerfe **).

*) Bull. de l'Acad. de St. Pé. 1870, 445 und diese Annalen a. a. O.

**) Ich erlaube mir zu bemerken, dafs H. Rose kein abgeändertes Atomgewicht vorgeschlagen hat. In der von Rammelsberg

Rammelsberg bespricht zur Widerlegung des von mir angenommenen Atomgewichts von Cerium (138) die Zusammensetzung der Ceroxydsalze. Seiner Meinung nach muß man beim neuen Atomgewicht aufser dem Oxydul Ce^2O^3 und dem Oxyd CeO^2 , nicht blofs ein intermediäres Oxyd $\text{Ce}^5\text{O}^3 = \text{Ce}^2\text{O}^3, 3 \text{CeO}^2$ (d. h. Ce^5O^6 , wenn $\text{Ce} = 92$), sondern auch eine höhere Oxydationsstufe $\text{Ce}^{10}\text{O}^{21}$ (früher Ce^5O^7) annehmen, was die Möglichkeit meiner Annahme, nach welcher Ce in die IV. Gruppe, mit der höchsten Oxydationsstufe RO^2 gehört, ausschließt. Zu solchen Schlüssen gelangt Rammelsberg, indem er die Analysen zweier von ihm untersuchten Salze discutirt (Pogg. Ann. **108**, 45 und 58). Streng genommen genügen diese Thatsachen nicht; doch hoffe ich selbst an den zwei angeführten Beispielen nachzuweisen, dafs Rammelsberg's Data besser durch andere und einfachere Formeln, welche vollkommen mit dem abgeänderten Atomgewicht übereinstimmen, ausgedrückt werden können. Was die übrigen Cersalze anbelangt, so widersprechen dieselben auch nach Rammelsberg nicht meinen Ansichten. Das Oxyd Ce^5O^3 nimmt Rammelsberg in dem braunrothen (sechsgliedrigen), gut krystallisirenden schwefelsauren Salze an, welches sich beim Verdunsten einer Lösung von Ceroxyd CeO^2 in überschüssiger Schwefelsäure ausscheidet. Bezüglich dieses Salzes ist zu bemerken, dafs es als Salz eines schwach basischen Oxyds, ähnlich den Wismuthoxydsalzen u. s. w., von Wasser in Ueberschuß besonders beim Erwärmen zer-

citirten Fußnote (H. Rose, analyt. Chemie, 6. Aufl., I, 219) ist nicht vom Atomgewicht des Ceriums die Rede, sondern es wird die bis auf Maignac (1848) üblich gewesene Bezeichnung der höchsten Oxydationsstufe (Ce^3O^4 wenn $\text{Ce} = 92$ oder CeO^2 wenn $\text{Ce} = 138$) als Ceroxyd, nicht als Ceroxyduloxyd, wie Rammelsberg dieselbe noch gegenwärtig nennt, wieder aufgenommen. Die Oxydationsstufe CeO^2 ($\text{Ce} = 138$) nenne auch ich Oxyd.

setzt wird, wobei ein basisches Salz entsteht; bei gelindem Erwärmen bildet sich theilweise Oxydulsalz, wie aus dem Gehalt an Ceroxydul in dem aus Ceroxyd bereiteten Salz zu ersehen ist. Folglich läßt sich das erwähnte Salz nicht vollkommen rein darstellen, was ferner bestätigt wird: durch die mangelnde Uebereinstimmung in den analytischen Daten von Herrmann (Journal für praktische Chemie **30**, 184 und **92**, 113), Zschiesche (daselbst **107**, 82 bis 86) und Rammelsberg; dadurch, daß Rammelsberg's Formel weniger SO^3 (33,9 pC.) verlangt, als die Analyse ergeben hat (36,4), was er durch die Unmöglichkeit Spuren überschüssiger Schwefelsäure zu entfernen erklärt; schliesslich durch die diesem Salze von verschiedenen Forschern zu verschiedenen Zeiten gegebenen nicht übereinstimmenden Formeln; nämlich

bei Annahme des Oxyds als ($\text{Ce} = 92$)

Ce^2O^3	Ce^5O^6
(Herrmann, 1843)	(Rammelsberg, 1859)
$\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3, 9 \text{H}^2\text{O}$	$\left. \begin{array}{l} 3 \text{Ce}(\text{SO}^4) \\ \text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \end{array} \right\} 18 \text{H}^2\text{O}$
Ce^6O^7	Ce^7O^8
(Herrmann, 1865)	Zschiesche, 1869)
$\left. \begin{array}{l} 4 \text{Ce}(\text{SO}^4) \\ \text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \end{array} \right\} 25 \text{H}^2\text{O}$	$\left. \begin{array}{l} 5 \text{Ce}(\text{SO}^4) \\ \text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \end{array} \right\} 26 \text{H}^2\text{O}$
$2 \text{H}^2(\text{SO}^4)$	$\text{H}^2(\text{SO}^4)$
Ce^5O^6	
(Rammelsberg, 1873)	
$\left. \begin{array}{l} 3 \text{Ce}(\text{SO}^4) \\ \text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \end{array} \right\} 21 \text{H}^2\text{O}$	

Nur die erste der angeführten Formeln ist bei Annahme des neuen Atomgewichts unmöglich ($\text{Ce} = 138$), da sie einem höheren Oxyde, als CeO^2 entspricht; die übrigen sind wenn auch möglich, doch ihrer Complicirtheit halber wenig wahrscheinlich, mag man $\text{Ce} = 92$ oder 138 annehmen. Um die richtige Zusammensetzung des Salzes aufzufinden, will ich blofs Rammelsberg's eigene Data in Betracht ziehen; ausserdem sind dieselben vollständiger und stimmen besser untereinander, als die Angaben von Herrmann und Zschiesche. Dabei muß man dem Wunsche, eine genaue

allgemeine Formel aufzufinden entsagen, weil der Krystallwassergehalt nicht bestimmt worden ist, und in dem Salze, wie oben erwähnt, voraussetzlich überschüssige freie Schwefelsäure enthalten sein mufs. Uebrigens handelt es sich nicht darum, sondern um die Zusammensetzung des im Salze enthaltenen Ceriumoxyds, wozu wir bei Rammelsberg genügend Data vorfinden. Er hat nämlich im Jahre 1859 je elf Bestimmungen von CeO^2 und des sich beim Uebergang von 2CeO^2 in das Oxydul Ce^2O^3 entwickelnden Sauerstoffs ausgeführt, sowie im Jahre 1873 sechs Bestimmungen von $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3$, eine von CeO^2 und zwei Sauerstoffbestimmungen. Die verhältnifsmäfsig gröfsten Differenzen sind beim Sauerstoff vorhanden (gefunden 0,81 bis 1,16). Im Mittel hat Rammelsberg 1859 gefunden 39,25 CeO^2 und 0,95 Sauerstoff, 1873 (nach dem schwefelsauren Salze berechnet) 40,03 CeO^2 und 0,98 Sauerstoff. Folglich ist in beiden Fällen das Verhältnifs von $\text{CeO}^2 : \text{O} = 100 : 2,18$; die gegenwärtig gefundenen Werthe sind, da das Salz zur Analyse noch mehr gereinigt worden war, gröfser, als die von 1859. Wäre im besagten Salze alles Ce als CeO^2 enthalten, so berechneten sich auf 100 Th. CeO^2 4,70 Th. Sauerstoff; gefunden ist im Mittel beinahe nur die Hälfte; folglich mufs das Salz das Oxyd $\text{Ce}^4\text{O}^7 = \text{Ce}^2\text{O}^3$, 2 CeO^2 enthalten. Letztere Annahme entspricht am Besten und Einfachsten den Analysen; denn vorausgesetzt, dafs von 40 pC. CeO^2 20 pC. als Ce^2O^3 , die übrigen 20 pC. als CeO^2 enthalten seien, so lassen sich 0,94 pC. oxydirenden Sauerstoffs im Salze berechnen, während 0,97 pC. Sauerstoff im Mittel (0,81 bis 1,16) gefunden worden sind. Folglich ist kein Grund vorhanden, der complicirteren Oxydformel von Rammelsberg $\text{Ce}^5\text{O}^9 = \text{Ce}^2\text{O}^3$, 3 CeO^2 den Vorzug vor Ce^4O^7 zu geben. Ausserdem entspricht letztere auch der Formel, sowie den Daten von Herrmann. Ist einmal die Zusammensetzung des Oxyds $= \text{Ce}^2\text{O}^3$, Ce^2O^4 fest-

gestellt, so ist auch die Zusammensetzung des Salzes, wenn man es für normal hält, in Hinsicht auf den Schwefelsäuregehalt verständlich $\text{Ce}^2\text{O}^3(\text{SO}^3)^3$, $\text{Ce}^2\text{O}^4(\text{SO}^3)^4$ *). Was den Wassergehalt anbelangt, so muß man sich damit begnügen, daß in den Analysen von 1859 die Differenz bis 100 25,33 ausmacht und daß Zschiesche direct 23,57 pC. Wasser gefunden hat. Diese Zahlen entsprechen am Nächsten der Formel

Doch läßt sich kein strenger Vergleich der gefundenen und berechneten Werthe anstellen, da in dem analysirten Salze überschüssige freie Schwefelsäure anzunehmen ist und dasselbe überhaupt noch eines weiteren Studiums bedarf. Somit widerspricht das erwähnte Salz durchaus nicht dem von mir für Cerium vorgeschlagenen Atomgewichte; im Gegentheil, letztere Annahme führt zu einer einfacheren und wahrscheinlicheren Formel, als die von Rammelsberg.

Das zweite Salz, welches nach Rammelsberg mit dem neuen Atomgewicht von Cerium in Widerspruch stehen soll, ist beständiger, krystallisirt in wohlausgebildeten Formen und bietet daher mehr Zuverlässigkeit was Reinheit anlangt. In Folge dessen läßt sich an diesem Salze am Besten die Richtigkeit der alten oder neuen Anschauungsweise prüfen; um so mehr, als gerade die Zusammensetzung dieses Salzes, wenn Rammelsberg's Formel die richtige ist, meinen Ansichten widerspricht. Dasselbe wird beim Mischen einer Lösung von schwefelsaurem Ceroxyd mit Am^2SO^4 erhalten. Beim Eindampfen scheidet sich ein gelbes, krystallinisch körniges, schwerlösliches **), und ein orangerotheres, gut krystallisiren-

*) Uebrigens lassen sich die Analysen, was den Schwefelsäuregehalt anbelangt, am Besten durch die Formel $\text{Ce}(\text{SO}^4)^2, 6 \text{H}^2\text{O}$ wiedergeben, welche 36,5 pC. SO^3 verlangt (gefunden 36,4).

**) Nach Rammelsberg $2(\text{CeSO}^4), \text{Ce}^3(\text{SO}^4)^3, 4(\text{Am}^2\text{SO}^4), 4 \text{H}^2\text{O}$

des Salz aus; letzteres hat nach Rammelsberg folgende Zusammensetzung (Ce = 92) :

Diese Zusammensetzung ist beim neuen Atomgewicht nicht blofs der Complicirtheit halber unwahrscheinlich, sondern ganz unmöglich, weil sie zu einem noch höheren Oxyde, $\text{Ce}^{10}\text{O}^{21}$, als die höchst mögliche Oxydationsstufe CeO^2 führt. Eben in Folge dieser Oxydformel spricht sich Rammelsberg gegen $\text{Ce} = 138$ aus. Doch wollen wir sehen, in wie weit er berechtigt ist, die Zusammensetzung seines Doppelsalzes durch die jedenfalls complicirte Formel, welche er giebt, auszudrücken.

Zuerst wollen wir die Formel des im besagten Salze enthaltenen Oxyds bestimmen; letzteres ist von Rammelsberg 1859 und 1873 untersucht worden. Erst sind im Mittel aus vier Analysen 21,84 CeO^2 und aus zwei Analysen 1,28 Sauerstoff erhalten worden; gegenwärtig hat Rammelsberg 36,34 $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3$ (resp. 21,91 CeO^2) gefunden. Im Mittel sind also

(Ce = 92). Die Mitteldifferenz zwischen den gefundenen und berechneten Werthen = $\pm 0,57$. Folgende Formel $3(\text{Am}^2\text{SO}^4)$, $2(\text{CeS}^2\text{O}^8)$, $3 \text{H}^2\text{O}$ (Ce = 138) drückt die Zusammensetzung dieses Salzes genauer aus; denn die Mitteldifferenz zwischen den berechneten und gefundenen Werthen beträgt $\pm 0,28$, und es stellt sich ein einfaches Verhältniß dieses Salzes zum orangerothten heraus. Beide unterscheiden sich von einander darin, daß in dem einen ein H^2O mehr ist, in dem anderen $\text{Ce}(\text{SO}^4)^3$, d. h. das orangerothe enthält im Verhältniß zum gelben Salze doppelt so viel Am^2SO^4 ; das gelbe ist schwerer löslich, weil es mehr $\text{Ce}(\text{SO}^4)^2$ enthält. Uebrigens könnten möglicherweise letzteres wie das orangerothe Doppelsalz und das schwefelsaure Ceroxyd nicht $3 \text{H}^2\text{O}$, sondern $4 \text{H}^2\text{O}$ enthalten. In Rammelsberg's Analysen wird der Wassergehalt als aus dem Rest berechnet angeführt (5,43 p.C.). Die Formel mit $4 \text{H}^2\text{O}$ verlangt 6,38 p.C., mit $3 \text{H}^2\text{O}$ 4,87 p.C. Wasser; folglich können blofs weitere Untersuchungen über diese Frage entscheiden.

21,85 CeO^2 gefunden, was 1,03 Sauerstoff beim Uebergang von 2 CeO^2 in Ce^2O^3 entspricht; da die gefundene Sauerstoffmenge 1,28 pC. betragen hat, so ist alles Cerium im Salze als CeO^2 enthalten. Die Differenz zwischen dem berechneten und gefundenen Werthe $1,28 - 1,03 = 0,25$ pC. liegt im Bereiche möglicher Versuchsfehler. In der That ist die Zahl 1,28 als Mittel zweier Beobachtungen erhalten worden (Pogg. Ann. **108**, 59); in anderen Fällen, wo eine grössere Anzahl Beobachtungen vorliegt, sind die Differenzen zwischen den extremen Werthen noch gröfser: 0,35 (S. 49, eilf Beobachtungen), 0,51 (S. 51, fünf Beobachtungen), 0,43 (S. 52, acht Beobachtungen), 0,52 (S. 56, acht Beobachtungen). Daraus folgt, dafs wir für das Oxyd keine andere Zusammensetzung anzunehmen berechtigt sind, als CeO^2 ; wenn aber das Salz nur CeO^2 enthält, so ist die Zusammensetzung eine sehr einfache:

Diese Formel *) entspricht vollkommen Rammelsberg's analytischen Daten, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Mittel aus Rammelsberg's Analysen	Ce = 92; berechnet nach Rammelsberg's Formel $\left. \begin{array}{l} \text{CeSO}^4 \\ 2 \text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \\ 9 \text{Am}^2\text{SO}^4 \end{array} \right\} 12 \text{H}^2\text{O}$	Differenz der berechneten und gefundenen Werthe	Ce = 138; berechnet nach Mendelejeff's Formel $\left. \begin{array}{l} \text{Ce}(\text{SO}^4)^2 \\ 3 \text{Am}^2\text{SO}^4 \end{array} \right\} 4 \text{H}^2\text{O}$	Differenz der berechneten und gefundenen Werthe
Am^2O	19,17	18,45	+ 0,72	19,55	— 0,38
SO^3	50,01	50,47	— 0,46	50,13	— 0,12
CeO^2	21,85	22,34	— 0,49	21,30	+ 0,55
H^2O	8,97 **)	8,52	+ 0,20	9,02 ***)	— 0,05
			Mit. = $\pm 0,47$		Mit. = $\pm 0,27$

*) Nicht die Formel mit $3 \text{H}^2\text{O}$, von welcher Rammelsberg spricht (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 86).

**) Aus der Differenz berechnet.

***) Im Exsiccator über Schwefelsäure entweichen 6,7 pC. Wasser, d. h. genau $3 \text{H}^2\text{O}$ von den vorhandenen $4 \text{H}^2\text{O}$.

Aus der angeführten Tabelle erhellt, daß meine Formel nicht bloß einfacher ist, sondern auch um das Doppelte genauer der Analyse, als die von Rammelsberg, entspricht. Man wird in dieser Ueberzeugung noch dadurch bestärkt, daß Ceroxydsalze im Allgemeinen von Wasser zersetzt werden, man daher in aus Wasser umkrystallisirtem Salze mehr CeO^2 erwarten darf, als der Rechnung entspricht, und nicht weniger, wie von Rammelsberg im Vergleich mit seiner Formel gefunden worden ist. Desgleichen ist eher ein geringer Verlust bei der Ammoniakbestimmung zu erwarten und kein Ueberschufs, welchen Rammelsberg nach seiner Formel zuläfst; um so mehr, als jede von den drei angeführten Analysen mehr Ammoniak ergeben hat, als Rammelsberg's Formel entspricht. Mit einem Worte, das erwähnte Doppelsalz, welches Rammelsberg als Hauptstütze zur Widerlegung meiner Ansichten dient, spricht eher zu Gunsten von CeO^3 als zu Gunsten eines hypothetischen Oxyds (Ce^2O^3 bei $\text{Ce} = 92$ oder Ce^4O^9 wenn $\text{Ce} = 138$), dessen Existenz bei der früheren Anschauungsweise, die Rammelsberg noch gegenwärtig zu seiner Formel geführt hat, vorausgesetzt wurde. Ich bin überzeugt, daß Rammelsberg meine Formel, zu welcher er selbst bei richtiger Vorstellung über das Ceratomgewicht gelangt wäre, annehmen wird *).

Außerdem ist kein Salz mit einem höheren Oxyde als CeO^2 bekannt; folglich muß das Oxyd Ce^2O^3 ($\text{Ce} = 92$), oder

*) Nimmt man für Ce das Atomgewicht 140 an, welches nach dem periodischen Gesetze besser als 138 ersterem entspricht (diese Annalen Suppl. 8, Tab. I und II, S. 187), so stimmt meine Formel noch mehr mit Rammelsberg's Analysen überein; die berechneten Werthe sind nämlich 19,50 Am^2O , 50,00 SO^3 , 21,50 CeO^2 und 9,00 H^2O , was einen Mittelfehler von $\pm 0,18$ pC. giebt. Ich setze voraus, daß die Fähigkeit dieses Salzes, gut zu krystallisiren, ein geeignetes Mittel bieten wird, um reines Cerium darzustellen und dessen Atomgewicht zu bestimmen.

Ce^4O^9 ($\text{Ce} = 138$), welches früher von Berzelius, Herrmann u. A. und gegenwärtig noch von Rammelsberg angenommen worden ist, als fictives, nicht existirendes betrachtet werden. Somit gehören alle bekannten Cersalze zu folgenden drei Classen :

I. *Oxydulsalze*, Ce^2X^6 oder CeX^3 ; sie sind farblos, wenn keine anderen gefärbten Oxyde zugegen sind; wirken nicht oxydirend, wenn sie keine Beimengung oxydirender Agentien enthalten; entsprechen dem Oxydul Ce^2O^3 (früher CeO). Viele einfache ($\text{Ce}^2[\text{SO}^4]^3 + 4$ bis $9 \text{H}^2\text{O}$; $\text{Ce}^2[\text{NO}^3]^6, 12 \text{H}^2\text{O}$), sowie Doppelsalze ($\text{Ce}^2\text{R}^3[\text{NO}^3]^{12}, 24 \text{H}^2\text{O}^*$), wo $\text{R} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Mn}$; $\text{CeK}[\text{SO}^4]^2\text{H}^2\text{O}^{**}$), $\text{CeK}^3[\text{SO}^4]^3^{***}$) und andere) sind gut studirt und deren Zusammensetzung unzweifelhaft.

II. *Oxyduloxysalze*, Ce^2X^6 , Ce^2X^8 , d. h. Ce^2X^7 und vielleicht noch Ce^3X^8 ; andere Formen sind nicht mit Sicherheit bekannt. Diese Salze bilden den Uebergang von der ersten zur dritten Classe und entstehen aus letzteren Salzen unter Sauerstoffentwicklung. Hierher gehört das oben erwähnte Salz $\text{Ce}^4(\text{SO}^4)^7, 24 \text{H}^2\text{O}$.

III. *Oxydsalze*, Ce^2X^8 oder CeX^4 , entsprechen dem Oxyde CeO^2 (früher Ce^3O^4), sind gelb oder orangeroth gefärbt, unbeständig, gehen unter Zersetzung in Salze der zweiten Classe über; wirken oxydirend, wobei Salze der ersten Classe entstehen; werden oft von Wasser unter Bildung basischer Salze $\text{Ce}^2\text{O}^3\text{X}^2$ und anderer, da CeO^2 eine

*) Zu diesem Typus gehören ausgezeichnet krystallisirende Salze, welche in der Krystallisationsfähigkeit den Alaunen gleichkommen.

**) Die Zusammensetzung dieses Salzes gleich Alaun ohne Wasser; das entsprechende Tl- und Na-Salz enthält eben so viel Wasser, das Ammoniumsalz 3 bis 4 aq.

***) Dieses Salz entspricht dem vorhergehenden, in welchem 1 aq durch K^2SO^4 ersetzt ist, wie in dem Salze $\text{ZnSO}^4, 7 \text{H}^2\text{O}$ ein H^2O durch K^2SO^4 vertreten sein kann.

schwache Basis ist, zersetzt. Viele Salze sind unzweifelhaft : das gelbe Salz von Herrmann und Rammelsberg $\text{Ce}(\text{SO}^4)^2, 4\text{H}_2\text{O}$, das gelbe Ammoniumdoppelsalz $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^4, 3\text{Am}^2\text{SO}^4, n\text{aq.}$, das oben erwähnte leichter lösliche orange-rothe Salz und andere.

Somit könnte die Frage über die complicirte Zusammensetzung der Cersalze, welche von früheren Forschern und mit ihnen von Rammelsberg angenommen wird, als gelöst betrachtet werden. Zu den oben erwähnten Typen gehören alle von Rammelsberg u. A. studirten Cerverbindungen.

Nachdem Rammelsberg im größten Theil seiner Abhandlung Betrachtungen über die Zusammensetzung der erwähnten Salze mitgetheilt hat, macht er am Ende derselben noch Bemerkungen zweifacher Art gegen das von mir abgeänderte Atomgewicht des Ceriums. Erstens soll gezeigt werden, dafs der von mir dem Cerium angewiesene Platz (in der achten Reihe, Gruppe IV des periodischen Systems) nicht dessen Analogieen entspricht. Diese Bemerkungen lassen voraussetzen, dafs Rammelsberg im Allgemeinen mit dem System nach dem periodischen Gesetze einverstanden ist, was ich für viel wichtiger, als die einzelnen Details halte, und dafs nach Widerlegung meiner Ansicht dem Cerium im System ein mehr entsprechender Platz angewiesen werden würde; doch läfst Rammelsberg letzteren Punkt unbeantwortet und mit dem alten Atomgewicht findet Cerium im System keinen Platz (diese Annalen Suppl. 8). Folglich müssen alle folgenden Erwiderungen Rammelsberg's von vorn herein als unsicher erscheinen, was sich denn auch bei genauer Betrachtung derselben herausstellt. Rammelsberg bemerkt, dafs das Ceriumoxyd CeO^2 *), obgleich in eine Gruppe mit $\text{TiO}^2, \text{ZrO}^2$ gestellt, sich von denselben in so fern unter-

*) Vgl. diese Annalen Suppl. 8, 189.

scheidet, als es freies Chlor aus Chlorwasserstoff entwickelt. Es läßt sich darauf erwidern, daß auch in der Gruppe Al^2O^3 , In^2O^3 , Tl^2O^3 , oder SiO^2 , SnO^2 , PbO^2 bloß je ein Glied als Hyperoxyd reagirt. Bekannterweise wirkt H^2TeO^4 oxydirend auf Chlorwasserstoff ein; sollte denn darauf hin die Analogie zwischen H^2SO^4 und H^2TeO^4 verneint werden? Eine Hauptstütze von der Richtigkeit meiner Meinung sehe ich in der folgerechten Aenderung der Eigenschaften in der Reihe:

TiO^2 , ZrO^2 , CeO^2 , LaO^2 , ThO^2 (IV. Gruppe, paare Reihen).

Die zwei ersten Bioxyde sind Säuren, die zwei letzteren Basen, in der Mitte steht CeO^2 . Welche sind aber die Eigenschaften eines zwischen schwachen Säuren einerseits und schwachen Basen andererseits stehenden Oxyds? Jedermann wird antworten: die eines Hyperoxyds, Zersetzung von Chlorwasserstoff unter Chlorentwicklung. TiO^2 , ZrO^2 sind als saure Oxyde auf Chlorwasserstoff ohne Einwirkung, während LaO^2 und ThO^2 Salze der einzigen Oxydationsstufe liefern. Folglich muß CeO^2 Chlor aus Chlorwasserstoff entwickeln, weil es eine wenig energische Base von großem Sauerstoffgehalt ist, und derselben eine niedere, beständigere Oxydationsstufe mit deutlicher basischen Eigenschaften entspricht. Dieses wird noch deutlicher, wenn wir annehmen, daß CeCl^4 sich bilde, daß letztere Verbindung aber noch unbeständiger sei, als CuCl^2 , TiCl^3 , PtCl^4 , dabei aber wie diese eine beständige, niedere Verbindung CeCl^3 , welche dem Oxydul entspricht, gebe; dem ähnlich entwickeln Mn^2O^3 und MnO^2 Chlor aus Salzsäure, wobei Oxydulsalz entsteht *). Außerdem weist Rammelsberg darauf hin, daß LaCl^4 nicht flüchtig sei, im Widerspruch mit den übrigen RCl^4 ; dagegen genügt, daran

*) Es läßt sich ein beständigeres CeF^4 voraussetzen, wie MnF^4 ; dasselbe wird wahrscheinlich ähnliche Doppelsalze wie Zr, Th liefern.

zu erinnern, daß SiF^4 gasförmig ist, während die übrigen bekannten RF^4 , z. B. ZrF^4 , nicht flüchtig sind. Was die Bemerkung, daß LaO^3 , Ce^2O^3 Salmiak zersetzen, was die übrigen Oxyde R^2O^3 , RO^2 nicht thun, anbelangt, so verweise ich zur Antwort auf die Geschichte des Berylliums und auf S. 172 dieser Annalen Suppl. 8.

Die Bemerkungen zweiter Art betreffen den Isomorphismus der Ceritmetalle. Rammelsberg bringt wieder die Frage über den Isomorphismus des Didymoxyds mit Cadmiumoxyd und des Ceroxyds mit Magneteisenstein (Di^2O^3 , CdO ; CeO^2 , Fe^3O^4) in Anregung und verneint daraufhin die Möglichkeit, dem Didymoxyd die Formel Di^2O^3 , sowie dem Ceroxyd CeO^2 zu geben, oder fordert entgegengesetzten Falls für Zinnober die Formel Hg^2S^3 . Dagegen genügt, an von Vielen und auch von Rammelsberg beobachtete Thatsachen zu erinnern. Noch vor einem Jahre hat er selbst (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 18) den Isomorphismus von FeNb^2O^6 , FeWO^4 , Ta^2O^5 , WO^3 , TiO^3 hervorgehoben und es ist zu verwundern, daß er nicht damals abgeänderte Atomgewichte für die angeführten Elemente, sowie für deren Analoge verlangt hat. Ueber den Isomorphismus verschieden constituirter Verbindungen sind schon früher von Laurent, Dana, Marignac Beispiele gegeben. Ich will nur an den Isomorphismus von ZnO und Al^2O^3 , CaCO^3 , KNO^3 und K^2ZrF^6 (Marignac, Ann. chim. phys. [3] 60), oder von R^2ZrF^6 , R^2NbOF^5 und $\text{R}^2\text{WO}^2\text{F}^4$ erinnern. Die bis jetzt bekannten Thatsachen zeigen schon, daß Isomorphismus entweder bei vollkommen gleichartiger Zusammensetzung auftritt, oder bei gleicher Atomenanzahl und ähnlicher chemischer Form sowie übereinstimmenden Eigenschaften der in den Verbindungen enthaltenen Elemente, oder bei einiger entfernter Aehnlichkeit oder Aequivalenz, jedoch beständig bei aus analogen Elementen bestehenden Verbindungen. Giebt man dem Ceroxyd die Formel Ce^2O^4 , so stellt sich einige

Aehnlichkeit mit dem Magneteisenstein heraus *). Dieselbe reguläre Krystallform besitzten auch Cu^2O , MgO , NiO ; dennoch liegt kein Grund vor, letzteren Oxyden die Formel des Magneteisensteins zu geben. Vergleicht man die Formeln $\text{Di}^2(\text{SO}^4)^3$, $8\text{H}^2\text{O}$, $\text{Cd}^3(\text{SO}^4)^3$, $8\text{H}^2\text{O}$, so sehen wir dieselbe Aehnlichkeit, wie zwischen Ce^2O^4 und Fe^3O^4 . Im rhomboëdrischen System ist bei Al^2O^3 die Endfläche zur Pyramide unter einem Winkel von $118^\circ, 49'$ geneigt, bei ZnO unter $118^\circ, 7'$; trotzdem hat noch Niemand an den Formeln dieser Oxyde gezweifelt. Wer aber wird behaupten, daß das Ceroxyd in der That das Moleculargewicht CeO^2 und nicht Ce^2O^{2n} besitze? In den isomorphen Salzen CaCO^3 und K^2ZrF^6 sind $\text{Ca}-\text{K}^2$ und O^3-F^6 einander äquivalent; weshalb sollte denn zwischen den äquivalenten Mengen Di^2-Cd^3 , welche H^6 entsprechen, nicht Isomorphismus herrschen können? Ce^2 in CeO^2 ist Fe^3 in Fe^3O^4 auch äquivalent. Außerdem ist die reguläre Krystallform am Ceriumoxyd nicht genügend genau nachgewiesen (Nordenskiöld), die Zusammensetzung des schwefelsauren Didymoxyds aber hat bis auf Marignac's letzte Untersuchung (Archiv de Sc. phys. et nat. 1873, Mars) zu Zweifeln Anlaß gegeben (siehe Zschiesche, Journal für pract. Chemie **107**, 77). Gegenwärtig ist gezeigt, daß die Cer- und Didymsalze mit $\frac{8}{3}$ aq. nicht isomorph sind, dagegen aber die Cer- und Lanthansalze mit 3 aq. Weiter behauptet Rammelsberg, „die Isomorphie der drei Ceritmetalle sei außer Frage“. Dem war bis auf die oben erwähnte Untersuchung von Marignac nicht so; im Gegentheil war diese Isomorphie noch kein Mal genügend bewiesen worden. Es gab früher wohl einen Grund, dieselbe anzunehmen; aber gegenwärtig hat letzterer seine Bedeutung verloren. Es war

*) Dieses Verhältniß entspricht dem Verhältniß von TiO^2 zu WO^3 , oder Ti^3O^6 zu W^2O^6 , oder des Wolframs zum Columbit.

nämlich beobachtet worden (Bunsen, Holtzmann, Rammelsberg), daß die salpetersauren Doppelsalze der Ceritmetalle mit Mg und anderen durch Krystallisierenlassen nicht getrennt werden können. Zugleich wurde angenommen, daß in denselben Ceroxyd und Oxydul enthalten sei. Nun fragt sich, mit welchen von beiden Oxyden Didym und Lanthanoxyd isomorph seien? Zschiesche hat nachgewiesen, daß die erwähnten Doppelsalze Oxydulsalze (v. Lang) mit einer *Beimengung* von Oxydsalzen seien. Gegenwärtig spricht sich Rammelsberg (a. a. O.) auch dahin aus; man könnte weiter voraussetzen, daß in den Salzen auch *Beimengungen* von Di und La enthalten seien. Ich kann denken, daß Didym- und Lanthanoxyd zum wenigsten einander nicht vollkommen isomorph seien, weil ich durch Umkrystallisieren des salpetersauren Lanthanammondoppelsalzes Lanthan von Didym habe trennen können; das Didym bleibt in den Mutterlaugen. Dasselbe findet statt, wenn man nach Mosander La und Di als schwefelsaure Salze trennt. Wenn sich dabei in einem bestimmten Momente Salze, welche Di und La gleichzeitig enthalten, bilden, so haben wir oben schon eine analoge Erscheinung angeführt, nämlich gemischte Ceroxydul-Ceroxydsalze. Ich nehme an, daß Didymoxyd (oder Lanthanoxyd) Ce_2O_3 analog zusammengesetzt sei, dagegen Lanthanoxyd (oder Didymoxyd) CeO_2 entspreche. Wenn man daher gemischte Ceroxydulceroxydsalze zuläßt, muß man auch gemischte Salze von Didym- und Lanthanoxyd für möglich halten *). Die letzten oben er-

*) Bezüglich der Frage über Isomorphismus dürfen bei unseren gegenwärtigen Kenntnissen die gewichtigen und geistreichen Betrachtungen Laurent's (*Méthodes de Chimie*) nicht unbemerkt bleiben. Marignac's Untersuchungen über die Fluordoppelsalze, sowie Wyrubow's über die Ferridcyanalze geben die Richtung, in welcher derartige Fragen weiter auszuarbeiten sind, an. Solche Arbeiten sind im Interesse der Molecularmechanik fester chemischer Verbindungen sehr zu wünschen.

wähnten Untersuchungen Marignac's, welche nach Ram-
melsberg's Abhandlung erschienen sind, geben Grund zu
behaupten, dafs Ceroxydul mit Lanthan- und Didymoxyd in der
That isomorph seien, d. h. dafs die entsprechenden Salze der-
selben, besonders die complicirten Doppelverbindungen von
äquivalenter Zusammensetzung sind und in übereinstimmenden
Krystallformen oft auftreten, wenn auch in den einfacheren
Salzen nicht immer Isomorphismus stattfindet. Leider hat
Marignac nicht versucht, gemischte Krystalle zu erhalten,
welche die einzig sichere Garantie von vollständigem Isomor-
phismus bieten. Der Umstand, dafs die entsprechenden Salze
gleiche Mengen Krystallwasser und anderer Salze (PtCl_4 ,
 NH_4NO_3) binden, beweist noch nicht völligen Isomorphismus;
denn in dieser Beziehung können Salze sehr verschieden zu-
sammengesetzter Oxyde einander gleichen. So enthalten z. B.
die Nitate $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, ebenso wie $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$,
 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ äquivalente Mengen Wasser,
nämlich 3 H_2O auf je ein NO_3 . Gegenwärtig ist es unbekannt,
ob dabei die Krystallform erhalten bleibt oder nicht; einiger
Grund ist vorhanden, anzunehmen, dafs Isomorphismus statt-
finden kann bei verschiedener Zusammensetzung der Oxyde
und gleichem Krystallwassergehalt, da, wie oben gezeigt wor-
den ist, verschieden zusammengesetzte, aber einander äqui-
valente Mengen oft isomorph sind.

Der Isomorphismus muß voraussetzlich nicht nur durch
äquivalente Zusammensetzung, sondern auch durch den chemi-
schen Charakter der enthaltenen Oxyde bedingt sein. So
können entsprechende Salze von ZnO und Al_2O_3 einander
isomorph sein, weil letztere Oxyde obgleich von ungleicher
Zusammensetzung ähnliches chemisches Verhalten in ihren
Reactionen zeigen. Dasselbe Verhältniß tritt bei Ceroxydul,
Didym- und Lanthanoxyd auf; deshalb ist auch bei letzteren
trotz ungleicher Zusammensetzung der Oxyde Isomorphismus

denkbar. Außerdem werden in den erwähnten Untersuchungen Marignac's neue Thatsachen bezüglich der Zusammensetzung von Doppelsalzen mitgetheilt, welche zeigen, daß die Ceritmetalle Verbindungen anderer Art, als die übrigen bekannten Oxyde RO liefern; so enthalten z. B. die Platindoppelsalze $3PtCl^4$ auf $4RCl$ 36 aq. und nicht $PtCl^4RCl^2$ 6 bis 8 aq. Diese Thatsachen werden erst dann im rechten Lichte aufgefaßt werden können, wenn die Zusammensetzung der Platindoppelsalze solcher Oxyde, wie Al^2O^3 , Fe^2O^3 , ZrO^2 und dergleichen mehr bekannt sein wird. Um in den Ceritoxiden eine besondere, selbstständige Classe deutlicher, anders als RO zusammengesetzter Basen zu erblicken, genügt es, daran zu erinnern, daß alle drei Ceritmetalle mit Alkalinitraten leicht Doppelsalze geben, wozu, wie ich bei unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführten Versuchen mich zu überzeugen Gelegenheit gehabt habe, weder MgO , noch Al^2O^3 , CoO , ZnO *) befähigt sind. Bis jetzt sind bloß schwach-basische Oxyde von den Formen R^2O^3 und RO^2 gut bekannt; giebt man aber den Ceritmetallen in Uebereinstimmung mit dem periodischen Gesetze die von mir vorgeschlagenen Atomgewichte, so stehen für erstere bei den angeführten Oxydformeln deutliche Basen zu erwarten. Von besonderem Interesse wäre in dieser Beziehung ein vergleichendes Studium von ThO^2 und von den Oxyden In^2O^3 , Tl^2O^3 als einzige bekannte, deutlich-basische, höhere Oxyde, deren Isomorphismus nicht studirt worden ist.

Ich muß zugleich bemerken, daß das periodische System, indem es dem Cerium einen bestimmten Platz anweist, in Bezug auf Lanthan und Didym zu einigen Zweifeln Anlaß giebt. Mit anderen Worten, es stellt die Zusammensetzung der Oxyde Ce^2O^3 , CeO^2 aufser Zweifel und macht den Umstand sehr wahrscheinlich, daß La- und Di-Oxyd wie Ce^2O^3 und CeO^2

*) Bloß TiO^2 und UO^3 hat mir ein solches Doppelsalz gegeben.

zusammengesetzt seien; doch läßt sich nicht mit Gewißheit behaupten, welches Oxyd Ce^2O^3 entspreche und welches CeO^2 analog zusammengesetzt sei, weil die Bestimmungen der Äquivalentgewichte von Di und La zu Zweifeln führen, welche bloß durch weitere Untersuchungen zu beseitigen sind.

Auf Grund aller dargelegten Betrachtungen muß ich Rammelsberg's Erwiderungen ihre Bedeutung absprechen; ich glaube, daß die von Ihm gelieferten Thatsachen eher zu Gunsten einer Aenderung in dem Atomgewicht von Cerium sprechen, als letztere widerlegen. Somit komme ich zu nachstehenden Schlussfolgerungen:

1) Die periodische Gesetzmäßigkeit führt zu Aenderungen in den Atomgewichten von Ce, Di, La, so daß die Sauerstoffverbindungen dieser Metalle folgende Zusammensetzung haben: Ce^2O^3 , CeO^2 , Di^2O^3 (?), LaO^2 (?).

2) Die von Rammelsberg ausgeführten Analysen lassen sich bei Annahme der neuen Ceroxydformel CeO^2 durch genauere Formeln, als nach der alten Vorstellung wieder geben.

3) Die nach der alten Vorstellung möglichen Ceroxyde, welche mehr Sauerstoff, als CeO^2 enthalten, existiren nicht, z. B. Ce^2O^3 ($\text{Ce} = 92$), welche Ce^4O^9 entspricht, wenn $\text{Ce} = 138$.

4) Die neuen Atomgewichte, $\text{Ce} = 140$ (138 ?), $\text{Di} = 138$? und $\text{La} = 180$? entsprechen den Analogieen dieser Metalle und bieten die Möglichkeit, die oxydirenden Eigenschaften von CeO^2 zu erklären.

5) Da Fälle von Isomorphismus an ähnlichen aus einer ungleichen Anzahl Atomen bestehenden Körpern (z. B. ZnO und Al^2O^3 , CaCO^3 und K^2ZrF^6 , FeNb^2O^6 und FeWO^4 , NH^4X und KX) bekannt sind, so widerspricht der Isomorphismus von Ce^2O^4 und Fe^3O^4 , oder $\text{Di}^2(\text{SO}^4)^3$, $8\text{H}^2\text{O}$ und $\text{Cd}^3(\text{SO}^4)^3$, $8\text{H}^2\text{O}$ nicht den von mir angenommenen Atomgewichten der Ceritmetalle.

6) Da die Zusammensetzung der Doppelsalze der Ceritmetalle Eigenthümlichkeiten zeigt und keine gemischten Salze derselben untereinander und mit RO-Salzen beobachtet worden sind, so ist deren Isomorphismus mit RO zweifelhaft.

7) Da weder die von mir bestimmte Wärmecapacität des Ceriums, noch die atomanalogen Verhältnisse der Ceroxyde, noch die Zusammensetzung der Cersalze mit dem neuen Atomgewicht von Cerium in Widerspruch stehen; da mit dem neuen Atomgewicht alle dieses Metall betreffenden Thatsachen genauer, einfacher und ohne Annahme einer besonderen hypothetischen Oxydationsform aufgefasst werden können; da schliesslich das neue Atomgewicht von Cerium durch das von mir bemerkte periodische Gesetz, an dessen Genauigkeit kein Grund zu zweifeln vorliegt, hervorgerufen ist: so behaupte ich, dass Rammelsberg keinen Grund gehabt hat, die von mir vorgeschlagenen Aenderungen an den Atomgewichten der Ceritmetalle für nicht annehmbar zu erklären. Man kann gegenwärtig mit vollem Rechte behaupten, dass das alte Atomgewicht des Ceriums durch das neue, von dem periodischen Gesetze vorausgesehene ersetzt werden muss. Ausserdem behaupte ich, dass man gegenwärtig keine Betrachtungen über Elemente anstellen darf und kann, ohne das periodische Gesetz zu beachten, eben so wie man bei Erörterungen über zusammengesetzte Körper die Gesetze vom Molecul, von den Substitutionen und von den Grenzen nicht umgehen kann. Diese Grundthesis hat mich denn auch bewogen, Rammelsberg's Erwiderungen einer eingehenderen Analyse zu unterwerfen.

St. Petersburg, März 1873.