Über die Trennung des Cers von Lanthan und Didym und seine quantitative Bestimmung in Gemischen mit letzteren.

Von
P. MENGEL.

I. Die verschiedenen Trennungsverfahren.

Mit Ausnahme der DEBRAY'schen partiellen Nitratzersetzung beruhen alle bisherigen Methoden der Abscheidung des Cers von den andern Erden der Cergruppe auf der Überführung desselben in das höhere Oxyd CeO_2 und dessen Abscheidung entweder als schwerlösliches basisches Salz oder als Doppelsalz. Ausgehend vom Naturprodukt gelangt man, nach Abscheidung der anderen Elemente und nötigenfalls der Gadoliniterden, gewöhnlich zu den Oxalaten der Erden der Cergruppe, die durch starkes Glühen in die Oxyde übergeführt werden. Nach Ansicht der älteren Chemiker enthält nun das Oxydgemisch außer den Sesquioxyden des Lanthans und Didyms (Neodyms und Praseodyms) das Cer sowohl als Dioxyd als auch als Sesquioxyd, was auch SCHOTTLAENDER,¹ der die AUER VON WELSBACH'sche Trennungsmethode einem näheren Studium unterworfen hat, noch annimmt. Dafs das reine Ceroxalat beim Glühen vollständig in reines Cerdioxyd übergeht, ist eine bekannte Thatsache, dafs dieses aber auch beim Glühen eines Gemisches der Oxalate stattfindet, wurde durch zu diesem Zweck angestellte Versuche erst unzweifelhaft nachgewiesen. Gemische von cerfreien Lanthan- und Didymsalzlösungen mit reinem Cersalz, deren Gehalte vorher bestimmt waren, wurden mit Oxalsäure gefällt und das Oxalat stark geglüht. Das Gewicht des resultierenden Oxydgemisches entsprach genau der Summe der Gewichte der Lanthan- und Didymsesquioxyde plus dem des Cerdioxyds, welches beim Glühen aus dem Sesquioxyd

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. [1] 25, 378.

des angewandten Salzes entstanden war. Die Menge des Dioxyds wurde auch direkt nach der weiter beschriebenen Methode bestimmt und aus ebenfalls später auseinanderzusetzenden Gründen etwas zu groß gefunden.

0.2152 g eines Gemisches von La_2O_3 und Di_2O_3 wurden in Form einer Sulfatlösung mit 0.1560 g Ce_2O_3 (ebenfalls als Sulfat), entsprechend 0.1635 g CeO_2 , gemischt, mit Oxalsäure gefüllt, geglüht und 0.3785 g Oxyd statt 0.3787 g ($=0.2152+0.1635$) gefunden. Die Analyse ergab darin 0.1762 g CeO_2 statt 0.1635 g.

Dieses Verhalten des Ceroxalats, auch in Gemischen mit den andern Erden beim Glühen vollständig in das Dioxyd überzugehen, ist bei der leichten Oxydierbarkeit des Sesquioxyds vollkommen begreiflich. Wie W. MUTHMANN² vor kurzem nachgewiesen, ist es überhaupt unmöglich, aus reinem Cerokarbonat oder Oxalat durch Glühen — sogar im Wasserstoffstrome — das Sesquioxyd zu erhalten; regelmäßig resultierte Cerdioxyd, welches durch Wasserstoff nicht reduziert wird.

Zur Bestimmung des Gehaltes der angewandten Cerlösungen an Oxyd wurde sowohl mit Oxalsäure als auch mit Ammoniak und mit Natriumsuperoxyd gefällt, wobei die Resultate mit Ammoniak stets um ca. 1.5 % geringer ausfielen als mit Oxalsäure und Natriumsuperoxyd, welche letztere sehr gut übereinstimmten. Dieses kann nur dadurch erklärt werden, daß die Oxydhydrate dieser Erden in Ammoniak etwas löslich sind, oder es kann daran liegen, daß der Ammoniakniederschlag beim Trocknen die Gestalt von kompakten Körnchen annimmt, welche beim Glühen sich nicht im Innern vollständig oxydieren können; letzteres ist jedoch nach dem oben Gesagten unwahrscheinlicher.

Das bisher Gesagte ist wichtig für die verschiedenen Abscheidungsverfahren des Cers. Nach den meisten Methoden werden die durch Glühen der Oxalate erhaltenen Oxyde zunächst in starker Salpetersäure gelöst. Bis auf SCHOTTLAENDER war es allen früheren Chemikern entgangen, daß hierbei eine starke Sauerstoffentwicklung stattfindet, wobei das Cerdioxyd teilweise zu Sesquioxyd reduziert wird. Bei der in größerer Menge freiwerdenden Kohlensäure, welche die geglühten Oxyde aus der Luft aufgenommen hatten, war der Sauerstoff übersehen worden. Hierin liegt auch der Grund der oben erwähnten irrigen Annahme, daß das Cerxalat beim Glühen nicht

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. (1898) 31, 1829.

vollständig in das Dioxyd übergehe; eine nachfolgende Oxydation der salpetersauren Lösung mit verschiedenen Oxydationsmitteln ist bei den verschiedenen Methoden erforderlich, nicht weil das Cer in dem Oxydgemisch zum Teil als Sesquioxyd vorhanden war, sondern weil das Dioxyd beim Lösen in starker Salpetersäure teilweise reduziert wird. Die Sauerstoffentwicklung durch Salpetersäure, sowie die Chlorentwicklung durch Salzsäure beweisen, daß das Cerdioxyd zur Gruppe der Polyoxyde vom Typus des PbO_2 , MnO_2 u. s. w. gehört, jedoch als solches leichter Salze zu bilden im stande ist als letztere. Ebenso wie jene kann es aus der niedrigeren Oxydationsstufe durch verschiedene Oxydationsmittel, wie Cl , PbO_2 , KMnO_4 , Na_2O_2 , H_2O_2 u. dergl. dargestellt werden. Einen andern Charakter zeigt dagegen das später zu erwähnende Praseodymsuperoxyd, welches sich nicht mit Hilfe von Chlor aus dem Sesquioxyd darstellen läßt, und, wie PICCINI¹ richtig hervorhebt, zur Gruppe der eigentlichen Superoxyde vom Typus des H_2O_2 , BaO_2 u. s. w. gehört.

Um aus dem von MERCK erhaltenen, sehr starke Didymabsorptionsstreifen zeigenden „cerium nitric.“ reines Ceroxyd darzustellen, wurde zunächst das von BÜHRIG² empfohlene kombinierte HOLZMANN-GIBBS'sche Verfahren angewandt, welches in der Abscheidung des Cers als basisches Sulfat und Oxydation des letzteren mit Pb_3O_4 besteht. Als Übelstände dieses Verfahrens erwiesen sich: 1. die große Löslichkeit des Sulfats in dem Waschwasser und die schwere Auswaschbarkeit des dichten Niederschlages — ein Nachtheil der HOLZMANN'schen Methode, 2. die große Löslichkeit des entstehenden Bleisulfats in der starken Salpetersäure — ein Nachteil des GIBBS'schen Verfahrens. Diese Übelstände drücken die Ausbeute an dem übrigens sehr reinen Ceroxyd sehr herab. Es werden aus dem Oxydgemisch, welches annähernd 45 % Cerdioxyd enthält, nur 50 % der theoretischen Menge an reinem Oxyd gewonnen.

Hierauf wurde eine weitere Menge des genannten Präparates von MERCK nach der AUER VON WELSBACH'schen Methode,³ die, wie erwähnt, von SCHOTTLAENDER genauer studiert worden ist, in Bearbeitung genommen. Diese Methode beruht bekanntlich auf der

¹ *Z. anorg. Chem.* 12, 169.

² *Journ. pr. Chem.* [2] 12, 209.

³ *Monatsh. Chem.* 5, 508.

Abscheidung des Cers als Ceriammoniumnitrat. Die Oxyde wurden in starker Salpetersäure gelöst, wobei eine reichliche Sauerstoffentwicklung stattfand. Die Abscheidung als Ceriammoniumnitrat ist sehr einfach und gelingt am besten, wenn man die stark salpetersaure Lösung soweit eindampft, daß die anfangs dunkelrote Lösung hellgelb wird, während dessen das gewünschte rote Salz in reichlicher Menge sich abscheidet. Diese Methode hat jedoch auch ihre Mängel, nämlich: 1. die schon erwähnte Reduktion beim Lösen des Oxydgemisches in konz. Salpetersäure, wodurch die Ausbeute vermindert wird, und 2. die Unlöslichkeit der Oxyde in Salpetersäure, wenn das Gemisch derselben mehr als ca. 45 % Cerdioxyd enthält. In letzterem Falle müssen die Oxyde mit konz. Schwefelsäure abgeraucht, das Sulfat in Wasser gelöst, mit einer Lösung von Lanthan- oder Didymsalz versetzt, wodurch der Prozentgehalt an Ceroxyd herabgedrückt wird, und schließlicly von neuem bearbeitet werden, was natürlich umständlich und zeitraubend ist.

Vor längerer Zeit hat CLEVE als die beste Methode für die Reindarstellung des Cers die MOSANDER'sche¹ bezeichnet. Nach dieser Methode werden die durch überschüssige Kalilauge gefällten Oxydhydrate mit Chlor behandelt, wobei das Cersesquioxydhydrat in das Dioxydhydrat — seinem Charakter als Polyoxyd entsprechend — übergeführt wird, während die Oxyde des Lanthans, Praseodyms und Neodyms sich in der bei der Reaktion entstehenden Salzsäure lösen. Um nach dieser Methode allein reines Cersalz zu erhalten ist, ein mehrmaliges Wiederholen des Verfahrens erforderlich, da das Cerdioxydhydrat hartnäckig Lanthan und Didym zurückhält. Daher hat O. N. WITT² die MOSANDER'sche Methode mit der AUER'schen kombiniert, indem er das Cerdioxydhydrat von den letzten Spuren des Lanthans und Didyms durch Auflösen desselben in starker Salpetersäure und Abscheidung als Ammoniumdoppelsalz befreit. In der That liefert diese Methode sehr gute Resultate. Sie eignet sich auch sehr gut für den Fall, wenn man cerfreies Didym- und Lanthansalz erhalten will. Schon nach einmaligem Behandeln mit Chlor erhält man ein Gemisch dieser Salze in Lösung, welches keine Spur Cer enthält. Einen Vorzug vor der AUER'schen, für letzteren Zweck angegebenen Methode besitzt dieses Verfahren auch insofern, als schon beim erstmaligen Behandeln

¹ *Journ. pr. Chem.* **30**, 267.

² *Chem. Ind.* (1896) **19**.

fast die ganze Menge der genannten Oxyde erhalten wird, und nur geringe Mengen derselben in den Cerniederschlag mitgehen, was bei dem AUER'schen Verfahren erst nach mehrmaligem Wiederholen der Operation erreichbar ist. Der einzige Übelstand bei dieser Methode ist das lästige Arbeiten mit Chlor, zumal ein befriedigendes Resultat nur nach mindestens 15stündiger Einwirkung des Chlors erreicht wird.

Als ein sehr geeignetes Oxydationsmittel für die Überführung des Cers in die höhere Oxydationsstufe erwies sich das Natrium-superoxyd. Man kann hierbei von jedem beliebigen Oxydulsalz des Cers ausgehen. Die Lösung desselben fällt man bei Zimmer-temperatur, indem man langsam und unter stetem Umrühren eine Lösung von Natriumsuperoxyd in Eiswasser zugiebt. Der rotbraune, fast eisenoxydfarbene Niederschlag wird mit heissem Wasser durch Dekantation ausgewaschen und mit der Saugpumpe abgesogen. Das Trocknen desselben geschieht bei 120—130°, wobei die rotbraune Farbe in Hellbraun bis Gelb übergeht. Der getrocknete Niederschlag wird alsdann in kleinen Portionen in starke Salpetersäure gegeben, worin er sich unter Erwärmung löst. Hierbei entwickelt sich ziemlich stark Kohlensäure, welche das Oxydhydrat aus der Luft aufgenommen hatte. Eine Reduktion unter Sauerstoff-entwicklung, wie beim AUER'schen Verfahren, konnte hierbei nicht nachgewiesen werden. Es mag dies damit zusammenhängen, daß das Cerdioxydhydrat sich leichter und unter geringerer Wärmeentwicklung in Salpetersäure löst als das wasserfreie Dioxyd und bei dieser niedrigeren Temperatur seinen Sauerstoff nicht abgibt. Die Abscheidung des Cers geschieht hierauf als Ammoniumdoppelsalz in bekannter Weise. Der Vorteil dieses Verfahrens vor dem AUER VON WELSBACH'schen besteht darin, daß es bei jedem beliebigen Prozentgehalt an Ceroxyd ausführbar ist und vor dem MOSANDER'schen darin, daß das Natriumsuperoxyd ein viel bequemerer und rascher zum Ziele führendes Oxydationsmittel ist als das Chlor.

Im folgenden werden die quantitativen Resultate über die Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf die Oxyde der Cergruppe mitgeteilt.

II. Quantitative Versuche.

CLEVE¹ hat durch Fällung mit Ammoniak und Wasserstoff-superoxyd höhere Oxyde der seltenen Erden von bestimmter Zu-

¹ *Bull. Soc. Chim. Paris* [2] 43, 53.

sammensetzung erhalten. Seine Resultate konnten bei Anwendung von Natriumsuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur nicht bestätigt werden. Es wurden zwar Oxydhydrate von höherem Sauerstoffgehalt, als dem Sesquioxyd entspricht, erhalten, die Menge des Sauerstoffs war aber eine bedeutend geringere als die den CLEVE'schen Superoxyden entsprechende und schwankte mit den Versuchsbedingungen, besonders mit der Temperatur. Zu demselben Ergebnis kommt auch KNORRE¹ bei Anwendung von Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd.

Zunächst wurde reines, nach einem der erwähnten Verfahren dargestelltes Cersalz der Untersuchung unterworfen. Wie schon erwähnt, erhält man beim Füllen mit Natriumsuperoxyd einen braunroten Niederschlag. Die Farbe desselben geht jedoch beim Kochen unter starker Sauerstoffentwicklung allmählich in hellgelb, die Farbe des Cerdioxydhydrats über. Die rotbraune Farbe entspricht also ohne Zweifel einem höheren Oxyd des Cers, vielleicht dem CLEVE'schen CeO_3 , welches jedoch bei höherer Temperatur sehr unbeständig sein muß und bei 100° vollständig in das Dioxyd übergeht. Wie weit die Oxydation mit Natriumsuperoxyd abhängig ist von der Temperatur der Lösung, zeigen folgende Versuche:

Temperatur	15°	gefundene CeO_2 :	0.6646 g	statt	0.6750 g.
„	15°	„	„	0.6697 g	„ 0.6750 g.
„	30°	„	„	0.3909 g	„ 0.3990 g.
„	30°	„	„	0.3912 g	„ 0.3990 g.
„	30°	„	„	0.3908 g	„ 0.3990 g.
„	80°	„	„	0.3125 g	„ 0.3264 g.

Der Gehalt des Niederschlages an CeO_2 wurde mit Ferroammonsalz und Kaliumpermanganat bestimmt. Der Niederschlag darf nicht höher als bei 130° getrocknet werden, da er schon bei 170° fast sein ganzes Hydratwasser verliert und dann nicht mehr in Säuren löslich ist. Die angeführten Resultate zeigen, daß die Oxydation des Sesquioxyds mit Natriumsuperoxyd nicht ganz vollständig ist, was offenbar daher rührt, daß das entstehende höhere Oxyd Sesquioxyd mechanisch mitreißt und durch Einhüllung vor weiterer Oxydation schützt. Glüht man dagegen den erhaltenen Niederschlag stark auf dem Gebläse, so erhält man die theoretische Menge an Dioxyd, was wiederum beweist, daß das beste Oxydationsmittel der freie Sauerstoff bei hoher Temperatur ist. Die Resultate, die man

¹ *Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 685 und 717.

auf diese Weise erhält, stimmen genau mit den durch Glühen des Oxalats erhaltenen überein. Das Cerdioxydhydrat löst sich in Salzsäure und Jodkali leicht unter Ausscheidung von Jod, während das wasserfreie Dioxyd dieses nur im zugeschmolzenen Glasrohr beim Erwärmen thut.

Um die Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf Lanthan- und Didymsalze quantitativ zu verfolgen, wurde ein cerfreies Gemisch dieser Salze verwandt. Da eine quantitative Trennung, resp. Bestimmung dieser Erden, besonders der Komponenten des Didyms nicht möglich ist, so wurde blofs der Gesamtgehalt der Lösung an Oxyden bestimmt. Die mit Natriumsuperoxyd gefällten Hydroxyde geben beim Erwärmen der Lösung noch stürmischer Sauerstoff ab, als dies beim Cer der Fall war. Bei 120° getrocknet, hatten sie eine bläulichweifse Farbe und hatten viel Kohlensäure aufgenommen, welche sie erst bei starkem Glühen abgaben. Auch den Sauerstoff halten sie ziemlich stark zurück, wie die folgenden Versuche be- weisen:

0.6350 g	Oxyde,	bei 135°	getrocknet,	enthielten noch	0.0096 g O.
0.6350 g	„	„ 230°	„	„	0.0034 g O.
0.6350 g	„	„ 500°	„	„	0.0009 g O.
0.4305 g	„	„ 600—700°	„	„	0.0009 g O.

Es ist hierbei zu bemerken, dafs bei 400° ungefähr die bläuliche Farbe der Oxyde in eine dunkelbraune bis braunschwarze übergeht, die erst bei starkem Glühen im Platintiegel auf dem Gebläse in das charakteristische Grau der wasserfreien Sesquioxyde umschlägt. Die grauen Oxyde enthalten nunmehr keine Spur von Kohlensäure und überschüssigem Sauerstoff. Die braune Farbe gehört ohne Zweifel einem höheren Oxyde an, welches von früheren Chemikern als Didymsuperoxyd bezeichnet wurde, nach AUER VON WELSBACH¹ aber ein höheres Oxyd des Praseodyms (Pr_4O_7) ist. Das Sesquioxyd des letzteren Elementes hat nämlich die Eigenschaft bei ca. 400° eine dunkelbraune Farbe unter Bildung von Sauerstoff anzunehmen, welch letzteren es bei starkem Glühen wieder abgibt. Hierin erweist sich das entstehende höhere Oxyd ähnlich dem Baryumsuperoxyd, und da es ausserdem auch durch Chlor in alkalischer Lösung nicht entsteht, so mufs das Praseodymsuperoxyd

¹ *Monatsh. Chem.* 6, 477.

zu den Superoxyden des H_2O_2 -Typus gezählt werden, worauf schon oben hingewiesen wurde.

Die vollständige Analyse einer mit Natriumsuperoxyd gefällten Probe eines Lanthan- und Didymsalzgemisches, welche, nach dem Fällen bei 230° getrocknet, 0.8318 g wog, ergab:

$$\begin{aligned}\text{CO}_2 &= 0.1365 \text{ g} \\ \text{H}_2\text{O} &= 0.0500 \text{ g} \\ \text{O} &= 0.0034 \text{ g (nach Analogie einer anderen Probe)}.\end{aligned}$$

Im ganzen 0.1899 g, d. h. $0.8318 - 0.1899 = 0.6419 \text{ g}$ statt 0.6350 g der gemischten Oxyde.

Beim Glühen der Oxalate von Lanthan und Didym erhält man nicht das braune Oxyd, sondern es entsteht erst weißes Karbonat, welches bei starkem Glühen in graues Oxyd übergeht. Befeuchtet man aber letzteres mit Salpetersäure, so erhält man bei vorsichtigem Glühen das sauerstoffreichere braune, bei starkem Glühen wiederum das graue Oxyd. Dasselbe gilt von dem Hydroxyde, das durch Fällen mit Alkalien erhalten wird.

Gemische von Cer, Lanthan und Didym. Die Hoffnung, in Gemischen von den drei Erden den Gehalt an Ceroxyd durch Bestimmung des überschüssigen Sauerstoffes nach dem Fällen mit Natriumsuperoxyd zu bestimmen, erwies sich als irrig, da auch das Gemisch von Lanthan- und Didymoxyd, bei 230° getrocknet, noch verhältnismäßig viel Sauerstoff zurückhält. Durch mehrere Versuche erwies es sich, daß bei geringem Prozentgehalt an Cer die Resultate für letzteres zu groß, bei größerem dagegen zu klein ausfielen. Auch spielt die Temperatur, bei welcher die Fällung ausgeführt wird, dabei eine Rolle, indem in der Kälte gefälltes Oxyd mehr Sauerstoff enthält als heiß gefälltes. Es lag nahe, den überschüssigen Sauerstoff der Lanthan- und Didymoxyde durch starkes Glühen zu entfernen und zugleich etwa noch vorhandenes Cersesquioxyd zu Dioxyd zu oxydieren. Hierbei ergab sich aber die merkwürdige Thatsache, daß die bei ca. 400° auftretende und Praseodymsuperoxyd anzeigende Braunfärbung auch bei der höchsten Weißglut, und lange andauerndem Glühen nicht mehr verschwindet, was bei einem Gemisch von nur Lanthan- und Didymerde doch der Fall war. Übereinstimmend hiermit ergab sich auch der Gehalt an Cerdioxyd, nach dem überschüssigen Sauerstoff berechnet, in diesen Fällen als zu groß, wie folgende Versuche zeigen:

0.5680 g	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Di}_2\text{O}_3$	+ 0.0164 g	CeO_2	gaben	0.0189 g	CeO_2 .
0.5680 g	„	+ 0.0326 g	„	„	0.0335 g	„
0.2840 g	„	+ 0.0818 g	„	„	0.0849 g	„
0.2840 g	„	+ 0.1636 g	„	„	0.1681 g	„

Es ist zu bemerken, daß im Porzellantiegel auch beim heftigsten Glühen die Werte immer größer ausfallen als beim Glühen im Platintiegel; im letzteren Falle wird das Gewicht bald konstant. Bei geringem Cergehalte hat das stark geglühte Oxydgemisch eine hellere Farbe, und wird dieselbe dunkler mit steigendem Gehalt an Didymoxyd. Es folgt hieraus, daß, wie auch AUER VON WELSBACH schon vermutet, das Cerdioxyd mit dem höherem Oxyd des Praseodyms eine in der Hitze beständige Verbindung bildet, in welcher das sauerstoffreichere Superoxyd vielleicht die Rolle einer Säure spielt. Hiermit stimmt auch die in neuester Zeit von VERNEUIL und WYROUBOFF¹ gemachte Annahme überein, daß das nach allen bisher vorgeschlagenen Methoden dargestellte und für rein gehaltene gelbliche Cerdioxyd noch Spuren einer Verbindung dieses Oxyds mit einer der Komponenten des Didyms enthält.

Beiden Forschern gelang es, vollkommen weißes Cerdioxyd darzustellen. Damit ist auch die Frage nach der Ursache der Braunfärbung eines Gemisches der Oxyde der Ceriterden gelöst. Glüht man nämlich die Oxalate der einzelnen Erden für sich, so erhält man weiße, bezw. graue und gelbliche Oxyde, während ein Gemisch der Oxalate auch in der stärksten Glühhitze ein dunkelbraunes Oxydgemisch liefert, dessen Farbe um so dunkler wird, je mehr man dem Gemisch das Cer entzieht. Die Menge des mit Ferrosalz und Kaliumpermanganat oder mit Salzsäure und Jodkali bestimmbaren Superoxydsauerstoffes ist dabei größer als dem Cerdioxyd entspricht, was nur auf Kosten des Praseodymsuperoxyds kommen kann. Folgende Probe wurde mit Oxalsäure gefällt und bis zum konstanten Gewicht auf dem Gebläse im Platintiegel geglüht:

0.2152 g $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Di}_2\text{O}_3 + 0.1635$ g CeO_2 ergab 0.1762 g CeO_2 ,

wobei der Superoxydsauerstoff auf Cerdioxyd umgerechnet wurde und natürlich für letzteres ein zu großes Resultat ergab. Ferner wurde MERCK'sches „Cerium nitric.“, welches 35.54% Oxyd enthielt, mit Oxalsäure gefällt, geglüht und der Sauerstoff auf Cerdioxyd berechnet, wobei folgende Resultate² erhalten wurden:

¹ *Compt. rend.* **124**, 1230.

² Da die geglühten Oxyde in kalter Lösung von Ferroammonsalz und Schwefelsäure sich nicht lösten, so mußte einige Zeit erwärmt werden. Daß

0.3380 g	Oxyde	enthielten	0.1734 g	CeO ₂ .
0.3380 g	„	„	0.1660 g	„
0.3380 g	„	„	0.1725 g	„

Zwei weitere Proben wurden mit Natriumsuperoxyd heifs gefällt und von diesen die erste bei 175° getrocknet, die zweite stark geglüht:

1) 0.3380 g	Oxyde	enthielten	0.1561 g	CeO ₂ .
2) 0.3380 g	„	„	0.1630 g	„

Bei der ersten Probe wäre das Resultat etwas höher ausgefallen, wenn die Fällung in der Kälte ausgeführt worden wäre. Aus den fünf einigermaßen übereinstimmenden Bestimmungen ergibt sich, daß das Oxyd im Mittel kaum 50% Cerdioxyd enthielt. Man könnte hiergegen einwenden, daß in dieser Zahl auch das Praseodymsuperoxyd einbegriffen ist. Die Menge des letzteren ist aber sehr gering, wie aus einer oxydimetrischen Bestimmung des Restes der Oxyde, nach vollständiger Entfernung des Cers, hervorging.

Ein MERCK'sches „Cerium. oxydat. purum“, von zimmetbrauner Farbe, enthielt im Mittel 42.5% Cerdioxyd (aus 2 Bestimmungen von 43.03 und 42.05).

Jedenfalls sind die oxydimetrischen Methoden für die Bestimmung des Cers in Gemischen der Ceriterden nur dann zulässig und einigermaßen zuverlässig, wenn letztere nicht sehr große Mengen Praseodymoxyd enthalten, was in der Praxis und bei den Naturprodukten auch meist der Fall ist. Eine genaue Methode für die quantitative Bestimmung des Cers in den Ceriterden besitzen wir somit bis jetzt noch nicht.

Aus der vorhergehenden Experimentaluntersuchung ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Von allen bis jetzt angewandten Oxydationsmitteln für die Trennung und Reindarstellung des Cers, erweist sich das Natriumsuperoxyd als das bequemste. Diese Methode ist in allen Fällen anwendbar und liefert die größte Ausbeute.

2. Durch starkes Glühen der Oxalate der Ceriterden bei Luftzutritt wird nicht nur das Cer vollständig zu Cerdioxyd oxydiert, sondern es entsteht auch das Superoxyd des Praseodyms, welches die braune Färbung des Oxydgemisches bedingt.

das Ferrosalz dabei keine Oxydation an und für sich erleidet, wurde durch Parallelversuche sichergestellt.

3. Während ein Gemisch von Lanthan- und Didymoxyd, welches bei 400—500° unter Braunfärbung Sauerstoff aufnimmt, letzteren bei Weifsgluth wieder abgibt und dabei eine graue Farbe annimmt, tritt letzteres nicht ein, wenn Cer zugegen ist, was auf eine in der Hitze beständige Verbindung zwischen Ceroxyd und Praseodymsuperoxyd hinweist.

4. Auf Grund der beiden vorhergehenden Thatsachen sind die oxydimetrischen Methoden für die quantitative Bestimmung des Cers in den Ceriterden, wenn die Oxyde an der Luft geglüht wurden, nicht anwendbar und liefern nur dann annähernde Werte, wenn nicht viel Praseodym zugegen ist, welche Bedingung in der Praxis meist erfüllt ist.

Riga, Polytechn. Institut, im September 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1898.