

näckig die Yttererde begleitet und nur durch Umfällung mit kohlenstofffreiem Ammoniak vollständig entfernt werden kann, was seine Schwierigkeiten hat.

Laboratorium zu Göttingen, Mai 1864.

Ueber das Wasium; von *M. Delafontaine* *).

Gegen das Ende des Sommers 1863 wurde die Entdeckung eines neuen Elementes, des *Wasiums*, bekannt, welches zu der Gruppe der Erd-Metalle gehöre und von Bahr in dem Orthit und dem Gadolinit aus der Umgegend von Stockholm aufgefunden worden war **). Später hat Nicklès ***) einen Aufsatz veröffentlicht, in welchem er, auf Grund der Eigenschaften der Yttererde wie sie die schwedischen Chemiker erkannt hatten, die Identität des Wasiums mit unreiner Yttererde darzuthun suchte.

Ich will hier im Vorbeigehen bemerken, dafs im Allgemeinen die Kennzeichen, auf welche Nicklès seine Ansicht stützt, nicht für den Nachweis der Nichtexistenz eines neuen Elementes hinreichen, da sie meistens den eigentlichen Erden gemeinsam sind. In der That verhalten sich die Salze des Cers, des Lanthans, des Didyms, des Thoriums u. a. in derselben Weise zu Oxalsäure, oxalsauren Alkalien, Kali und schwefelsaurem Kali z. B., ohne dafs man doch hieraus

*) Aus den Archives des sciences physiques et naturelles XVIII, 369 mitgetheilt.

***) Pogg. Ann. CXIX, 572.

***) Compt. rend. LVII, 740

schließen dürfte, die darin enthaltenen Basen seien nicht verschieden. Aber in dem besonderen Falle, welcher uns hier beschäftigt, besitzt das Wasium außerdem auch noch scheinbar ganz specielle Reactionen, und die Chemiker, welche keine Gelegenheit hatten mit den im Cerit und im Gadolinit enthaltenen Metallen Versuche anzustellen, werden nicht anstehen, es unter die Zahl der einfachen Körper aufzunehmen.

Nach dieser Bemerkung will ich den wesentlichen Inhalt der Abhandlung von Bahr angeben und dann einige neue Thatsachen kennen lehren, aus welchen nach meiner Ansicht die Identität des Wasiums mit dem Cerium folgt.

Bahr hat aus dem Orthit das Yttrium, das Didym, das Cerium und das Wasium in der Form oxalsaurer Salze ausgeschieden. Nach starkem Glühen wurde das Gemenge von Oxyden in Schwefelsäure gelöst und die neutrale Flüssigkeit mit unterschwefligsaurem Natron behandelt, welches einen unlöslichen, wesentlich aus Wasiumoxyd bestehenden Niederschlag sich ausscheiden liefs. Nach nochmaligem Auflösen, abermaligem Umwandeln zu oxalsaurem Salz und Glühen zeigte sich dieses in Form einer weissen, etwas ins Röthliche ziehenden Erde, die nach dem Digeriren mit Salpetersäure und nochmaligem Glühen zu einem rothbraunen Pulver wurde. Dieses Oxyd wird durch Salpetersäure nicht angegriffen, verbindet sich aber leicht mit Schwefelsäure. Zur vollständigen Reinigung unterwarf es Bahr der Einwirkung von Chlor und Kohle bei hoher Temperatur; hierbei wurde ein weisses Sublimat erhalten, welches als Chlorthorium betrachtet wurde, während dem Ueberschufs von Kohle nicht flüchtiges Chlorwasium beigemengt blieb, welches davon mittelst Wasser getrennt wurde. Bahr hat dann hieraus das Oxyd im reinen Zustand dargestellt.

Eine bemerkenswerthe Eigenschaft dieses Oxyds ist die folgende: Bei der Behandlung mit concentrirter Salpeter-

säure scheint es sich darin nicht vollständig aufzulösen, aber in dem Maße, als die Flüssigkeit sich dem Eintrocknen mehr und mehr nähert, wird sie immer dunkler lilafarbig, um schliesslich eine gummiartige, rissige, dunkel-braunrothe Masse zu geben. Behandelt man diese Masse wieder mit Wasser, so bildet sie eine im durchgehenden Lichte weisse opalisirende, im zurückgeworfenen Lichte hellbraune Lösung. *Dies ist ein basisches Salz, in welchem der Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure sofort einen reichlichen weissen Niederschlag hervorbringt, welcher bei dem Trocknen gelb wird und in reinem Wasser löslich ist.*

Die charakteristischen Eigenschaften des Wasiums sind also, dafs es bildet :

- 1) ein fixes wasserfreies Chlorid;
- 2) ein rothbraunes Oxyd, welches nach dem Glühen nur in Schwefelsäure löslich ist;
- 3) ein basisches salpetersaures Salz, welches aus seiner wässerigen Lösung durch Salpetersäure ausgefällt wird;
- 4) Salze, welche durch unterschwefligsaures Natron gefällt werden.

Die Chemiker wissen seit langer Zeit, dafs die beiden ersten unter diesen Eigenschaften dem Cerium angehören *); ich will jetzt zeigen, dafs auch die beiden letzten ihm beizulegen sind.

Marignac hat mich mit einem salpetersauren Ceroxydoxydulsalz bekannt gemacht, welches er vor etwa 15 Jahren entdeckt hat und das alle die von Bahr für das entsprechende Wasiumsalz angegebenen Eigenschaften besitzt. Ueberläßt man seine wässerige Lösung der freiwilligen Verdunstung, so trocknet sie zu einer harzigen, tiefrothen, nach allen

*) Allerdings ist das reine Ceroxydoxydul blafsgelb, aber bei einem auch nur geringen Didymgehalt geht die Farbe in Ziegelroth über.

Richtungen von Rissen durchzogenen, vollständig löslichen aber nicht zerfließlichen Masse ein; war diese Verbindung mittelst Salpetersäure niedergeschlagen, so zeigt sie nach dem Austrocknen ein etwas verschiedenes Ansehen und bildet dann ein grobes blaßgelbes Pulver.

Unter Befolgung der von *Marignac* gemachten Angaben konnte ich leicht dieses Salz in diesen beiden Zuständen darstellen. Reines Ceroxyd wird nach dem Glühen durch Salpetersäure fast gar nicht angegriffen, aber wenn es Didym enthält und durch Zersetzung des oxalsauren Ceroxyduls dargestellt ist, bildet sich die Verbindung ziemlich leicht. Ich habe deshalb ein aus Cerit gewonnenes, von Didym unvollständig gereinigtes und in der angegebenen Weise dargestelltes Oxyd angewendet; seine Menge konnte etwa 30 Grm. betragen. Nach dem Eindampfen der Lösung in Salpetersäure auf dem Sandbad und dem Beseitigen des Ueberschusses der letzteren mittelst Wasser blieb ein reichlicher hellchocoladefarbener Absatz, welcher in destillirtem Wasser wieder aufgelöst wurde; auf dem Filter blieb eine kleine Menge nicht angegriffenes Oxyd. Bei einer anderen Operation, welche ganz übereinstimmende Resultate gab, hatte ich 10 Grm. aus Gadolinit gewonnenes Ceroxyd angewendet.

Salpetersäure, unterschwefligsaures Natron und schwefelsaures Kali bringen in der Lösung dieses salpetersauren Salzes Niederschläge hervor, unter welchen der letzte in heißem Wasser nur sehr unvollständig löslich ist.

Indem *Bahr* in der oben angegebenen Weise ein Gemenge der geglühten Basen mit Schwefelsäure vereinigte, erhielt er ein Product, in welchem mindestens ein Theil des Ceriums sich in dem Zustande des Oxyds Ce_3O_4 befinden mußte, was seine Fällung durch unterschwefligsaures Natron erklärt; eine kleine Menge Didym kann sehr wohl gleichzeitig mit niedegerissen worden sein.

Das Ganze der Thatsachen, welche ich hier angeführt habe und welchen man leicht noch mehrere andere Betrachtungen zur Unterstützung hinzufügen könnte, scheint mir genügenden Grund dafür abzugeben, das Wasium als identisch mit dem Cerium zu betrachten.

Jedenfalls aber hat Bahr's Arbeit eine merkwürdige Anomalie kennen gelehrt: die Existenz eines basischen salpetersauren Salzes, welches bei Anwesenheit einer selbst nur geringen Menge Salpetersäure unlöslich in Wasser wird.

Nachschrift. — 70 Grm. von Cerium ganz freier Yttererde ergaben mir keine Spur von s. g. Wasiumverbindungen; ich konnte daraus nur noch Erbin- und Terbinerde abscheiden, auf welche ich in einer späteren Mittheilung zurück zu kommen hoffe.

Ueber die Nichtidentität von Isomalsäure und Diglycolsäure; von Dr. Hermann Kaemmerer.

In einer vorläufigen Mittheilung *) kündigte ich die Existenz einer neuen Säure an, die ich, weil sie mit der Aepfelsäure isomer ist, Isomalsäure genannt habe. Da es mir bis jetzt nicht gelungen ist, ihre Entstehungsweise oder ihren Ursprung mit Sicherheit zu ermitteln, und mir das Material zu ihrer Gewinnung sehr spärlich zugemessen war, so hielt ich die ausführliche Mittheilung meiner Untersuchungen noch zurück, bis dieselben zu einem befriedigendem Abschluss gelangt sein würde.

Weil nun von Herrn Friedel **) und neuerdings wieder von Herrn Prof. Heintz ***) die Vermuthung ausgesprochen

*) Journal für pract. Chemie LXXXVIII, 321.

**) Bull. de la société chimique 1863, p. 371.

***) Diese Annalen CXXX, 257.