

Darstellung, Atomgewicht und analytische Bestimmung des didymfreien Cers;

von

Heinrich Bührig.

I. Das Absorptionsspectrum des Didyms.

Die grösste Schwierigkeit, reine Cerpräparate darzustellen, liegt bekanntlich darin, dieselben frei von Lanthan und Didym zu erhalten. Von allen übrigen Verunreinigungen ist das Cer leicht zu befreien, wengleich bis jetzt keine erprobten quantitativen Trennungsmethoden existirten.

Von der Behauptung, ein Cerpräparat lanthanfrei dargestellt zu haben, muss der Chemiker jetzt noch absehen, denn ein charakteristisches Reagens auf dasselbe besitzt er nicht. Nur die Aehnlichkeit, die das Lanthan mit dem Didym zeigt, berechtigt einigermassen zu dem Schlusse dass, wenn das Cerpräparat didymfrei ist, es auch lanthanfrei sei. Anders dagegen verhält es sich mit dem Didym. Seit dem Jahre 1858 besitzen wir ein scharfes und sehr charakteristisches Reagens auf dasselbe: die Gladstone'schen Absorptionslinien.

Gladstone¹⁾ giebt zwei Absorptionslinien an, und erkennt noch $\frac{1}{1000}$ schwefelsaures Didymoxyd in einer $\frac{1}{2}$ Zoll dicken Schicht dieser Lösung.

In den darauf folgenden Jahren wurden die Absorptionslinien mittelst des Bunsen-Kirchhoff'schen Spectralapparats wiederholt untersucht.

Die dahin bezüglichen Arbeiten und die in denselben niedergelegten Resultate folgen in Kürze.

1862 findet Erdmann²⁾ sieben Absorptionslinien in

¹⁾ Quart. Journ. of the Chem. Soc. **10**, No. 29, 219. Dies Journ. **73**, 380.

²⁾ Dies Journ. **85**, 394.

210 Bührig: Darstellung, Atomgewicht und analytische einer 8—10 Cm. dicken Schicht. Weder die Zusammensetzung des Salzes, noch der Concentrationsgrad der Lösung ist angegeben.

In demselben Jahre untersuchte O. N. Rood¹⁾ das Spectrum einer zwölf Zoll langen concentrirten Schicht von salpetersaurem Didymoxyd und fand zwölf deutliche Linien.

1865 beobachtet Delafontaine²⁾ neun Absorptionslinien in einer 7—8 Cm. dicken Schicht.

1866 zeichnen Bahr und Bunsen³⁾ und Bunsen⁴⁾ allein das Absorptionsspectrum einer Didymlösung mit 11 Linien.

In den letzten Arbeiten ist über den Concentrationsgrad der angewandten Lösung und über die Länge der untersuchten Schicht nichts bemerkt.

1868 führt H. Zschiesche⁵⁾ an, dass $\frac{1}{2800}$ Didymoxyd in einer 17 Cm. langen Schicht eine Linie zeige.

Im Jahre 1871 erschien die letzte Arbeit über diesen Gegenstand von C. Erk,⁶⁾ der eine Didymnitratlösung in einer 4 Cm. dicken Schicht untersucht und das Spectrum mit 7 Absorptionslinien zeichnet. Bei sehr verdünnten Lösungen sind nur die beiden Streifen in Gelb und Grün zu sehen, doch der im Gelb stärker.

Das durch einen Krystall von schwefelsaurem Didymoxyd erzeugte Spectrum ist am Schlusse dieses Abschnittes besprochen.

Um festzustellen, welches die kleinst mögliche Quantität Didym ist, die mit dem zu Gebote stehenden Spectralapparate nachweisbar war, wurde nachfolgende Untersuchung angestellt.

Es diente hierzu ein von J. G. Hoffmann in Paris verfertigtes Spectroscop à vision directe mit vier Prismen

1) Sill. Am. J. [2] **84**, 189. — Pogg. Ann. **117**, 350.

2) Ann. Chem. Pharm. **185**, 194. — Dies Journ. **94**, 303.

3) Ann. Chem. Pharm. **137**, 1.

4) Pogg. Ann. **128**, 100.

5) Dies Journ. **104**, 174.

6) Zeitschr. Chem. N. F. **7**, 100.

und eine Lösung von schwefelsaurem Didymoxyd. Das Didymsalz war im hiesigen Laboratorium vorrätig. Es war nach der Mosander'schen Methode dargestellt und als Salz von folgender Zusammensetzung bezeichnet: $3(\text{DiO}, \text{SO}_3) + 8\text{aq}$, was durch eine Analyse bestätigt wurde.

0,4623 Grm. des Salzes wurden in Wasser gelöst, mit oxalsaurem Ammon versetzt; der Niederschlag abfiltrirt, getrocknet und geglüht, gab 0,2155 Grm. Didymoxyd, während die Formel 0,2157 Grm. ($\text{Di} = 48$) verlangt. Eine Schwefelsäure- und Wasserbestimmung wurde nicht ausgeführt.

Als Lichtquelle bei dieser Untersuchung diente eine Petroleumflamme.

Die Didymlösung wurde in einem Glasrohre, das durch parallele Glasplatten verschlossen werden konnte, zwischen den Spalt des Spectralapparates und die Lichtquelle gebracht. Die Länge des Rohres betrug 22 Cm., sein Inhalt 40 Cbcm.

Es wurden 1,0454 Grm. $3(\text{DiO}, \text{SO}_3) + 8\text{aq} = 0,4878$ Grm. $\text{DiO} = 0,418$ Grm. Di in Wasser gelöst und auf 50 Cbcm. verdünnt. Diese Lösung zeigte das Spectrum Fig. I mit 11 Absorptionslinien, die alle bis auf die Linie l, die im dunkelsten Violett liegt, scharf begrenzt waren. Es konnte daher mit grosser Genauigkeit ihre Lage wie folgt bestimmt werden: a = 18—20; b = 35—39; c = 76—91; d = 120—122; e = 126—132; f = 138—144; g = 173—177; h = 184—185; i = 190—195; k = 203—205; l = 225—243. —

Der zwischen 76—80 liegende Theil der Linie c ist nicht so intensiv dunkel, wie der zwischen 80—91.

Die Intensität der Linien ist eine verschiedene, was in der Zeichnung annähernd wiedergegeben ist.

Die Scala war so eingestellt, dass die Natriumlinien zwischen 76—78 lagen. Ferner war die rothe Lithiumlinie zwischen 38—40, die gelbe zwischen 76—78.

Um festzustellen, welches die kleinst mögliche Quantität $3(\text{DiO}, \text{SO}_3) + 8\text{aq}$ oder DiO oder Di ist, die man mit diesem Spectralapparate in einer 22 Cm. dicken Schicht

nachweisen kann, und bei welcher Verdünnung die einzelnen Absorptionslinien verschwinden, wurde obige Lösung durch sehr allmäligen Wasserzusatz verdünnt und jedes Mal vor das Spectroscop gebracht. 183 Versuche wurden auf diese Weise angestellt. Die Resultate derselben sind in nachstehender Tabelle enthalten:

Absorp- tions- linie.	A.	B.		C.		D.	
	Verdü- nung auf Cbem. Wasser.	3 (DiO, SO ₂) + 8aq		DiO		Di	
		Grm. in 40 Cbem.	pCt.	Grm. in 40 Cbem.	pCt.	Grm. in 40 Cbem.	pCt.
a u. d	105	0,3982	0,9956	0,1858	0,4646	0,1593	0,3982
b	145	0,2883	0,7209	0,1345	0,3366	0,1154	0,2886
k	325	0,1286	0,3216	0,0600	0,1501	0,0514	0,1286
h	665	0,0628	0,1572	0,0293	0,0733	0,0251	0,0628
l	855	0,0489	0,1222	0,0228	0,0570	0,0195	0,0489
g u. i	885	0,0472	0,1181	0,0220	0,0550	0,0188	0,0472
f	1350	0,0309	0,0774	0,0144	0,0361	0,0123	0,0309
e	5400	0,0077	0,0193	0,0036	0,0090	0,0030	0,0077
c	7500	0,0055	0,0139	0,0026	0,0065	0,0022	0,0055

Rubrik A giebt in Cbem. den äussersten Grad der Verdünnung an, bei der beistehender Absorptionsstreifen noch sichtbar war. In B giebt uns die eine Unterabtheilung das absolute Gewicht des im Rohre enthaltenen schwefelsauren Didymoxyds, die andere nennt uns den procentischen Gehalt der Lösung. C und D sind mit ihren Unterabtheilungen analog angeordnet; nur in C auf Didymoxyd und in D auf Didym berechnet.

Nachdem die Verdünnung nur wenig die in Rubrik A bezeichnete Grenze überschritten hatte, konnte selbst, als glühender Magnesiumdraht als Leuchte benutzt wurde, kein Absorptionsstreifen wahrgenommen werden.

Es ist demnach mit diesem Spectralapparate in einer 22 Cm. dicken Schicht noch nachweisbar: $\frac{1}{7174} 3(\text{DiO}, \text{SO}_2)$
 + 8aq oder $\frac{1}{15375} \text{DiO}$ oder $\frac{1}{17942} \text{Di}$

Die Untersuchung wurde mit einem Rohre von 52 Cm. Länge und 70 Cbcm. Inhalt wiederholt. 0,3700 Grm. $3(\text{DiO}, \text{SO}_3) + 8\text{aq} = 0,1727$ Grm. $\text{DiO} = 0,0148$ Grm. Di wurden in Wasser gelöst und auf 100 Cbcm. verdünnt. Das Absorptionsspectrum war, wenn auch weniger intensiv, so doch mit allen Linien bis auf a und d sichtbar. Bei allmäliger Verdünnung verschwanden die Linien in angegebener Reihenfolge. Als 100 Cbcm. der Lösung 0,0037 Grm. Salz enthielten, war c noch recht deutlich sichtbar, e kaum erkennbar. Auf weiteren Wasserzusatz verschwand e. Die Linie c blieb noch sichtbar, als 100 Cbcm. 0,0046 Grm. $3(\text{DiO}, \text{SO}_3) + 8\text{aq} = 0,00216$ Grm. $\text{DiO} = 0,00185$ Grm. Di enthielten; verschwand jedoch bald auf weiteren Zusatz von Wasser, weswegen dieser Gehalt als der niedrigste angesehen werden soll, der mit diesem Spectroscope in einer 52 Cm. dicken Schicht nachweisbar ist. Bei dieser Länge des Rohres ist also noch erkennbar:

$$\frac{1}{21799} 3(\text{DiO}, \text{SO}_3) + 8\text{aq} = \frac{1}{46296} \text{DiO} = \frac{1}{54545} \text{Di}.$$

Es blieb jetzt noch die Frage zu lösen, ob nicht vielleicht die Didymabsorptionslinien durch eine Cerlösung abgeschwächt oder gar theilweise vernichtet würden,

Eine Didymlösung, in der man die Absorptionslinie e noch deutlich wahrnehmen konnte, wurde in zwei Theile getheilt, und in dem einen Krystalle von schwefelsaurem Ceroxydul, das in gesättigter Lösung in einer 72 Cm. dicken Schicht keinen Didymstreifen zeigte, hineingethan. Nachdem sich die Lösung mit dem Cersalze gesättigt hatte, wurden abwechselnd beide Lösungen zwischen den Spalt des Spectralapparates und die Lichtquelle gebracht. Es war nicht der geringste Unterschied in der Intensität der Absorptionsstreifen wahrnehmbar.

Cerlösungen verdecken demnach die Didymabsorptionslinien nicht.

Lange nachdem die Untersuchung über das Didym-spectrum abgeschlossen war, wurde mir ein grosser Duboscq'scher Spectralapparat zur Verfügung gestellt.

Es wurde eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Didymoxyd im 22 Cm. langen Rohre vor den Apparat gebracht und ausser den oben angegebenen elf Absorptionslinien noch drei neue (siehe Fig. II) gefunden: ein ziemlich deutlich sichtbarer, m bei 30, ein recht schwacher, n bei 50, und endlich ein sehr scharfer dicker Streifen o im tiefsten Violett zwischen 250 und 254. Die Existenz der Absorptionslinie o erwähnen schon Erdmann und Delafontaine.

Das Spectrum einer Lösung von schwefelsaurem Didymoxyd enthält demnach mindestens 14 Absorptionslinien; 11 war die höchste bisher beobachtete Zahl.

In dieser spectralanalytischen Reaction ist das einzige und dazu noch recht empfindliche Mittel an die Hand gegeben, ein gewisses Maximum an Verunreinigungen der Cerpräparate durch Didymsalze anzugeben. Erst dann wurde das Cersalz für didymfrei gehalten, wenn eine kalt gesättigte Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul in einer 72 Cm. langen Schicht keinen Didymabsorptionsstreifen mehr zeigte.

In 100 Cbcm. einer bei 20° gesättigten Lösung von Ceroxydulsulfat sind enthalten 5,813 Grm. Ceroxydoxydul; und 100 Cbcm. war genau der Inhalt des angewandten 72 Cm. langen Rohres. In dem 52 Cm. langen Rohre von 70 Cbcm. Inhalt waren noch erkennbar $\frac{1}{46296}$ DiO. In einer 72 Cm. langen Schicht wäre wahrscheinlich ein noch geringerer Gehalt an DiO nachweisbar. Falls aber in der 52 Cm. dicken Schicht schon die äusserste Grenze der Empfindlichkeit dieser Reaction erreicht ist, so berechnet sich aus obigen Daten, dass das Ceroxydoxydul, das nach der im nächsten Abschnitte angegebenen Methode dargestellt war, im Maximum enthielt: 0,79 Grm. 3(DiO, SO₃) + 8aq p. m. = 0,37 Grm. DiO. p. m. = 0,318 Grm. Di. p. m.

Angeregt durch die Arbeiten von Bahr und Bunsen wurde ein 0,9 Mllm. dicker glänzender Krystall von schwefelsaurem Didymoxyd vor den Spalt des Hoffmannschen Spectralapparates gebracht und das Spectrum Fig. III

mit 22 Absorptionslinien beobachtet, deren Lage wie folgt bestimmt wurde: $\alpha = 28 - 29,5$; $\beta = 34$; $\gamma = 49$; $\delta = 54$; $\epsilon = 71 - 72$; $\zeta = 73 - 74$; $\eta = 75 - 77,5$; $\vartheta = 78 - 82$; $\iota = 83 - 84$; $\kappa = 84,5 - 86$; $\lambda = 117 - 119$; $\mu = 120 - 121$; $\nu = 124,5 - 125,5$; $\xi = 126 - 128,5$; $\omicron = 131 - 134$; $\pi = 135,5 - 139,5$; $\rho = 147 - 150$; $\sigma = 172 - 175$; $\tau = 181 - 183$; $\varphi = 188 - 194$; $\chi = 199 - 204$; $\psi = 226 - 244$.

Vergleicht man das Krystallspectrum mit dem Lösungsspectrum, so zeigen sich allerdings einige Verschiedenheiten, indem theils neue Absorptionslinien auftreten, theils breitere Bänder des Lösungsspectrums beim Krystallspectrum in einzelne völlig getrennte Streifen zerlegt werden, und endlich indem auch eine Verschiebung der Absorptionslinien stattfindet; doch ist andererseits eine Vergleichung dieser Spectren nicht statthaft, da die Didymlösung nicht so gewählt war, dass die Anzahl der absorbirenden Moleküle in beiden Fällen eine gleiche war.

Auch ist in den beiden Arbeiten von Bahr und Bunsen dieses Thema so erschöpfend behandelt, dass etwas Neues nicht hinzuzufügen wäre.

Nur deshalb ist das Krystallspectrum gezeichnet, weil einige neue Linien gefunden wurden.

Derselbe Krystall von schwefelsaurem Didymoxyd, vor den Spalt des Duboscq'schen Spectralapparats gebracht, zeigte ein dem in Fig. III gezeichneten analoges Spectrum, nur schienen noch die Linien η , ϑ und φ in je zwei Streifen zu zerfallen. Ferner war eine der Linie \omicron in Fig. II entsprechende ebenfalls sichtbar.

II. Darstellung eines didymfreien Cersalzes.

Die Trennung des Cers von Lanthan und Didym ist vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, wie die zahlreichen zur Reindarstellung des Cers in Vorschlag gebrachten Methoden es zur Genüge beweisen. Jeder Autor bezeichnet die ihm eigenthümliche Methode als eine zum Ziele führende, ohne jedoch näher anzugeben, wie er auf

Didym geprüft habe¹⁾; so dass keiner Methode von vornherein der Vorzug gegeben werden konnte, sondern alle einer Prüfung unterzogen werden mussten.

Es wurde daher die Darstellung eines didymfreien Cersalzes zuerst auf Grundlage der Arbeiten von R. Herrmann²⁾, Bunsen³⁾, Holzmann⁴⁾, Czudnowicz⁵⁾ und Lange⁶⁾ versucht, doch ohne Erfolg, denn eine kalt gesättigte Lösung von schwefelsaurem Ceroydul zeigte in einer 22 Cm. langen Schicht vor dem Spectroscop mit Deutlichkeit die Absorptionslinie c des Didymspectrums.

Schwedischer Cerit wurde fein gepulvert mit concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen, wobei sich die Masse unter starker Wärmeentwicklung und theilweisem Verdampfen der Säure aufblähte. Das nach dem Abrauchen der überschüssigen Säure resultirende hellgraue Pulver wurde in Eiswasser eingetragen. Die Sulphate lösten sich leicht, der Rückstand war Kieselsäure. Aus dem wässrigen Auszuge wurden durch Schwefelwasserstoff die schweren Metalle abgeschieden, und aus dem Filtrate alsdann, nach Oxydation des Eisenoyduls zu Oxyd durch Einleiten von Chlorgas, auf Zusatz von Oxalsäure das Cer, Lanthan und Didym gefällt. Die Oxalate liessen sich durch Decantiren mit heissem Wasser vortrefflich auswaschen. Nachdem sie in feuchtem Zustande mit ihrem halben Gewicht Magnesia alba innig gemengt waren, wurden sie bei circa 80⁰ getrocknet und dann in der Muffel heftig geglüht. Das hierbei resultirende zimmetbraune Pulver löste sich ohne Rückstand in concentrirter Salpetersäure.

Diese Lösung auf dem Wasserbade eingeeengt, scheidet

¹⁾ Nur Gibbs (Sill. Am. J. [2] **37**, 352. 1864. — Zeitschr. anal. Chem. **3**, 395. — Dies Journ. **94**, 123) führt ausdrücklich an, dass er sein Cerpräparat vor dem Spectralapparate geprüft und in sehr dicker Schicht eine kaum sichtbare Spur von Didym gefunden habe.

²⁾ Dies Journ. **30**, 184. 1843.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. **105**, 40. 1858. — Dies Journ. **73**, 200.

⁴⁾ Dies Journ. **75**, 32. 1858.

⁵⁾ Dies Journ. **80**, 16. 1860.

⁶⁾ Dies Journ. **82**, 129. 1861.

grosse Krystalle eines Doppelsalzes von salpetersaurer Magnesia mit den Oxyden des Cers, Lanthans und Didyms aus, die die Farbe des sauren chromsauren Kali besitzen und durch viel Wasser zerlegt werden.

100 Grm. dieses Salzes wurden nach Holzmann's Vorschrift mit 100 Cbcm. Wasser in einer Reibschale zusammengerieben, filtrirt und in 2 Liter siedendes Wasser, dem 12 Cbcm. concentrirte Schwefelsäure beigemischt waren, eingetragen. Es schied sich hierbei basisches schwefelsaures Ceroxydoxydul aus. Nachdem die Fällung schon stattgefunden, lässt man noch einige Minuten kochen. Die Fällung findet auf keinen Fall statt, wenn, wie auch Holzmann angiebt, das salpetersaure Salz erst in die verdünnte Säure eingetragen und dann gekocht wird.

Bei dieser Fällung bleibt noch ziemlich viel Cer in Lösung, das aber durch Wiederholung der Operation gewonnen werden kann.

Es wurde nun der hell schwefelgelbe Niederschlag von basisch schwefelsaurem Ceroxydoxydul in einer in obigem Verhältnisse zusammengesetzten Säure (2000 Cbcm. Wasser und 12 Cbcm. conc. Schwefelsäure) wiederholt durchgekocht, und zwar der Art, dass auf ungefähr 1000 Cbcm. des breiigen Niederschlages 8 Liter saures Waschwasser kamen. Der Niederschlag setzt sich sehr bald, so dass die überstehende Flüssigkeit mit einem Heber abgezogen werden kann. Nachdem der Niederschlag auf diese Weise zehn Mal durchgekocht worden war, wurde er auf dem Bunsen'schen Saugfilter noch mehrere Stunden lang ausgewaschen, doch zeigte trotzdem derselbe, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, vor dem Spectroscop in 22 Cm. dicker Schicht die Didymabsorptionslinie c und e mit grosser Deutlichkeit.

Es wurde das Auswaschen wiederholt und nach einiger Zeit geprüft. Die Linie e war verschwunden, doch c noch deutlich sichtbar. Schliesslich war der Niederschlag 55 Mal durchgekocht und 8 Mal dazwischen auf dem Filter Stunden lang mit kochendem Wasser ausgewaschen, doch erfolglos. Die drei letzten Male war keine Intensitäts-

änderung der Linie c wahrnehmbar; es musste daher die Hoffnung aufgegeben werden, nach dieser Methode didym-freies Cersalz zu erhalten.

1871 erschien eine Arbeit von C. Erk¹⁾, in der die Darstellung reiner Cersalze behandelt wird. Erk empfiehlt nach vorhergehender Prüfung der Popp'schen Methode die oben beschriebene, nur ohne Anwendung der Magnesia alba beim Glühen der Oxalate.

In der Voraussetzung nun, dass die Magnesia einen störenden Einfluss ausübe, wurde eine neue Portion Cerit in Arbeit genommen, und genau, wie oben geschildert, verfahren, nur dass die Oxalate ohne Magnesia geglüht wurden. Doch trotz des sehr häufigen und sorgfältigen Auswaschens wurde kein günstigeres Resultat erzielt.

Rammelsberg²⁾ giebt an, dass „Cer sich von Lanthan und Didym vollständig befreien lässt, wenn man das basisch schwefelsaure Ceroxydoxydul in Schwefelsäure löst und alsdann durch viel Wasser fällt“.

Obgleich diese Operation mit dem schon recht reinen Cersalze zwei Mal vorgenommen und jedes Mal der Niederschlag sorgfältigst auf dem Bunsen'schen Saugfilter ausgewaschen wurde, zeigte sich mit ungeschwächter Intensität die Didymlinie c.

Es wurde nun nach Marignac's³⁾ Angabe das sehr didymarme basisch schwefelsaure Ceroxydoxydul in concentrirter Schwefelsäure gelöst und durch oxalsaures Ammon die Basen gefällt. Nachdem der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet war, wurde er geglüht.

Die hierbei resultirenden orangegelben Oxyde wurden auf dem Wasserbade mit verdünnter Salpetersäure digerirt. Anfangs ging neben wenig Cer viel Didym in Lösung. Als schliesslich die verdünnte Säure selbst nach 24stündigem Digeriren nichts mehr aufnahm, wurde con-

1) *Jenaische Zeitschr.* 6, 299. — *Zeitschr. Chem. N. F.* 7, 100.

2) *Ber. Berl. chem. Ges.* 1859. — *Pogg. Ann.* 108, 45.

3) *Ann. ch. phys.* 1848, 8, 262. — *Ann. Chem. Pharm.* 68, 212.

centrirte angewandt, doch hinterliess selbst diese auf Platinblech verdampft keinen Rückstand.

Das zurückgebliebene Oxyd wurde in Schwefelsäure gelöst. Auf Zusatz einer grossen Menge von Wasser fiel ein hellgelbes Pulver nieder, das mit heissem Wasser anhaltend ausgewaschen wurde. Dieser Niederschlag abermals in Schwefelsäure gelöst zeigte trotzdem vor dem Spectralapparate in kalt gesättigter Lösung und in 22 Cm. dicker Schicht die Didymlinie c. Eine Wiederholung der Operation blieb erfolglos, denn die Salpetersäure sowohl verdünnt als concentrirt angewandt nahm kein Didym mehr auf.

Es sei schon hier bemerkt, wie auch Marignac angiebt, dass auf geglühtes reines Ceroxydoxydul Salpetersäure und Salzsäure in der Kälte gar nicht, in der Wärme, selbst wenn man einen galvanischen Strom durchleitet, nur spurenweise einwirken, während concentrirte Schwefelsäure es leicht mit citronengelber Farbe löst.

1864 theilt Gibbs¹⁾ eine Methode zur Darstellung reiner Cerpräparate mit, die im Wesentlichen H. Zschiesche²⁾ in seiner 1869 erschienenen Arbeit befolgt.

Es wurde jetzt nach diesen Angaben das nach den oben angeführten Methoden erhaltene sehr didymarme Cersalz in Schwefelsäure gelöst, mit concentrirter Salpetersäure und Mennige versetzt und anhaltend und heftig über Kohlenfeuer gekocht. Die Flüssigkeit nahm hierbei eine tief pomeranzengelbe Färbung an, die auch schon in der Kälte nach einigem Stehen eintritt. Mennige und Salpetersäure wurden abwechselnd in kleinen Portionen so lange zugesetzt, als die Lösung mit Bleiessig versetzt noch einen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd gab.

Als diese Reaction nicht mehr eintrat, wurde nach $1\frac{1}{2}$ Stunden das Gemenge im Kochen erhalten, wobei von Zeit zu Zeit die verdampfte Salpetersäure ersetzt wurde.

¹⁾ Sill. Am. J. [2] 37, 352. — Zeitschr. anal. Chem. 3, 396. — Dies Journ. 94, 128.

²⁾ Dies Journ. 70, 65.

Nach dem Erkalten und Absitzen des Bleiniederschlages wurde die überstehende klare Lösung mit einem Heber abgezogen, der Rückstand wiederholt mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade digerirt und alle diese Lösungen vereint in einer Porcellanschale über freiem Feuer bis zum dicken Syrup eingedampft. Man darf beim Concentriren nicht zu weit gehen, da sich sonst basisches in Wasser unlösliches Didymsalz abscheidet, das später mit dem Cersalz zusammen niederfällt; andererseits ist es wieder von Vorthail, den Syrup so concentrirt wie möglich zu machen, weil sonst beim Fällen viel Cer in Lösung bleibt, das man nur durch Wiederholung der Operation gewinnen kann. Dieser Syrup wurde mit sehr viel siedend heissem Wasser in einen geräumigen Glascylinder gespült, wo sich das basische Cernitrat als sehr hellgelber Niederschlag absetzte. Auf 1 Vol. Niederschlag wurden circa 8—10 Vol. siedendes Wasser verbraucht. Kochendes Wasser ist bei dieser Fällung durchaus zu empfehlen, da bei Anwendung von kaltem der Niederschlag sich erst in vielen Tagen vollkommen absetzt, während es mit heissem Wasser sehr schnell geht.

Nachdem der Niederschlag von basischem Cernitrat circa 20 Mal durch Decantiren mit heissem Wasser (jedes Mal Verdünnung auf $\frac{1}{10}$) ausgewaschen war, wurde er noch auf dem Bunsen'schen Saugfilter lange und anhaltend ebenfalls mit siedendem Wasser behandelt, was viel Zeit beansprucht, da derselbe schleimig ist und deswegen ungemein fest zusammenbackt.

Dieser in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, die überschüssige Säure abgeraucht und mässig geglüht, bis die Masse weiss geworden, wobei sie Ceroydulsulphat übergeht, wurde alsdann mit kaltem Wasser aufgenommen, worin alles schwefelsaure Ceroydul neben wenig schwefelsaurem Bleioxyd in Lösung ging. Diese Lösung, durch Schwefelwasserstoff entbleit, schied beim Eindampfen auf dem Wasserbade farblose wasserhelle Krystalle von schwefelsaurem Ceroydul aus, die in kalt gesättigter Lösung in 22 Cm. langer Schicht vor

dem Spectroscop ein vollkommen reines Spectrum gaben. Selbst als die Cerschicht 72 Cm. betrug, war keine Didymabsorptionslinie sichtbar.

Somit war eine Methode gefunden, nach der man bis zu einem gewissen Grade wenigstens (siehe Abschnitt I) didymfreies Cersalz darstellen konnte.

Die grösste Sorgfalt beim Auswaschen des Cerniederschlags muss nochmals betont werden. Eine Portion, die um Zeit zu sparen, weniger lange ausgewaschen wurde, zeigte kein vollkommen reines Spectrum.

Gibbs erhielt nach eigener Angabe bei Anwendung seiner Methode kein didymfreies Cerpräparat. Ein dahin gehender Versuch bestätigte es. Bei Wiederholung der Operation ergab sich jedoch ein Cersalz, das in 72 Cm. langer Schicht ein völlig reines Spectrum zeigte.

Die Gibbs'sche Methode wird durch die Wiederholung ziemlich kostspielig und zeitraubend, weswegen zur Darstellung didymfreier Cerpräparate folgender Weg zu empfehlen ist.

Die aus dem Cerit erhaltenen Oxalate des Cers, Lanthans und Didyms werden für sich ohne Magnesia alba geglüht, in Salpetersäure gelöst und durch verdünnte Schwefelsäure das Cer als basisches schwefelsaures Ceroxydoxydul gefällt. Aus diesem Niederschlage wird alsdann, nachdem er durch Decantiren ausgewaschen worden ist, nach der soeben detaillirt beschriebenen Gibbs'schen Methode das Cer didymfrei dargestellt.

Man kann sich auf diese Weise in kurzer Zeit eine grosse Menge didymfreien Cersalzes darstellen.

Die farblosen Krystalle des schwefelsauren Ceroxyduls enthielten jedoch noch Eisen, Alkali, Kalk und Magnesia, welche Stoffe aus der Mennige, den Säuren und Gefässen stammten und vom Cer hartnäckig zurückgehalten werden. Sie wurden daher in viel Wasser gelöst, und aus dieser verdünnten Lösung durch reine Oxalsäure das Cer gefällt, die Oxalate sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen, getrennt und geglüht. Das hierbei resultirende Ceroyd-

oxydul, das in der Kälte eine sehr hellgelbe, in der Wärme eine citronengelbe Farbe besitzt, wurde alsdann in concentrirter reiner Schwefelsäure gelöst, die überschüssige Säure abgeraucht und die Masse weiss geglüht, wobei das Oxydulsalz entsteht. Dieses wird in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst, das etwa beigemengte Oxyd durch schweflige Säure reducirt und die Lösung dann zum Sieden erhitzt, wobei sich fast alles Sulphat ausschied und mit siedendem Wasser gewaschen wurde. Das schwefelsaure Ceroxydul, mehrmals auf die angegebene Weise umkrystallisirt, war völlig frei von allen Beimengungen.

Die von O. Popp¹⁾ in Vorschlag gebrachte und von C. Erk mit Erfolg angewandte Methode gab bei einmaliger Anwendung ein Cerpräparat, das in 22 Cm. dicker Schicht mit grosser Schärfe die Didymlinien c und e zeigte. Erst bei Wiederholung der Operation wurde ein Cersalz erhalten, das auch in 72 Cm. dicker Schicht keinen Didymstreifen erkennen liess. —

III. Das Atomgewicht des Ceriums.

Die über das lanthan- und didymfreie Cerium vorliegenden Angaben sind folgende:

	(O=100)	(H=1)
1849. Marignac ²⁾ fand durch Analyse des schwefels. Ceroxyduls die Zahl	590,20	47,216
durch Titiren der Schwefelsäure im schwefels. Ceroxydul durch Chlorbaryum	590,80	47,26
1853. Kjerulf ³⁾ aus oxals. Ceroxydul . .	727,33	58,186
1858. Jegel ⁴⁾ aus schwefels. Ceroxydul .	576,30	46,104
	576,25	46,020

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 131, 359. 1864.

²⁾ Ann. ch. phys. 27, 209. — Dies Journ. 48, 406. — Ann. Chem. Pharm. 68, 212.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 87, 12.

⁴⁾ Dies Journ. 73, 200. — Ann. Chem. Pharm. 105, 45.

	(O=100)	(H=1)
1858. Jegel durch Bestimmung des im Ceroxydoxydul mehr als im Oxydul vorhandenen Sauerstoffs	575,65	46,050
1859. Rammelsberg ¹⁾ aus oxals. Cer- oxydul	575,90	46,070
1869. Ch. Wolff ²⁾ aus der Analyse von 2(CeOSO ₃) + 5HO	--	45,784 45,754 45,741
aus der Analyse von 3(CeOSO ₃) + 5HO	—	45,699 45,664

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, ist das Atomgewicht des Cers mit wenigen Ausnahmen aus den Analysen des schwefelsauren und oxalsauren Ceroxyduls bestimmt worden. Die Wahl des ersteren Salzes für diesen Zweck ist jedoch, wie aus dem Folgenden zu ersehen sein wird, durchaus zu verwerfen, und fiel daher auf das Oxalat.

Zunächst lag der Plan vor, das wasserfreie schwefelsaure Ceroxydul durch Glühen in Oxydoxydul überzuführen, und aus dem Verhältnisse des letzteren zum ersteren das Atomgewicht zu bestimmen; eine Methode, die keine Fehlerquellen einschloss, die aber an der Darstellung des wasserfreien Ceroxydulsulphats scheiterte.

Schwefelsaures Ceroxydul wurde 8 Mal umkrystallisiert, um es von überschüssiger Schwefelsäure zu befreien. Die in einer Achatreibschale fein gepulverten Krystalle wurden mit Alkohol von 96 pCt. digerirt, der alsdann abfiltrirt und in einer Glasschale verdunstet wurde. Es blieb eine ziemlich beträchtliche Menge Schwefelsäure zurück, der kein Cer beigemischt war. Das Sulphat, jetzt in Wasser gelöst und aus kalt gesättigter Lösung durch Kochen ausgeschieden, gab, von Neuem mit Alkohol be-

¹⁾ Pogg. Ann. 108, 43. — Dies Journ. 77, 68. — Berichte der Berliner Akademie April 1859.

²⁾ Zeitschr. anal. Chem. 8, 525. — Zeitschr. Chem. N. F. 4, 671.

handelt, an denselben keine Schwefelsäure mehr ab. Es scheint diese Fehlerquelle, dass schwefelsaures Ceroxydul so hartnäckig freie Schwefelsäure zurückhält, in den angeführten Arbeiten übersehen worden zu sein, denn es findet sich hierüber nirgends eine Notiz. Auch hat sich Niemand der Mühe des so häufigen Umkrystallisirens unterzogen, wodurch der Fehler verkleinert wird. Nur Marignac giebt an, sein Sulphat fünf Mal umkrystallisirt zu haben. Die Befreiung von überschüssiger Schwefelsäure gelingt nur durch Behandeln mit starkem Alkohol.

Marignac führt an, dass schwefelsaures Ceroxydul bei einer Temperatur, die weit unter der Rothgluth liegt, getrocknet werden kann, bis das Gewicht constant bleibt. Erst in der Rothglühhitze erleidet das Salz unter Zersetzung einen neuen Verlust, worauf es sich in Wasser nicht mehr ohne Rückstand löst. Die hierüber angestellten Versuche bestätigten die Richtigkeit der ersten Angabe. Anders dagegen verhält es sich mit der Löslichkeit des geglühten Salzes in Wasser. Hatte das Sulphat nur wenig Schwefelsäure verloren, so löste es sich vollständig in Wasser; nur wenn das Salz beim Erhitzen eine grössere Menge Schwefelsäure abgegeben hatte, war es nicht mehr ohne Rückstand löslich. Es schliesst demnach die Wasserbestimmung aus dem Glühverlust einen bedeutenden Fehler in sich.

Aus der Unmöglichkeit, das schwefelsaure Ceroxydul wasserfrei zu erhalten, ergab sich auch die Unmöglichkeit, durch blosses Glühen das Atomgewicht zu bestimmen.

Die zu diesem Zwecke angestellten Versuche wurden im Apparate Fig. V vorgenommen.

A ist ein Luftbad, das durch eine Spirituslampe erhitzt wird, D eine circa 2 Cm. über dem Boden und 1 Cm. unter dem Ballon B und Thermometer C angebrachte Platte aus dünnem Kupferblech, um eine gleichmässige Temperatur zu erzielen. Im Ballon B befindet sich das Sulphat. Das Knierohr a mündet dicht über dem Boden von B und ist vom Salz rings umgeben, das Rohr b reicht

nur wenig in B hinein und führt dann in den mit Barytwasser gefüllten Ballon E.

Während des Versuches wird durch einen bei H angebrachten Aspirator Luft durch den ganzen Apparat gesogen, die in G durch Kalilauge und in F durch Schwefelsäure streicht. Man musste bei dieser Anordnung des Apparates sofort den Beginn der Zersetzung durch Bildung von schwefelsaurem Baryt im Ballon E wahrnehmen können. Es wurde nun das Luftbad erwärmt. Die Temperatur wurde mehrere Stunden lang auf 150° erhalten, während welcher Zeit sich reichlich Wasser im Rohre b niederschlug, das durch Erhitzen nach E getrieben wurde. Als sich kein Wasser mehr condensirte, wurde die Temperatur allmählig gesteigert. Fünf Stunden wurde sie auf 280° erhalten, dann schliesslich auf 350° gesteigert, ohne dass mehr Wasser abgegeben wurde oder Zersetzung eintrat. Nach dem Erkalten des Apparates im trocknen Luftstrom wurde ein Theil des Salzes in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre gebracht, der nicht von der Substanz eingenommene Raum auf's Sorgfältigste mit einer Federfahne von anhaftenden Theilen des Sulphats gereinigt und dann das Rohr über der Lampe erhitzt.

Sofort condensirte sich im kälteren Theil des Rohres reichlich Wasser von stark saurer Reaction. Man kann demnach das schwefelsaure Ceroxydul nicht ohne Zersetzung wasserfrei erhalten, wohl aber bei einer Temperatur, die zwischen 150—200° liegt, bis zu constantem Gewichte trocknen.

Auch die Bestimmung der Schwefelsäure im Ceroxydulsulphat als schwefelsaurer Baryt ist fehlerhaft, was ebenfalls Maignac schon hervorhebt. Der Barytniederschlag reisst nicht ganz unbedeutende Mengen Cersalz mit nieder, die ungeachtet des anhaltendsten Auswaschens sich nicht entfernen lassen. Auch besitzt der schwefelsaure Baryt, der in reinem oder saurem Wasser fast unlöslich ist, in Cerlösungen eine ziemlich merkliche Löslichkeit.

Zu einer Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalte

wurde aus einer Bürette so lange titrirte Cerlösung hinzugesetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Nach dem Abfiltriren des Barytniederschlages wurde das Cer durch oxalsaures Ammon gefällt. Zwei Versuche ergaben folgendes Resultat:

Statt 0,5634 schwefels. Baryt wurde erhalten 0,5570
oder 98,86 %.

Statt 0,5800 Ceroxydoxydul wurde erhalten 0,5877
oder 101,15 %.

Statt 0,5634 schwefels. Baryt wurde erhalten 0,5573
oder 98,92 %.

Statt 0,5800 Ceroxydoxydul wurde erhalten 0,5890
oder 101,55 %.

Der Barytniederschlag enthielt Cer und umgekehrt das Ceroxydoxydul Baryt beigemischt.

Bisher hat man sich zur Bestimmung des Atomgewichts aus dem Oxalate des durch Fällung des schwefelsauren Ceroxyduls durch oxalsaures Ammon erhaltenen Niederschlages bedient, und hierbei übersehen, dass auf diese Weise dargestelltes oxalsaures Ceroxydul stets Schwefelsäure enthält.

Schwefelsaures Ceroxydul wurde aus sehr verdünnter Lösung als Oxalat gefällt, und dieses anfangs durch Decantiren, dann auf dem Filter¹⁾ mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat gab sehr bald mit Chlorbaryum versetzt keine Färbung, während der Niederschlag selbst nach tagelangem Auswaschen in Salpetersäure gelöst, die Schwefelsäurereaction gab. Es wurde daher das Oxalat in kochende concentrirte Salzsäure eingetragen, worin es sich leicht löste, und alsdann diese Lösung, in der Papierfasern suspendirt waren, in eine stark verdünnte Lösung von Oxalsäure filtrirt. Es schied sich sofort das Oxalat aus, welches mit heissem Wasser ausgewaschen wurde. Dieses Oxalat, in Salpetersäure gelöst, gab weder mit Chlor-

¹⁾ Im Verlauf der ganzen Arbeit wurden nur mit Salzsäure ausgezogene Filter angewandt.

baryum, noch mit Silbersolution eine Trübung. Es war völlig frei von Schwefelsäure und Chlor. Der Niederschlag wurde auf dem Filter bei circa 60° getrocknet und alsdann mit einem Platinlöffel nur aus der Mitte des Filters, um zu vermeiden, dass Papierfasern hineinkommen, das Oxalat herausgenommen. Frei von beigemengter Oxalsäure war das Salz ebenfalls, denn in feuchtem Zustande auf Lackmuspapier gebracht rief es keine Farbänderung hervor.

Das so erhaltene oxalsaure Ceroxydul diente zur Atomgewichtsbestimmung.

Es war jetzt noch die Frage zu entscheiden, bei welcher Temperatur man dieses Salz trocknen müsse.

Beringer¹⁾ sagt vom oxalsauren Ceroxydul, dass es drei Atome Wasser enthält, die es bei 260° noch nicht fahren lässt.

Jegel²⁾ giebt an, dass es bei 160° , dem Beginn seiner Zersetzung, noch nicht alles Wasser abgebe.

Erk³⁾ führt an, dass das Oxalat das letzte Wasser nicht ohne Zersetzung des Salzes abgiebt, indem bei einer Temperatur von 180° das Oxalat eine dunklere Färbung annimmt. Ferner giebt Erk an, dass das lufttrockne Ceroxalat $4\text{H}_2\text{O}$ enthält, bei 100° getrocknet aber nur $1\text{H}_2\text{O}$. Ueber Schwefelsäure verliert das lufttrockne Oxalat bis zu 3 pCt. Wasser.

Um diese Frage zu entscheiden, wurde der Ballon B des beim Trocknen des Sulphats beschriebenen Apparates Fig. V mit dem Oxalat angefüllt. Als die Temperatur auf 115° gestiegen war, schlug sich im Ballon E kohlen-saurer Baryt nieder. Bei einem zweiten Versuche trat die Zersetzung schon bei 111° ein, was eine auffallende Erscheinung ist, da die Oxalsäure für sich erst bei 150° zersetzt wird.

Es wurde nun das Oxalat, auf Uhrgläsern vertheilt,

1) Ann. Chem. Pharm. **42**, 134.

2) Dies Journ. **78**, 200. — Ann. Chem. Pharm. **105**, 45.

3) Jenaische Zeitschr. **6**, 299. — Zeitschr. Chem. N. F. **7**, 111.

unter Schwefelsäure-Exsiccatore gebracht und alle zwei Tage die Gewichtsabnahme bestimmt. In den ersten 14 Tagen nahm das Gewicht stark ab, ungefähr 3 pCt., doch von da ab schwankte es, obgleich die Schwefelsäure erneut wurde. Das so getrocknete Oxalat war sehr hygroskopisch; stand es nur wenige Secunden an der Luft unbedeckt, so war eine Gewichtszunahme zu constatiren. Es wurde daher nur lufttrocknes Oxalat zur Atomgewichtsbestimmung benutzt.

Die Verbrennung des oxalsauren Ceroxyduls geschah im Sauerstoffstrom hinter Kupferoxyd. Der Sauerstoff wurde, um ihn von Spuren Kohlensäure zu befreien, über Kalkmilch aufgefangen. Er wurde stets mindestens zwei Tage vor dem Gebrauch dargestellt und während dieser Zeit wiederholt mit der Kalkmilch geschüttelt. Nach dem Austritt aus dem Gasometer strich der Sauerstoff durch zwei Liebig'sche Kugelapparate mit Kalilauge, dann durch zwei je 70 Cm. lange, mit durch Schwefelsäure getränkten Bimsteinstücken angefüllte Röhren und einen Kugelapparat mit Schwefelsäure, und hierauf erst in das Verbrennungsrohr, das $1\frac{1}{2}$ Meter lang war. Die Kupferoxydschicht hatte eine Länge von 1 Meter. Das Oxalat wurde in drei Platinschiffen in das Rohr gebracht. Die Verbrennungsprodukte wurden folgendermaassen aufgefangen. Das Wasser in einem Uförmigen Chlorcalciumapparate, die Kohlensäure in zwei Liebig'schen Kugelapparaten mit 35procentiger Kalilauge. Die aus diesen Apparaten durch den trocknen Luftstrom aufgenommene Feuchtigkeit wurde in einem 10 Cm. langen, mit Stücken trocknen Kalis angefüllten Rohre absorbirt. Mit diesem Rohre war ein zweites eben solches verbunden, um das Eindringen von Feuchtigkeit und Kohlensäure von Aussen zu verhindern. Die Anordnung des Apparates zeigt Fig. IV.

Um die Reinheit des Sauerstoffs zu constatiren, wurden die gewogenen Vorlagen vorgebracht und 5 Stunden lang, die Dauer einer Verbrennung, das Rohr im Glühen erhalten, während welcher Zeit der Sauerstoff durchstrich.

Eine Gewichtszunahme der Vorlagen hatte nicht stattgefunden. Vor jeder Verbrennung wurde das Rohr im Sauerstoffstrom ausgeglüht und erst dann das Oxalat hineingebracht. Durch die Vorlagen wurde jedes Mal vor der Wägung durch Schwefelsäure, Kalilauge und Chlorcalcium getrocknete und gereinigte Luft durchgesogen. Die Wägungen wurden auf einer Wage vorgenommen, auf der bei 100 Grm. Belastung noch 0,1 Milligramm. einen deutlichen Ausschlag gab. Die Gewichte waren unter einander genau verglichen. Ferner wurden bei den Wägungen der Vorlagen und der Substanz, die im Platinschiff im Reagensglase verkorkt gewogen wurde, stets Gegengewichte von gleichem Materiale angebracht, so dass die Gewichts Differenz nur durch Platingewichte ausgeglichen werden konnte. Die Gegengewichte waren in ihren einzelnen Theilen mit den Vorlagen verglichen, so dass an beiden Armen des Wagebalkens stets gleiche Mengen Glas, Platin, Kork, Kalilauge und Chlorcalcium wirkten. Die Korke waren mit Paraffin getränkt.

Zehn Verbrennungen, jedes Mal mit 10 Grm. Substanz, wurden ausgeführt. Das Atomgewicht wurde durch folgende Berechnung gefunden: Von der zur Verbrennung abgewogenen Substanz wurde das im Chlorcalciumapparate condensirte Wasser subtrahirt und so das Gewicht des wasserfreien oxalsauren Ceroyduls gefunden. Bei allen zehn Verbrennungen wurde aus dem Verhältnisse der der Summe der Kohlensäure äquivalenten Menge Oxalsäure zum Ceroydul das Atomgewicht berechnet. In den fünf letzten Analysen, wo auch das bei der Verbrennung resultirende Ceroydoxydul¹⁾ gewogen wurde, ist ferner noch aus dem Verhältnisse der Oxalsäure zum Ceroydoxydul das Atomgewicht bestimmt.

Den Berechnungen sind nach Stas das Atomgewicht des Sauerstoffs = 15,96 und das des Kohlenstoffs = 11,97 zu Grunde gelegt. Die Resultate der Verbrennungen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

¹⁾ Dass bei der Verbrennung des oxalsauren Ceroyduls Ceroydoxydul entsteht, ist im nächsten Abschnitte nachgewiesen.

230 Bührig: Darstellung, Atomgewicht und analytische

No.	Lufttrocknes oxalsäures Ceroxydul.				Wasser			Kohlensäure.				Oxal- säure C ₂ O ₃	Ceroxydxydul.				Atomgewicht		Procentgehalt.	
	I.	II.	III.	Sum- me.	H ₂ O	I.	II.	III.	Sum- me.	I.	II.		III.	Sum- me.	aus C ₂ O ₃	aus C ₂ O ₃ u. C ₂ O ₃	H ₂ O	C ₂ O ₃		
1	3,1314	3,0644	3,6583	9,8541	2,1987	3,3895	0,2969	0,0078	3,6942	3,0225	—	—	—	—	94,1635	—	22,3126	30,6725		
2	3,3583	2,6882	3,5103	9,5568	2,1269	3,3755	0,1957	0,0040	3,5752	2,9251	—	—	—	94,1514	—	22,3020	30,6774			
3	3,4268	2,6112	3,2576	9,2956	2,0735	3,3902	0,0870	0,0073	3,4945	2,8509	—	—	—	94,1560	—	22,3062	30,6800			
4	3,6790	2,8932	3,4773	10,0495	2,2364	3,4085	0,3476	0,0143	3,7704	3,0848	—	—	—	94,1190	—	22,3051	30,6955			
5	3,7465	3,0992	3,9792	10,8249	2,4145	3,3838	0,5883	0,0185	4,0586	3,3207	—	—	—	94,1214	—	22,3050	30,6765			
6	3,5059	2,7162	3,1458	9,3679	2,0907	3,3128	0,1890	0,0100	3,5118	2,8732	1,7250	1,3395	1,5506	4,6150	94,1190	94,1950	22,3177	30,6769		
7	3,3298	2,8675	3,5678	9,7646	2,1769	3,3510	0,3015	0,0091	3,6616	2,9929	1,6348	1,4117	1,7668	4,8133	94,1210	94,2298	22,2938	30,6813		
8	3,6266	2,8197	3,4563	9,9026	2,2073	3,3707	0,3861	0,0071	3,7139	3,0986	1,7910	1,3889	1,7025	4,8824	94,1025	94,2381	22,2901	30,6849		
9	3,4865	2,9749	3,4662	9,9876	2,2170	3,3072	0,4107	0,0072	3,7251	3,0478	1,7180	1,4649	1,7142	4,8971	94,1520	94,2376	22,3092	30,6693		
10	3,2145	3,0432	3,2747	9,5524	2,1267	3,0933	0,4607	0,0145	3,5736	2,9227	1,5841	1,4996	1,6137	4,6974	94,1350	94,2250	22,3102	30,6712		
1-10	—	—	—	98,0660	21,8686	—	—	—	36,7688	30,0885	—	—	—	94,1304	—	22,2998	30,6768			
5-10	—	—	—	43,5051	10,3186	—	—	—	18,1859	14,8794	—	—	—	23,9052	—	—	—			
														Mittel hiervon						
														94,1782						

Das nach der Verbrennung des Oxalats in den Platinschiffen zurückgebliebene Oxydoxydul konnte in den ersten Analysen nicht gewogen werden, da die Schiffchen an's Glas angeschmolzen waren. Bei den letzten Versuchen wurden die drei mit Substanz angefüllten Schiffe in einem einzigen langen Schiffe in das Rohr gebracht und konnten unversehrt nach der Verbrennung herausgenommen und gewogen werden.

Aus dem Verhältnisse der Oxalsäure zum Ceroxydul berechnet sich im Mittel der zehn Analysen das Atomgewicht des Ceriums zu 94,1304; aus dem Verhältnisse der Oxalsäure zum Ceroxydoxydul ergibt sich im Mittel der fünf Verbrennungen die Zahl 94,2260; das Mittel dieser beiden giebt Cerium = 94,1782.

IV. Analytischer Theil.

Schwefelsaures Ceroxydul eignet sich in dieser Form keineswegs zur Wägung, was aus dem Vorhergehenden zur Genüge erhellt. Es verliert aber über der Devilleschen Gebläselampe vollkommen alle Schwefelsäure, wobei es in hell lachsfarbenes Oxydoxydul übergeht. Nach zweimaligem Weissglühen ist das Gewicht bei circa $\frac{1}{2}$ Grm. Substanz fast immer constant. Wiederholt wurde das auf diesem Wege erhaltene Oxydoxydul¹⁾ auf Schwefelsäure geprüft, doch stets rein gefunden.

20 Cbcm. einer Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul wurden in einem gewogenen Tiegel auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, das ausgeschiedene Salz entwässert und darauf geglüht. Das Gewicht des entstandenen Oxydoxyduls betrug 0,7705 Grm. und enthielt keine Spur von Schwefelsäure. Das zweite Mal gaben 20 Cbcm. der Lösung 0,7702 Grm., die von Neuem mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Dampfbade digerirt wurden. Nach dem Abrauchen der überschüssigen Säure wurde der Tiegel

¹⁾ Das Ceroxydoxydul löst sich leicht in Jodkalium und Salzsäure unter Jodabscheidung.

abermals der Weissgluth ausgesetzt. Das Gewicht des Oxydoxyduls betrug nun zwar 0,7710 Grm., doch war keine Spur von Schwefelsäure nachweisbar.

Oxalsaures Ceroxydul eignet sich als solches ebenfalls nicht zur Wägung, da es nicht mit constantem Wassergehalt erhalten werden kann. Man muss das Oxalat, um es in die zur Wägung geeignete Form zu bringen, ebenfalls einige Minuten der Weissgluth aussetzen, wobei es in hell lachsfarbenes Ceroxydoxydul übergeht. Ferner ist Weissgluth aus dem Grunde schon erforderlich, weil das Oxalat hartnäckig Schwefelsäure und andere Säuren, aus deren Lösungen der Niederschlag erhalten ist, zurückhält. Mehrmals wurde versucht, oxalsaures Ceroxydul über der Berzelius-Lampe bis zu constantem Gewicht zu glühen, doch gelang es nicht, während es in der Weissgluth leicht und schnell gelingt.

20 Cbcm. der obigen Lösung von schwefelsaurem Ceroxydulsulphat wurden mit oxalsaurem Ammon versetzt; der Niederschlag, abfiltrirt und ausgewaschen, wog nach dem Glühen in dem einen Falle 0,7706 Grm., im anderen 0,7716 Grm. Dieses Ceroxydoxydul, jetzt mit Schwefelsäure behandelt und alsdann geglüht, wog 0,7708 Grm. und 0,7712 Grm.

Das Ceroxydoxydul, durch Glühen des Oxalats über der Berzelius-Lampe erhalten, oder durch Glühen im Sauerstoffstrom, zeigte stets eine sehr hell citronengelbe Farbe, während das über der Deville'schen Gebläselampe geglühte Oxalat oder Sulphat eine helle Lachsfarbe zeigte. Ferner erleidet das citronengelbe Oxydoxydul beim Uebergange in das lachsfarbene noch eine Gewichtsabnahme von circa 0,3 pCt. Selbst als das Cersalz einer abermaligen Behandlung mit Mennige und Salpetersäure unterworfen wurde, traten diese Unterschiede hervor.

Um zu ermitteln, ob das auf verschiedene Weise erhaltene Ceroxydoxydul in seiner Zusammensetzung constant ist, wurde der mehr als dem Oxydul entsprechende Sauerstoff durch jodometrische Titirung festgestellt.

Neun Bestimmungen wurden ausgeführt: a, b, c mit

dem durch Glühen des Oxalats im Sauerstoffstrom erhaltenen Oxydoxydul; d, e, f mit dem durch Glühen des Ceroxydulsulphats; und endlich g, h und i mit dem durch Glühen des Oxalats in der Weissgluth erhaltenen. Das Ceroxydoxydul wurde mit chlorfreier Salzsäure und reinem Jodkalium in einer Kohlensäure-Atmosphäre in einem Glasrohre eingeschmolzen. Die Substanz wurde in einem Glasschiffchen¹⁾ von der in Fig. VI dargestellten Form gewogen und in das Rohr hineingleiten gelassen. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte schon Jodabscheidung, bei circa 80° löste sich die ganze Masse zu einer von ausgeschiedenem Jod dunkel violett gefärbten klaren Flüssigkeit, die in einen 500 Cbcm. fassenden Ballon gespült und bis zur Marke mit ausgekochtem Wasser verdünnt wurde.

Auf circa 4 Grm. Substanz wurden ungefähr 8 Grm. Jodkalium und 30 Cbcm. Salzsäure genommen. Die zum Titiren bestimmte Jodlösung war durch Auflösen von 8 Mal umsublimirtem und 4 Wochen über Schwefelsäure getrocknetem Jod in reinem Jodkalium dargestellt worden. Zum Lösen, Verdünnen, sowie zum Ausspülen der Gefässe wurde nur stark ausgekochtes Wasser benutzt, selbstverständlich auch zur Darstellung der schwefligen Säure.

Der Inhalt der angewandten Ballons und Pipetten war genau ausgewogen und unter einander verglichen worden. Die Wägungen hierbei wurden alle auf den luftleeren Raum reducirt, wobei das spec. Gewicht des Glases zu 2,52 angenommen wurde. Ferner wurde nach Stas allen Berechnungen zu Grunde gelegt, dass das Kilogramm. Messing 125 Cbcm., das Kilogramm. Platin 47 Cbcm. Luft verdrängt.

Bei jeder Titrirung wurden 50 Cbcm. Cerlösung mit 200 Cbcm. schwefliger Säure versetzt und alsdann der Ueberschuss letzterer Säure nach Zusatz von einigen Cbcm.

¹⁾ Die Glasschiffe waren aus einem Reagensglase angefertigt, indem dieselben auf einer Seite plattgedrückt wurden; am unteren Ende erhielten sie eine seitliche Oeffnung.

234 Bührig: Darstellung, Atomgewicht und analytische

verdünnter Stärkelösung durch die Jodlösung titirt. An der Bürette, aus der die Jodlösung zugesetzt wurde, konnte $\frac{1}{20}$ Cbcm. geschätzt werden. Bei 260 Cbcm. Wasser, die mit Stärkekleister versetzt waren, trat erst nach Zusatz von 0,105 Cbcm. Jodlösung Blaufärbung ein, und wurde daher so viel stets als Correction in Abzug gebracht. Bei Feststellung dieser Correction wurde mit einer 10 Mal schwächeren Jodlösung operirt.

Der Titre der schwefligen Säure wurde vor und nach jedem Versuche gestellt. Wenn mindestens drei auf einander folgende Titrirungen gleiche Resultate gaben, wurde der Versuch als beendet angesehen. Die Resultate der Titrirungen sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

a)	4,7098	Grm. Ceroxydoxydul	gaben	1,7235	Jod =	0,2171	Sauerstoff
b)	4,0460	„	„	1,4858	„ =	0,1871	„
c)	4,3961	„	„	1,6077	„ =	0,2025	„
d)	4,0628	„	„	1,5078	„ =	0,1899	„
e)	4,0670	„	„	1,5328	„ =	0,1929	„
f)	4,1840	„	„	1,5584	„ =	0,1963	„
g)	3,7540	„	„	1,4167	„ =	0,1784	„
h)	3,3357	„	„	1,2392	„ =	0,1561	„
i)	3,9575	„	„	1,4723	„ =	0,1854	„

Hiernach ergibt sich die Zusammensetzung des Ceroxydoxyduls aus den Titrirungen:

	a	b	c	d	e	f
Cerium:	85,519	85,515	85,519	85,519	85,529	85,529
Sauerstoff:	14,481	14,485	14,481	14,481	14,471	14,471
		g	h	i		
Cerium:		85,539	85,529	85,509		
Sauerstoff:		14,461	14,471	14,491		

während die Formel Ce_3O_4 folgendes procentische Verhältniss verlangt (Cerium = 94,1782)

$$\begin{aligned} \text{Cerium} &= 18,568 \\ \text{Sauerstoff} &= 18,432. \end{aligned}$$

Wenn gleich die Uebereinstimmung der durch Titirung gefundenen Zahlen mit den berechneten so ausgezeichnet ist, dass man die auf drei verschiedene Weisen

erhaltenen Sauerstoffverbindungen des Cers unbedingt gleichsetzen und sie als nach der Formel Ce_2O_3 zusammengesetzt betrachten kann, so ist doch diese Methode unzulässig zur Atomgewichtsbestimmung des Ceriums, wie Jegel es thut, denn berechnet man aus obigen Analysen das Atomgewicht, so schwankt es zwischen den sehr weiten Grenzen 94,229 und 90,653.

Nachdem so die Form der Wägung festgestellt worden, wurde die Vollständigkeit der Fällung des schwefelsauren Ceroxyduls untersucht, und zwar die Fällung des Cers durch Oxalsäure (A), durch oxalsaures Ammon (B) und durch Ammoniak (C) aus neutraler Lösung, durch oxalsaures Ammon aus salzsaurer (D) und essigsaurer (E) Lösung¹⁾, und schliesslich die Fällung durch schwefelsaures Natron (F) als schwefelsaures Ceroxydulnatron. Zwei Versuchsreihen wurden mit Lösungen von Ceroxydulsulphat von bekanntem Gehalt angestellt, deren Resultate unten zusammengestellt sind. Das eine Mal enthielt die Lösung in 60 Cbcm. im Mittel zweier Versuche 0,9095 Grm. Ce_2O_3 , das andere Mal in 20 Cbcm. 0,7710 Grm. Ce_2O_3 .

	I.	II.
A.	{ 0,9110 Grm. = 100,5 pCt. 0,9128 „ = 100,3 „	0,7706 Grm. = 99,96 pCt. 0,7698 „ = 99,84 „
B.	{ 0,9052 „ = 99,5 „ 0,9128 „ = 100,3 „	0,7691 „ = 99,75 „ 0,7700 „ = 99,74 „
C.	{ 0,9084 „ = 99,88 „ 0,9113 „ = 100,2 „	0,7712 „ = 100,2 „ 0,7714 „ = 100,5 „
D.	{ 0,9096 „ = 100,0 „ 0,9094 „ = 100,0 „	0,7713 „ = 100,4 „ 0,7711 „ = 100,1 „
E.	{ 0,9102 „ = 100,07 „ 0,9098 „ = 100,03 „	0,7709 „ = 99,98 „ 0,7703 „ = 99,97 „
F.	{ 0,9058 „ = 99,6 „ 0,9058 „ = 99,6 „	0,7705 „ = 99,95 „ 0,7715 „ = 100,06 „

¹⁾ Hierbei wurde die Ceroxydulsulphatlösung das eine Mal mit 4 Cbcm. concentrirter Salzsäure, das andere Mal mit 4 Cbcm. concentrirter Essigsäure versetzt.

Zur Fällung des schwefelsauren Ceroxyduls durch schwefelsaures Natron ist noch Folgendes hinzuzufügen: Gibbs, der diese Methode vorschlägt, ohne jedoch Zahlenangaben zu machen, empfiehlt das schwefelsaure Doppelsalz auf dem Filter durch Salzsäure zu lösen und dann das Cer durch oxalsaures Ammon zu fällen. Das Doppelsalz löst sich jedoch nur schwierig in Salzsäure, während die Lösung leicht von Statten geht, wenn erst das Doppelsalz vom Filter in eine Platinschale gespült wird, dann einige Zeit auf dem Wasserbade mit Ammoniak digerirt, und endlich nach Verdünnen mit Wasser in Salzsäure gelöst wird.

Zu bemerken ist ferner noch, dass die Fällung des Ceroxyduls durch Ammoniak völlig verhindert wird durch Weinsäure und Citronensäure. Zucker und Ameisensäure üben keinen schädlichen Einfluss aus. Ist eine Cersalzlösung mit viel essigsaurem Ammon versetzt, so bringt freies Ammoniak nur in grossem Ueberschuss zugesetzt Fällung hervor. Doch löst sich dieser Niederschlag in einem Ueberschuss von essigsaurem Ammon wieder auf. In einer Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul, die mit essigsaurem Natron versetzt ist, rufen schon wenige Tropfen Ammoniak einen Niederschlag hervor, der sich jedoch in essigsaurem Ammon wieder löst. Aus diesem Grunde ist die Fällung von Cersalzen durch Ammoniak bei Gegenwart von Essigsäure, die für sich die Fällung nur wenig beeinträchtigt, nicht zu empfehlen, da hierbei die Bildung von essigsaurem Ammon unvermeidlich ist. Man muss daher das Cer bei Gegenwart von Essigsäure durch oxalsaures Ammon fällen.

Gibbs empfiehlt als Reagens auf Cer, die Lösung mit Bleisuperoxyd und concentrirter Salpetersäure zu kochen. Die hierbei durch Höheroxydirung des Cers entstehende dunkel orangegelbe Farbe ist charakteristisch. Um die Grenze der Empfindlichkeit dieser Reaction festzustellen, wurde 1 Cbcm. einer Ceroydulsulphatlösung = 0,004887 Grm. Ce_3O_4 mit Mennige und Salpetersäure gekocht; es trat sehr bald eine ziemlich dunkelgelbe Färbung ein.

Allmähig wurde diese Lösung verdünnt. Als schliesslich 1 Cbcm. nur noch 0,0004887 Grm. Ce_3O_4 enthielt, war nur noch eine schwach gelbe Färbung erkennbar, und kann man daher diese Quantität Ceroxydoxydul als das Minimum ansehen, das in 1 Cbcm. nachweisbar ist.

Trennung des Cers von den Alkalien. Von den Alkalien ist das Cer leicht und scharf zu trennen. Von Kali und Natron durch Ammoniak, oxalsaures Ammon und freie Oxalsäure. Von Ammoniak durch freie Oxalsäure.

Trennung des Cers von den alkalischen Erden. Von Baryt und Strontian wird das Cer durch Schwefelsäure getrennt. Es ist diese Methode allerdings keine absolut genaue, wie die oben Abschnitt III angeführten Zahlen darthun, doch für's Erste die allein anwendbare. Von Kalk lässt sich das Cer durch Ammoniak genau trennen.¹⁾ Aus einer Lösung von schwefelsaurem Ceroydul, die nach starkem Verdünnen mit Wasser mit Chlorcalcium versetzt wurde, wurde nach Zusatz von Salmiak das Cer durch Ammoniak gefällt. Folgende Zahlen wurden erhalten:

Statt 0,5813 Grm. Ce_3O_4	0,5892 Grm. = 101,35 pCt.
0,9775 „ „	0,9885 „ = 101,12 „

Der Cerniederschlag erwies sich bei beiden Versuchen kalkhaltig. Es wurde daher doppelte Fällung angewandt. Der erste Niederschlag wurde durch Decantiren ausgewaschen, dann in Salzsäure gelöst und das Cer abermals durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag war in allen Analysen kalkfrei.

Statt 0,9775 Grm. Ce_3O_4	wurden erhalten	0,9778 Grm. = 100,02 pCt.
„ 0,9775 „ „	„ „	0,9780 „ = 100,05 „
„ 0,7710 „ „	„ „	0,7685 „ = 99,67 „
„ 0,7710 „ „	„ „	0,7712 „ = 100,02 „

¹⁾ Bei diesen so wie allen folgenden Versuchen wurde stets mit Lösungen von bekanntem Gehalt operirt. Ferner wurde die Cerlösung mit wechselnden Mengen des Metalloxyds versetzt, bald im grossen Ueberschuss, bald nur in geringer Quantität. Es wurde nur der Cerniederschlag gewogen, dann stets auf seine Reinheit geprüft.

Von Magnesia wurde das Cer durch Fällung mit Oxalsäure getrennt. Bei einmaliger Fällung war der Niederschlag magnesiahaltig, erst bei doppelter Fällung war er rein.

Statt 0,9775 Grm. Ce_3O_4	wurden erhalten	0,9768 Grm. =	99,93 pCt.
„ 0,9775 „ „ „	„	0,9774 „ =	99,99 „
„ 0,7710 „ „ „	„	0,7650 „ =	99,22 „
„ 0,7710 „ „ „	„	0,7738 „ =	100,36 „

Trennung des Cers von Thonerde. Die Trennung des Cers von Thonerde wird durch Oxalsäure in grossem Ueberschuss scharf und genau bewerkstelligt. Wendet man nur wenig Oxalsäure an, so ist das Resultat kein sehr befriedigendes, wie der erste Versuch es darthut. Der Niederschlag war frei von Thonerde.

Statt 0,5813 Grm. Ce_3O_4	wurden erhalten	0,5613 Grm. =	96,60 pCt.
„ 0,9775 „ „ „	„	0,9790 „ =	100,15 „
„ 0,9775 „ „ „	„	0,9745 „ =	99,69 „
„ 0,7710 „ „ „	„	0,7700 „ =	99,87 „
„ 0,7710 „ „ „	„	0,7720 „ =	100,13 „

Trennung des Cers von Chromoxyd. Von Chromoxyd wurde das Cer durch Oxalsäure getrennt; doch trotz doppelter Fällung waren im Ceroxalatniederschlage stets noch Spuren von Chrom nachweisbar.

Statt 0,9775 Grm. Ce_3O_4	wurden erhalten	0,9762 Grm. =	99,86 pCt.
„ 0,9775 „ „ „	„	0,9749 „ =	99,71 „
„ 0,7710 „ „ „	„	0,7718 „ =	100,10 „
„ 0,7710 „ „ „	„	0,7735 „ =	100,45 „

Trennung des Cers von Mangan. Ceroxydulsulphatlösung wurde mit einer Lösung von Manganchlorür vermischt und alsdann in die Lösung Krystalle von schwefelsaurem Natron bis zur Sättigung eingetragen. Es schied sich das Doppelsalz von schwefelsaurem Ceroxydulnatron aus. Nachdem der Niederschlag auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt worden, wurde er auf dem Bunsenschen Saugfilter abfiltrirt und mit einer heiss gesättigten Lösung von Glaubersalz ausgewaschen. Hierauf wurde der Niederschlag in eine Platinschale gespült, mit Ammoniak auf dem Wasserbade digerirt und alsdann nach

Verdünnung mit Wasser in Salzsäure gelöst. Aus dieser Lösung wurde das Cer durch oxalsaures Ammon gefällt und weissgeglüht als Ce_3O_4 gewogen.

Statt 0,9775 Grm. Ce_3O_4 wurden erhalten	0,9690 Grm. = 99,1 pCt.
„ 0,9775 „ „ „ „	0,9635 „ = 98,5 „
„ 0,9775 „ „ „ „	0,9697 „ = 99,2 „
„ 0,9775 „ „ „ „	0,9685 „ = 99,08 „
„ 0,7710 „ „ „ „	0,7683 „ = 99,65 „
„ 0,7710 „ „ „ „	0,7675 „ = 99,55 „

Die Genauigkeit dieser Methode ist eine befriedigende, besonders wenn man die vielen durchaus nöthigen Operationen in Betracht zieht. Der Niederschlag mit kohlen-saurem Natron geschmolzen erwies sich stets manganfrei.

Durch Oxalsäure entsteht in Mangansalzen eine Fällung, die durch Salmiak nicht verhindert wird. Durch oxalsaures Ammon und oxalsaures Kali tritt erst nach längerem Stehen ein Niederschlag ein. Es kann somit die Trennung des Cers vom Mangan durch Oxalsäure oder oxalsaures Ammon nicht bewerkstelligt werden.

Trennung des Cers von Nickel, Kobalt, Zink. Nickel, Kobalt und Zink lassen sich von Cer durch Oxal-säure oder oxalsaurer Salze selbst bei grossem Ueberschuss von Ammoniak nicht trennen, da sie stets in bedeutender Menge mit niederfallen. Aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff können sie dagegen vollständig abge-schieden werden.

Trennung des Cers von Eisen. Die Trennung des Cers von Eisen gelingt durch Oxalsäure sehr gut, doch nur wenn letzteres als Oxyd vorhanden ist. Dop-pelte Fällung ist hierbei durchaus anzuwenden.

Statt 0,9775 Grm. Ce_3O_4 wurden erhalten	0,9785 Grm. = 100,102 pCt.
„ 0,9775 „ „ „ „	0,9790 „ = 100,15 „
„ 0,7710 „ „ „ „	0,7695 „ = 99,79 „
„ 0,7710 „ „ „ „	0,7718 „ = 100,10 „

Der Cerniederschlag wurde mit eisenfreier Salzsäure digerirt und dann das Filtrat mit Rhodankalium versetzt; es trat eine kaum wahrnehmbare rosa Färbung ein. Wahrscheinlich war diese Spur Eisen nach geringer Re-

240 Bührig: Darstellung, Atomgewicht und analytische
 duktion des Oxyds zu Oxydul durch die Oxalsäure mit-
 gefällt.

Trennung des Cers von Uran. Die Trennung des
 Cers von Uran wurde sowohl durch Oxalsäure als auch
 durch kohlen-saures Ammon ausgeführt. Es wurde die
 Cerlösung mit salpetersaurem Uranoxyd gemengt. Durch
 Fällung des Cers mit Oxalsäure wurde folgendes Resultat
 erhalten:

Statt 0,9775 Grm. Ce_3O_4 wurden erhalten	0,9795 Grm. = 100,2 pCt.
„ 0,9775 „ „ „ „	0,9753 „ = 99,73 „
„ 0,7710 „ „ „ „	0,7720 „ = 100,12 „
„ 0,7710 „ „ „ „	0,7723 „ = 100,16 „

Der Cerniederschlag war uranhaltig, wenn gleich nur
 in äusserst geringer Menge.

Bei Fällung des Cers durch kohlen-saures Ammon ent-
 hielt der Niederschlag deutliche Mengen Uran, und ist
 daher diese Trennung durchaus zu verwerfen.

Statt 0,9775 Grm. Ce_3O_4 wurden erhalten	1,0300 Grm. = 105,3 pCt.
„ 0,9775 „ „ „ „	1,0053 „ = 102,9 „

Trennung des Cers von den Metallen der V.
 und VI. Gruppe. Es wird die Trennung des Cers von
 den Metallen der V. und VI. Gruppe durch Fällung der-
 selben mit Schwefelwasserstoff vollkommen genau und
 scharf bewerkstelligt.

Löslichkeit des schwefelsauren Ceroxyduls
 in Wasser. 1 Th. wasserfreies schwefelsaures Ceroxydul
 löst sich

bei 20° in	12,03 Th. Wasser
„ 45° „	12,37 „ „
„ 60° „	20,17 „ „
„ 100° „	198,41 „ „

Anhang. Da beim Glühen des schwefelsauren und
 oxalsauren Ceroxyduls Ceroxydoxydul resultirt, so wäre
 jedenfalls die einfachste und genaueste Atomgewichtsbe-
 stimmung gewesen, Ceroxydul zu glühen, die Gewichts-
 zunahme beim Uebergange in Oxydoxydul zu bestimmen
 und hieraus das Atomgewicht zu berechnen. Es hätte
 diese Methode keine Fehlerquellen eingeschlossen. Leiden

scheiterte die Ausführung dieses Planes an der Darstellung des Oxyduls. Die dahin bezüglich angestellten Versuche sollen in Kürze angeführt werden, obgleich sie negative Resultate gaben.

Oxalsaures Ceroxydul wurde im Stickstoffstrom anfangs gelinde, zum Schluss heftig geglüht. Nach dem Erkalten im Stickstoffstrom war das Salz durch ausgeschiedene Kohle schwarz. Dieser Rückstand mit Jodkalium und Salzsäure behandelt schied reichlich Jod aus, enthielt also Oxyd.

Schwefelsaures Ceroxydul eben so behandelt verlor seine Schwefelsäure gänzlich in Form von schwefiger Säure. Der Rückstand enthielt Oxyd.

Oxalsaures Ceroxydul im Wasserstoffstrom geglüht, gab dieselben Resultate wie im Stickstoffstrom.

Schwefelsaures Ceroxydul im Wasserstoffstrom geglüht, verlor sämtliche Schwefelsäure und hinterliess einen oxydhaltigen, grünlich braunen Rückstand.

Oxalsaures Cer im Kohlensäurestrom geglüht hinterliess einen durch ausgeschiedene Kohle schwarz gefärbten Rückstand, der ebenfalls Oxyd enthielt. Das Sulphat verlor unter denselben Bedingungen seine Schwefelsäure als schweflige Säure und gab kein reines Oxydul.

Oxalsaures Ceroxydul im Salzsäurestrom geglüht, löste sich kaum merklich in Wasser. Es war also unmöglich, auf diese Weise wasserfreies Cerchlorür zu erhalten, das ebenfalls zur Atomgewichtsbestimmung sehr geeignet gewesen wäre. Wasserhaltiges Cerchlorür mit Salmiak, im Salzsäurestrom sowohl, als auch im Chlorgasstrom geglüht, gab ebenfalls kein befriedigendes Resultat, denn es löste sich nicht ohne Rückstand in Wasser.

Dorpat, im Mai 1875.

N a c h t r a g.

Eine Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul, in der Eisen vermuthet wurde, mit Rhodankalium versetzt, zeigte

eine kaum wahrnehmbare rosa Färbung, während Schwefelammonium einen Niederschlag hervorbrachte. Dass die charakteristische Farbe des Eisenrhodanids durch Fluor- und Phosphorverbindungen theilweise zerstört wird, ist genügend bekannt, doch findet sich nirgends eine Angabe, dass auch schwefelsaure Salze störend einwirken. Es wurde daher der Einfluss der schwefelsauren Salze und der freien Schwefelsäure auf die Eisenrhodanidreaction untersucht, was von nicht geringem Interesse ist, da dadurch sowohl der qualitative Nachweis von Eisen bei Gegenwart dieser Salze oder der Schwefelsäure gestört wird, z. B. beim Aufschliessen eisenhaltiger Mineralien durch saures schwefelsaures Kali, als ferner auch die calorimetrische Eisenbestimmung dadurch völlig fehlerhaft wird. Einen störenden Einfluss, allerdings in bedeutend geringerem Grade, üben ferner noch die salzsauren und salpetersauren Salze und die resp. Säuren aus, die daher ebenfalls in den Kreis der Untersuchung gezogen wurden.

In mehrere völlig gleiche und graduirte Glasröhren wurde 1 Cbcm. einer neutralen Eisenchloridlösung (1 Cbcm. = 0,001037 Grm. Fe) und 1 Cbcm. einer Rhodankaliumlösung (100 Cbcm. Lösung enthielten 1 Grm. krystallisirtes Rhodankalium) gegossen und 3 Cbcm. von der Salzlösung oder der Säure, die auf ihren störenden Einfluss bei dieser Reaction untersucht wurde. Hierauf wurde durch Wasserzusatz in allen Röhren eine gleiche Intensität der Färbung hervorgerufen, wobei sich stets herausstellte, dass die Röhre, in der kein störendes Element war, sondern nur Wasser, das Volumen das grösste war. Die Lösungen der Salze sowohl, als auch der Säuren waren so hergestellt, dass stets die aufgelöste Salzmenge oder die Säure in 1 Cbcm. der einen Lösung 1 Cbcm. der anderen äquivalent war. Als Ausgangspunkt diente die Glaubersalzlösung, die in 1 Cbcm. 0,3125 Grm. $\text{NaO}, \text{SO}_3 + 10\text{aq}$ enthielt. Die Resultate sind in den unten stehenden Tabellen verzeichnet. In der Rubrik a ist die Lösung angegeben, die zum Eisenrhodanid hinzugefügt wurde; in b ist das Volumen in Cubikcentimetern angegeben, welches die ein-

zelenen Lösungen einnahmen, als die Intensität der Farbe in allen Glasröhren eine gleiche war:

a.	b.	a.	b.	a.	b.
NaO, SO ₃	6,4	ClNa	6,0	NaONO ₅	6,0
KO, SO ₃	6,4	ClK	6,0	KO, NO ₅	6,0
MgO, SO ₃	8,0	Cl ₂ Mg	6,0	MgO, NO ₅	6,0
H ₂ SO ₄	13,0	Cl ₂ Ca	6,0	HNO ₆	6,0
H ₂ O	31,0	ClH	6,0	H ₂ O	9,5
		H ₂ O	9,2		

Wie man sieht, ist der störende Einfluss der schwefelsauren Salze und der freien Schwefelsäure der bedeutendste, indem die Flüssigkeit in dem Rohre, in welchem nur H₂O sich befand, ein circa 5 Mal grösseres Volumen einnahm als in dem Falle, wo die Lösung NaO, SO₃ enthielt. Die salzsauren und salpetersauren Salze wirken dagegen viel schwächer, denn dort ist das Volumen der Wasserlösung nur 1¹/₂ Mal grösser als das der übrigen.

1 Cbcm. einer Eisenchloridlösung (= 0,0001037 Grm. Fe) gemengt mit 1 Cbcm. einer Rhodankaliumlösung (= 1/1000 Grm. krystallisirtes Rhodankalium) zeigte mit 2 Cbcm. Wasser versetzt eine sehr deutliche rosa Färbung. Eine zweite eben solche Portion mit 2 Cbcm. einer gesättigten Glaubersalzlösung (50 Grm. NaO, SO₃ + 10aq in 160 Cbcm. Lösung) versetzt wurde völlig farblos; erst auf weiteren Zusatz von Rhodankalium trat leichte rosa Färbung ein. Die mit den 2 Cbcm. gesättigter Glaubersalzlösung versetzte Portion gab auf Zusatz von Schwefelammonium sofort einen Niederschlag.

Auch die bei den obigen Versuchen durch die Salzlösungen und die Säuren entfärbten Flüssigkeiten liessen auf weiteren Zusatz von Rhodankalium eine intensivere, dunklere Farbe hervortreten, obgleich die angewandten Eisen- und Rhodankaliumlösungen sich gegenseitig nicht nur schon vorher sättigten, sondern noch ein bedeutender Ueberschuss von Rhodan vorhanden war.

Alle angewandten Lösungen waren auf reducirende Substanzen geprüft worden; sie erwiesen sich aber frei davon.

Dorpat, im Mai 1875.