

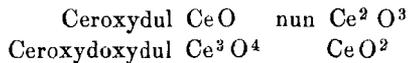
Mittheilungen.

27. C. Rammelsberg: Ueber das Atomgewicht der Cermetalle und die Salze des Ceroxydoxydul

(Vorgetragen vom Verfasser am 27. Januar.)

Schon H. Rose schlug vor¹⁾, das Ceroxydoxydul als eine eigene Oxydationsstufe zu betrachten und Ceroxyd zu nennen. Wir hätten dann beim Cer das ungewöhnliche Sauerstoffverhältniss von 3 : 4 in den beiden Oxyden.

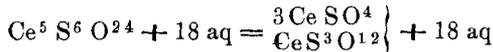
Dieselbe Ansicht vertheidigt Mendelejeff, erhöht aber das Atomgewicht des Ce = 92 auf $\frac{3}{2} \cdot 92 = 138$, so dass



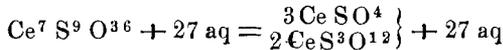
wird.

Wenn das letztere eine eigene Oxydationsstufe, und nicht CeO, CeO³ ist, so muss es als solches Salze bilden. Giebt es aber Salze, welche Ce und Ce in einem anderen Verhältniss enthalten, so erscheint jene Ansicht unhaltbar. Diese Salze sind von mir vor längerer Zeit ausführlich untersucht worden²⁾, später hat sich Zschiesche mit zweien von ihnen beschäftigt³⁾, und ist theilweise zu anderen Resultaten bezüglich ihrer Zusammensetzung gelangt.

Das schwefelsaure Oxydoxydul, in braunrothen sechsgliedrigen Krystallen anschiessend, hatte ich als



bezeichnet, und diese Zahlen aus einer Reihe von Cer-, Schwefelsäure- und Sauerstoffbestimmungen abgeleitet. Zschiesche dagegen hält es für



Ich habe in letzter Zeit die Analysen dieses Salzes wieder aufgenommen. Es war umkrystallisirt, auf porösen Thonplatten getrocknet, und bildete vollkommen durchsichtige Krystalle. Der Cergehalt wurde durch vorsichtiges Erhitzen bestimmt, wobei CeSO⁴ zurückerbleibt, dessen Gewicht constant ist, und das sich in Wasser vollständig löst. Versuche mit Proben von verschiedenen Darstellungen gaben

65.9—66.0—66.13—66.2—66.8—66.9 CeSO⁴

Auch die Sauerstoffbestimmungen mittelst Bunsen's Jodprobe wurden wiederholt (früher 0.8—1.1 gefunden), und 0.85 und 1.12 erhalten.

¹⁾ Analyt. Chemie 6. Aufl. 1, 219.

²⁾ Pogg. Ann. 108, 40.

³⁾ J. f. pr. Chem. 107, 65.

Hiernach finde ich keine Veranlassung, die gegebene Formel im Wesentlichen zu ändern, nur scheint es, dass die Analysen einem um 3 Mal grösseren Wassergehalt noch besser entsprechen:

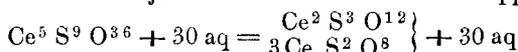
$$\begin{array}{r} \text{Ce}^5 \text{S}^6 \text{O}^{24} + 21 \text{aq} \\ 5 \text{Ce} = 460 = \text{Ce}^3 \text{O}^4 \cdot 40.07 = \text{CeSO}^4 \cdot 66.47 \\ 6 \text{S} = 192 = \text{SO}^3 \cdot 33.94 \\ 24 \text{O} = 384 = \text{O} \cdot 1.13 \\ 21 \text{aq} = 378 \quad \text{—} \\ \hline 1414 \end{array}$$

Durch Glühen des aus dem Salze gefällten Oxalats wurden 40.3 und 40.4 $\text{Ce}^3 \text{O}^4$ (früher bis 40.6) erhalten.

Da das Salz nur aus stark schwefelsaurer Lösung anschießt, so ist es hiernach und bei der nie völligen Reinheit des BaSO^4 begreiflich, dass die Bestimmung der Säure niemals genau ist.

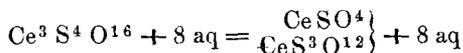
Zschiesche's Formel verlangt fast dieselbe Cermenge: $\text{Ce}^3 \text{O}^4 \cdot 39.8$ und $\text{CeSO}^4 \cdot 66.0$. Da auch er 39—40 pCt. $\text{Ce}^3 \text{O}^4$ gefunden hat, zugleich 36.65 SO^3 (nach seiner Formel 36.11), ich aber schon früher selbst nur 35.3 pCt. Säure angegeben habe, ferner aber und vor Allem nach ihm 1.6 pCt. O vorhanden sein müsste, während er selbst auch nur 0.8—1.06 finden könnte, so halte ich an meiner Formel fest.¹⁾

Auch nach Mendelejeff's Ansicht würde es ein Doppelsalz sein:



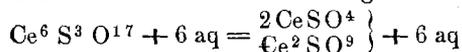
In keinem Fall ist es ein Salz von $\text{Ce}^3 \text{O}^4$ (CeO^2 Mend.).

Dagegen ist das aus den Mutterlaugen des sechsgliedrigen Salzes oder aus der Auflösung von hydratischem $\text{Ce}^3 \text{O}^4 + 3 \text{aq}$ in verdünnter Säure sich abscheidende gelbe Salz, obwohl nicht messbare Krystalle bildend:



($\text{CeS}^2 \text{O}^8 + 4 \text{aq}$ nach Mend.). Zschiesche's Vermuthung, es sei ein Gemenge des vorigen mit CeSO^4 , bedarf keiner Widerlegung.

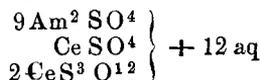
Das gelbe basische Salz, welches aus den beiden vorigen durch Wasser gebildet wird, scheint durch längeres Auswaschen Säure zu verlieren. Deshalb dürfte die von mir angenommene Formel



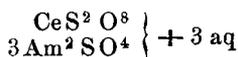
vielleicht nicht ganz richtig sein. Sie zeigt aber, dass es, gleich dem vorhergehenden, aus $\text{Ce}^3 \text{O}^4$ entstanden ist. (Es würde $\text{Ce}^4 \text{S}^3 \text{O}^{17}$ nach Mend. sein.)

¹⁾ Auch Erk hat die rothen Verbindungen untersucht, jedoch weder krystallographisch die einzelnen festgestellt, noch Sauerstoffbestimmungen mitgetheilt. Seine Angaben können daher hier nicht in Betracht gezogen werden.

Das in ausgezeichneten rothen zwei- und eingliedigen Krystallen erscheinende Doppelsulfat von Ceroxydoxydul und Ammoniak hat in einem neueren Versuche 36.34 $CeSO^4$ geliefert, statt 37.06, welche die früher gegebene Formel

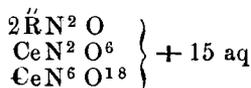


erfordert. Also auch dieses Salz, dessen Selbständigkeit evident ist, ist nicht von Ce^3O^4 sondern von $Ce^5O^7 = 2CeO^3$ gebildet. Man könnte allerdings versucht sein, $Ce = 138$ setzend, es als

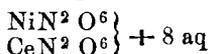


zu bezeichnen. Aber obgleich im Ammonium und Cergehalt ($Am^2O^{20.0}$, Ce^3O^4 21.8) stimmend, verlangt dieser Ausdruck fast 1 pCt. mehr Säure, als im höchsten Fall gefunden wurde, vor allem aber nur Sauerstoff, während 1.28 das Mittel war.

Nitrate. Aus der Auflösung von hydratischem Ce^3O^4 in Salpetersäure erhält man mittelst der Nitrate von Magnesia oder Zink schön rothgefärbte Salze, deren übereinstimmende rhomboedrische Form von Carius¹⁾ und von mir untersucht ist. Holzmann²⁾ hatte jene beiden analysirt, und sie als Doppelsalze

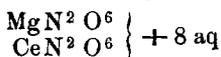


bezeichnet. Indessen fand Zschiesche, dass das grüne Nickelsalz, welches dieselbe Form besitzt, gar kein Ceroxyd enthält, sondern



ist. Und ebenso waren das Kobalt- und Mangansalz beschaffen. Auch hatte schon früher Lange³⁾ solche Salze untersucht, jedoch ihre Form nicht beschrieben.

Ich habe deshalb das Magnesiasalz ans den beiden Nitraten dargestellt, seine rhomboedrischen Krystalle gemessen und



erhalten.

	Gefunden.	Berechnet.
Ce^3O^4	22.34	22.31
MgO	7.92	7.87

Was ist nun das rothe Salz in gleichen Krystallen, welches

¹⁾ Pogg. Ann. 108, 435.

²⁾ J. f. pr. Chem. 75, 330.

³⁾ A. a. O. 82, 129.

Holtzmann untersucht und Bunsen⁸⁾ als salpetersaure Ceroxyd-Magnesia bezeichnet hatte? Beim Umkrystallisiren wird es blassgelb und bei Wiederholung fast farblos, es verdankt seine rothe Farbe also nur der ceroxydreichen Mutterlauge, von welcher die Krystalle durchdrungen sind.

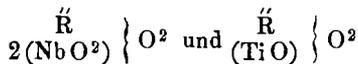
Mendelejeff will das Didymoxyd als $\text{Di}^2 \text{O}^3$, das Lanthanoxyd als LaO^2 betrachten, jenes dem bisherigen Ceroxydul, dieses dem Oxydoxydul entsprechend, die nach ihm $\text{Ce}^2 \text{O}^3$ und CeO^2 wären.

Wie wir sahen, gehen aus dem letztgenannten Salze hervor, denen $\text{Ce}^5 \text{O}^6 = 3 \text{CeO} + \text{CeO}^3$ und $\text{Ce}^5 \text{O}^7 = \text{CeO} + 2 \text{CeO}^3$ zum Grunde liegen. Jenes würde in Mendelejeffs Sinn sich von $\text{Ce}^5 \text{O}^9 = \text{Ce}_2 \text{O}^3 + 2 \text{CeO}^2$ ableiten, also doch ein Doppelsalz sein, wobei nur das hypothetische alte $\text{Ce}^2 \text{O}^3$ fortfiel, letzteres aber, $\text{Ce}^{10} \text{O}^{21}$ lässt sich gar nicht als bestehend aus $\text{Ce}^2 \text{O}^3$ und CeO^2 denken, und die Analysen sprechen, wie ich oben gezeigt zu haben glaube, entschieden gegen CeO^2 .

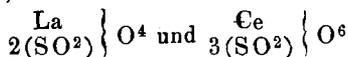
Die Reduction des Oxydoxyduls zu Oxydul vergleicht M. mit derjenigen von TiO^2 zu $\text{Ti}^2 \text{O}^3$; dagegen spricht, dass ersteres mit HCl Chlor entwickelt. Das Oxydul zersetzt ferner Salmiaklösung, was sonst die $\text{R}^2 \text{O}^3$ nicht thun. Das Oxydoxydul krystallisirt regulär, wie die meisten RRO^4 , während es die Form der Atomanalogen $\text{TiO}^2, \text{ZrO}^2$ haben sollte.

Die Sulfate von Di, Y und Cd sind, wie ich gezeigt habe, als $3 \text{RSO}^4 + 8 \text{aq}$ isomorph. Wir müssten dann $\text{Cd}^2 \text{O}^3$ haben, und da Greenockit, Würtzit und Zinnober isomorph sind, auch $\text{Zn}^2 \text{O}^3$ und $\text{Hg}^2 \text{O}^3$.

Die Isomorphie der drei Cermetalle ist ausser Frage, daher Lanthanoxyd analog den beiden andern sein muss. Wenn M. dabei auf die Vertretung von Niobaten durch Titanate sich beruft, so ist zu erwidern, dass in diesem Fall analog constituirte Moleküle



sich zusammenlegen, während



nur im Verhältniss von 3:2 aequivalent sein würden.

Lanthanoxyd und Ceroxydoxydul sollten, wenn sie LaO^2 und CeO^2 wären, isomorph sein, jenes ist jedoch zweigliedrig, gleich PbO und CuO . Jenes löst sich in HCl leicht, dieses schwer unter Reduction auf. Die Chloride der Cermetalle, die nach M. $\text{Ce}^2 \text{Cl}^6$, $\text{Di}^2 \text{Cl}^6$ und LaCl^4 wären, sind einander höchst ähnlich, mit 4 aq

⁸⁾ Ann. Chem. Ps. 105, 40.

wahrscheinlich isomorph, und unterscheiden sich sehr von den flüchtigen durch Wasser zersetzbaren RCl^6 und RCl^4 .

Hiernach scheint es, als seien die von Mendelejeff vorgeschlagenen Aenderungen der Cermetalle nicht annehmbar.

28. C. Rammelsberg: Ueber selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas aus Jodphosphonium.

Das aus Jodphosphonium mittelst Kalilauge erhaltene wasserstofffreie Gas wird für nicht selbstentzündlich gehalten.¹⁾ Ich habe indessen bemerkt, dass es im Verlauf der Entwicklung auch selbstentzündlich auftritt, und erinnere an eine ähnliche Beobachtung H. Rose's.²⁾ Es ist dies wieder eine Stütze für die von diesem Chemiker aufgestellte Ansicht über die Natur des Gases, wie denn überhaupt viele Thatsachen sich mit den Angaben P. Thenard's über die Ursache der Selbstentzündlichkeit gar nicht vereinigen lassen.

26. H. Vogel: Ueber die Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze unter alkalischer Entwicklung.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 15. Januar 1873.)

Wenn man frisch gefälltes, im Dunkeln dargestelltes, reines Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber neben einander dem Lichte exponirt, so färbt sich bekanntlich Chlorsilber am dunkelsten, weniger dunkel das Bromsilber, noch weniger das Jodsilber.

So lange man die Farbenänderung als einen Massstab für die Lichtempfindlichkeit annahm, betrachtete man daher Chlorsilber als das empfindlichste, Jodsilber als das am wenigsten empfindliche der drei Salze.

Die Ansichten änderten sich sofort, als die Photographie erfunden wurde. In dem wichtigsten Zweige derselben, dem Negativprocesse, wird nicht das Chlorsilber, sondern Jodsilber als lichtempfindliche Fläche in der *Camera obscura* gebraucht, und dieses so kurze Zeit in derselben belichtet, dass ein Lichteindruck überhaupt nicht sichtbar ist. Dieser erscheint erst, wenn man die photographische Platte mit einer Lösung übergiesst, aus welcher sich pulvriges Silber in *statu nascendi* ausscheidet, z. B. eine Mischung verdünnter Pyrogallusäure- oder Eisenvitriollösung mit einer verdünnten angesäuerten Silberlösung. Es

¹⁾ Diese Berichte 1871, S. 200.

²⁾ Pogg. Ann. 24, 345.