

kation bin auch ich zu der Ansicht gelangt, dass die von den Verfassern beschriebenen reducirenden Eigenschaften von Zellen auf einer anderen Substanz als auf den von mir beobachteten beruhen, wenn auch keinen Zweifel unterliegt, dass die letzteren, wo sie in einer Zelle in beträchtlicher Menge vorhanden sind, ähnliche Erscheinungen, wie die von Loew und Bokorny angegebenen, müssen hervorrufen können.

5. An der Richtigkeit der Beobachtungen von Loew und Bokorny ist mir niemals der geringste Zweifel aufgestiegen, und wo ich dieselben an chlorophyllhaltigen Pflanzentheilen wiederholte, kann ich sie bestätigen. Nur bin ich ausser Stande mich den Deutungen, welche diese Autoren ihren wichtigen und interessanten Beobachtungen geben, sowie den Schlüssen, welche sie daraus ziehen, durchweg anzuschließen.

Namentlich vermag ich nach wie vor in dem von Loew und Bokorny beobachteten Reduktionsvermögen keinen ganz allgemeinen Fundamentalunterschied des lebenden vom todtten Eiweiss zu erblicken. Denn die Funktionen des Lebens kommen den thierischen Zellen, den Pilzzellen und den Wurzelzellen doch zweifellos ebensogut zu wie den chlorophyllführenden Pflanzenzellen. Wenn daher die Verfasser eine sichere Abscheidung von Silber nur in den Zellen chlorophyllbesitzender Pflanzen erhielten, während thierische Zellen, Pilzzellen, sowie die Zellen der Wurzeln von *Pisum* und *Zea* sich negativ oder zweifelhaft verhielten, so erblicke ich vor der Hand in jenem Reduktionsvermögen eine Eigenschaft des Protoplasma der chlorophyllbesitzenden Gewächse, die darum natürlich keine Funktion des Chlorophyllfarbstoffs zu sein braucht.

Vielleicht wird es den Verfassern gelingen, diese meine Bedenken, welche die Wichtigkeit ihrer Entdeckungen in keiner Weise schmälern sollen, durch neue Thatsachen zu zerstreuen; bevor das aber nicht geschehen ist, muss ich dieselben aufrecht erhalten.

22. B. Brauner: Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle.

[Auszug aus einer der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegten Abhandlung.] ¹⁾

(Eingegangen am 7. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

Seitdem Mendelejeff's ²⁾, auf die Bestimmung der spec. Wärme des metallischen Ceriums gestützte Ansicht über die Atomgewichte der seltenen Erdmetalle, durch die Untersuchungen von Cleve ³⁾ und

¹⁾ Vorgetragen in der Sitzung der chemischen Section der 54. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Salzburg am 21. September 1881.

²⁾ Mendelejeff, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8. 133 sq.

³⁾ Cleve, Bull. Soc. Chim. (2) 21, 203.

Nilson¹⁾, besonders aber durch die von Hillebrand²⁾ ausgeführte Bestimmung der specifischen Wärme von Cer, Lanthan und Didym, bestätigt wurde, nehmen die meisten Chemiker die neuen Atomgewichte als richtig an. Die Frage nach der Stellung der Ceritmetalle im periodischen System wurde aber noch nicht befriedigend beantwortet, obwohl mehrere Chemiker ihre Ansichten darüber geäußert haben. Mendelejeff stellt das Cer ($Ce = 140$) in die vierte Gruppe, ist aber über die Stellung des Lanthans und Didyms im Zweifel. Loth. Meyer³⁾ stellt das Cer ($Ce = 137$) in die dritte, das Lanthan ($La = 139$) in die vierte, und das Didym ($Di = 147$) provisorisch in die sechste Gruppe, später aber stellt er⁴⁾ alle drei Elemente ($La = 139$, $Di = 140$, $Ce = 141$) in die dritte Gruppe. Der Verfasser der vorliegenden Zeilen⁵⁾ hatte vor einigen Jahren die Vermuthung ausgesprochen, dass den Ceritmetallen die folgende Stellung in der 8. Reihe des Systems zukommt:

III	IV	III-V
La	Ce	Di
139	141.6	147.

Die nachfolgende Untersuchung, deren Hauptresultate hier kurz mitgetheilt sind, wurde zu dem Zwecke unternommen, um die Ceritmetalle mit Rücksicht auf das periodische System der Elemente zu studiren, die Richtigkeit der obigen Ansichten zu prüfen, und That-sachen zur Ermittlung der Stellung der erwähnten Metalle im System aufzufinden.

A) Ceriumtetrafluorid. Eine solche Verbindung sollte das Cerium liefern⁶⁾, wenn ihm die von Mendelejeff ertheilte Stellung im System zukommt. Wenn auch vielleicht Berzelius⁷⁾ einen solchen Körper unter den Händen gehabt hat, so geht doch aus keiner Analyse mit Bestimmtheit hervor, ob die Verbindung ein Fluorid, ein Doppelfluorid oder etwa ein Oxyfluorid war. Ferner wird das Mineral »Fluocerit« gewöhnlich für CeF_4 gehalten, doch ergibt sich aus der Analyse von Berzelius eher die Formel $Ce_2F_6 + H_2O$. Für die Formel CeF_4 enthielt der Körper jedenfalls zu viel Cerium.

Durch wiederholte Fällung als basisches Sulfat und mehrmalige Behandlung des Hydroxyds mit Chlorgas stellte ich zunächst das Hydrat $Ce_2O_4 + 3H_2O$ dar, dessen salzsaure Lösung das Funken-spectrum des reinen Ceriums lieferte. Durch Behandeln des Hydrats

¹⁾ Nilson, diese Berichte VIII, 655; IX, 1056, 1142, 1722.

²⁾ Hillebrand, Pogg. Ann. 158, 71.

³⁾ Lothar Meyer, Mod. Theorien III. Aufl. 293.

⁴⁾ Lothar Meyer, Mod. Theorien IV. Aufl. 138.

⁵⁾ Brauner, diese Berichte XI, 873. Note.

⁶⁾ Mendelejeff, Ann. Chem. Pharm. 168, 56. Note.

⁷⁾ Berzelius, vgl. Gmelin-Kraut's Handbuch II. 1, 520.

mit wässriger Flusssäure erhielt ich ein amorphes bräunliches Pulver, dessen Analyse zu der Formel: $\text{CeF}_4 + \text{H}_2\text{O}$ führte.

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
Ce	60.00	60.83	—	60.49
4F	32.34	31.02	—	—
H ₂ O	7.66	—	7.22	—
	100.00.			

Beim Erhitzen liefert dasselbe unter anderen Produkten¹⁾ ein chlorähnliches Gas, welches aus Jodkalium freies Jod ausscheidet.

Doppelsalz des Certetrafluorids. Beim Behandeln des frischgefällten Ceroxydhydrats mit einer Lösung von Kaliumhydrofluorid erhält man ein weisses, in Wasser unlösliches Krystallpulver von der Zusammensetzung $3\text{KF} \cdot 2\text{CeF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden				
		I	II	III	IV	V
3K	18.17	19.61	19.33	—	—	—
2Ce	43.79	42.39	42.31	43.39	43.25	—
11F	32.45	—	—	32.32	32.33	—
2H ₂ O	5.59	—	—	—	—	5.31
	100.00.					

B) Didymsuperoxyd. Dass das Didym neben dem grauen Oxyd (jetzt Di_2O_3) ein höheres Oxyd von brauner Farbe bildet, war schon Mosander bekannt, aber Marignac²⁾, Hermann³⁾ und Zschiesche⁴⁾ gelang es nicht seine wahre Zusammensetzung zu ermitteln. Diese Forscher fanden nur, dass sich dasselbe von dem niederen Oxyd durch einen sehr geringen Mehrgehalt an Sauerstoff unterscheidet. Erst Frerichs und Smith⁵⁾ ist es gelungen ein Didymsuperoxyd darzustellen, welches auf 100 Theile Di_2O_3 7.13 Theile überschüssigen Sauerstoff enthält. Aus diesen Zahlen folgt die Formel Di_4O_9 .

Lothar Meyer⁶⁾ betrachtet diese Formel, wohl mit Recht, als zweifelhaft.

Der Verfasser der vorliegenden Zeilen hatte (a. a. O.) zuerst die Vermuthung ausgesprochen, dass dem Didympentoxyd in reinem Zustande die Formel Di_2O_5 zukäme, und aus diesem Grunde stellte er das Didym unter die drei-fünferthigen Elemente (fünfte Gruppe im

1) Vgl. Brauner, diese Berichte XIV, 1944.

2) Marignac, Ann. chim. phys. [4] 38, 148.

3) Hermann, Journ. f. pract. Chem. 82, 385.

4) Zschiesche, Journ. f. pract. Chem. 104, 74.

5) Frerichs und Smith, Ann. Chem. Pharm. 191, 331.

6) Lothar Meyer, Mod. Theorien, 3. Aufl. 322.

System). Cleve¹⁾ und Nilson²⁾ halten das Oxyd für DiO_2 , Mendelejeff³⁾ betrachtet es entweder als Di_2O_5 oder für DiO_2 .

Cleve⁴⁾ wiederholte die Darstellung nach Frerichs und Smith, konnte aber zu einem Oxyd Di_4O_9 nicht gelangen; sein braunes Oxyd verlor beim Glühen im Wasserstoff nur 0.98 pCt. Sauerstoff.

Um die wahre Zusammensetzung des Didymsuperoxyds zu ermitteln, stellte ich zunächst reine Didympräparate dar. Das rohe Didymsulfat wurde durch eine lange Reihe von Krystallisationen gereinigt, und endlich die partielle Fällung mit Oxalsäure und Ueberführen des Niederschlages in wasserfreies Didymsulfat so lange wiederholt, bis das letzte Produkt als Chlorid geprüft das Funken-spectrum des reinen Didyms zeigte. Bei der Atomgewichtsbestimmung erhielt ich folgende Zahlen:

Versuch	Gewogene Erde ⁵⁾	Gebildetes Sulfat	Procente an Di_2O_3	im Sulfat an SO_3	Atomgewicht des Didyms
I	0.82867	1.41228	58.676	41.324	146.55
II	0.82183	1.40050	58.681	41.319	146.58
III	1.18879	2.04273	58.685	41.315	146.60
		Mittel:	58.681	41.319	146.58

Für $\text{O} = 16$, $\text{S} = 32.074$ ist $\text{Di} = 146.58$, für $\text{H} = 1$, $\text{O} = 15.96$ ist $\text{Di} = 146.18$.

Die Darstellung des Didymsuperoxyds im reinen Zustande ist mir erst nach vielen vergeblichen Versuchen gelungen.

Nach Frerichs und Smith's ursprünglicher Angabe lässt sich ein Oxyd Di_4O_9 , wie ich, übereinstimmend mit Cleve fand, nicht darstellen. 100 Theile Didymoxyd nahmen nur 1.22, 2.77, 2.18, 3.55 Sauerstoff auf. Da weder Auskochen des braunen Oxydgemisches mit verdünnter Salpetersäure (Hermann), oder mit Salmiaklösung (Maignac), nach Schmelzen des Oxyds mit Aetzkali und Kaliumchlorat oder Behandeln mit unterchloriger Säure, zu einem höheren Oxyd führt, so versuchte ich das Didymsuperoxyd auf einigen neuen Wegen darzustellen.

¹⁾ Cleve, Bihang tillk. Sv. Vet. Ak. Handl. Bd. 2, 88.

²⁾ Nilson, diese Berichte VIII, 655.

³⁾ Mendelejeff, Grundlagen der Chemie, 3. Aufl. 936,

⁴⁾ Cleve, diese Berichte XI, 910.

⁵⁾ Die Gewichtsbestimmungen wurden mit Hilfe einer sehr empfindlichen Oertling'schen Wage ausgeführt, an der man die Schwingungen mit einem Teleskop beobachten konnte.

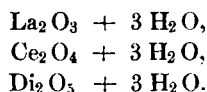
Bei der Elektrolyse von Didymsalzen (Nitrat, Acetat) findet nur am negativen Pole eine Ausscheidung von basischen Salzen statt.

Beim Auflösen einer gewogenen Menge reinen Ceroxydhydrats mit bekanntem Cergehalt und einer gewogenen Menge Di_2O_3 , Eindampfen und schwachem Glühen des Gemenges der Nitate, nahmen 100 Theile Didymoxyd, 7.7 Theile Sauerstoff auf, die aber bei weiterem Glühen wieder entweichen. In dem Rückstande ist das Didymoxyd mit Ceroyd verbunden, und lässt sich weder durch Ammoniaksalze, noch durch Salpetersäure von Cer trennen.

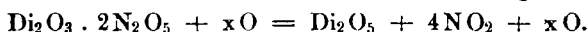
Durch Versetzen einer Lösung von Didymnitrat und Wasserstoffsuperoyd mit verdünnter Aetzkalklösung zur schwach alkalischen Reaction erhielt ich ein Hydrat des Didympentoxyds: $\text{Di}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ als schleimigen Niederschlag, der in dünnen Schichten grünlichgrün, in dicken grünlichroth erscheint, und im Vacuum zu einem röthlichweissen Pulver eintrocknet.

Berechnet für $\text{Di}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$		Gefunden
Di_2O_3	79.87	78.48
O_2	7.49	(8.51)
$3\text{H}_2\text{O}$	12.64	13.01
	<u>100.00.</u>	<u>100.00.</u>

Die Verbindung ist den Hydraten von Lanthan und Cer analog zusammengesetzt. Nur der Sauerstoffgehalt wächst mit wachsendem Atomgewicht:



Wasserfreies Didympentoxyd erhielt ich durch vorsichtiges Zersetzen des basischen Nitrats bei beginnender Rothgluth im Porcellanschiffchen im Sauerstoffstrome nach der Gleichung:



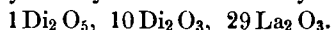
Bei der Analyse fand ich als Mittel von mehreren Versuchen, dass das Pentoxyd auf 100 Theile Di_2O_3 9.44 Theile Sauerstoff enthält. Die Formel Di_2O_5 verlangt 9.38 Theile Sauerstoff. In Procenten ausgedrückt:

	Berechnet	Gefunden
Di_2O_3	91.42	91.37
O_2	<u>8.58</u>	<u>8.63</u>
	100.00.	100.00.

Das Didympentoxyd stellt eine in der Hitze schwarzbraune, beim Erkalten chocolatbraune poröse Masse dar. Sein specifisches Gewicht ist = 5.368 bei 15° (Mittel von 5 Versuchen), das specifische Volum für $\frac{1}{2}\text{Di}_2\text{O}_5 = 34.8$.

Beim Erhitzen im Platintiegel zur Rothgluth verliert es den grössten Theil seines Sauerstoffs (durch Entzünden eines glimmenden Holzspans nachweisbar), beim Glühen über dem Gebläse hinterbleibt reines Didymoxyd. Im Wasserstoffstrome beginnt es erst bei aufgehender dunkler Rothgluth reducirt zu werden. Das dabei gebildete Wasser reagirt neutral.

In verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure ist es in der Kälte ohne Gasentwicklung löslich, in concentrirteren Säuren unter Freiwerden von ozonhaltigem Sauerstoff. Beim Lösen in Salzsäure wird nur wenig Chlor frei; in Flusssäure löst es sich nicht. In einer kalten Lösung von Ammoniumnitrat ist es nur wenig löslich. Eine bestimmte Menge Ammoniumnitratlösung nimmt folgende Mengen von Didympentoxyd, Didymtrioxyd und Lanthanoxyd auf:



Dieses Verhalten lässt sich zu einer quantitativen Trennung von Lanthan und Didym zwar noch nicht verwenden, führt aber zur bequemen Bereitung von nahezu reinen Lanthan- und Didympräparaten. Zu diesem Zwecke behandelt man ein (von Cer und Yttrium befreites) Gemenge von Lanthanoxyd und Didympentoxyd mit einer Quantität neutraler Ammoniumnitratlösung, die gerade hinreicht, die Hälfte der Oxyde in Lösung zu bringen (31 g $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ nehmen etwa 0.588 $\text{La}_2 \text{O}_3$ auf). Dasselbe Verfahren wiederholt man unter Benutzung kleinerer Mengen Nitratlösung 2—3 mal sowohl mit dem ungelösten Rückstande, als auch mit den in Lösung gegangenen Antheilen.

Folgendes ist das bisherige Ergebniss der Versuche zur Darstellung der Salze des Pentoxyds. Beim Eindampfen der Lösungen des Pentoxyds in Säuren, im Vacuum erhielt ich bisher nur Salze des Trioxyds. Beim Versetzen der schwefelsauren Lösung des Pentoxyds mit Kaliumsulfat erhält man nur das Salz $\text{Di}_2 \text{O}_3 \cdot 3 \text{SO}_4 + 3(\text{K}_2 \text{O} \cdot \text{SO}_3)$. Beim Versetzen einer mit $\text{H}_2 \text{O}_2$ gemischten Lösung des Didymsulfats mit $\text{K}_2 \text{SO}_4$ erhielt ich das Salz $\text{Di}_2 \text{O}_3 \cdot 3 \text{SO}_4 + 4(\text{K}_2 \text{O} \cdot \text{SO}_3)$.

Beim Eindampfen und Schmelzen des Didympentoxyds mit saurem Kaliumfluorid erhielt ich nur die Salze: $3 \text{KF} \cdot 2 \text{DiF}_3 + \text{H}_2 \text{O}$ und $3 \text{KF} \cdot 3 \text{DiF}_3 + \text{H}_2 \text{O}$. Beim Behandeln des Pentoxydhydrats in der Kälte mit saurem Kaliumfluorid erhielt ich das Salz: $3 \text{KF} \cdot 3 \text{DiF}_3 + 3 \text{H}_2 \text{O}$ ¹⁾.

Es ist mir, wie man sieht, bisher nicht gelungen ein Salz darzustellen, in welchem fünfwerthiges Didym als elektropositiver oder negativer Bestandtheil fungiren würde. Dies erklärt sich bei Betrachtung der sterischen Constitution der Didymoxyde:

¹⁾ Die drei zuletzt angeführten Salze sind die ersten Doppelfluoride eines dreiwerthigen seltenen Erdmetalls.

Vol. $\frac{1}{2}\text{Di}_2\text{O}_3 = 24.5$; Vol. $\text{Di} = 22.4$; Volum für 1 Sauerstoffatom im Di_2O_3 ergibt sich zu + 1.4.

Vol. $\frac{1}{2}\text{Di}_2\text{O}_5 = 34.8$; Vol. $\frac{1}{2}\text{Di}_2\text{O}_3 = 24.5$; Volum für das vierte und fünfte Sauerstoffatom im Di_2O_5 ergibt sich zu + 10.3, also eine Zahl, wie sie bei basischen Oxyden nicht mehr vorkommt.

Die vollständige Ueberführbarkeit des Didymoxyds in das Pentoxyd ist die einzige chemische Reaktion zur Erkennung der Reinheit der Didympräparate.

Reine Lanthanpräparate wurden durch sechsmaliges UmkrySTALLISIREN von rohem Lanthansulfat (durch Ausscheiden bei 35°) und mehrmaliges Erschöpfen mit Ammoniumnitrat dargestellt. Das Chlorid lieferte das Funkenspectrum des reinen Lanthans. Das Atomgewicht wurde im Mittel zu 138.88 gefunden, übereinstimmend mit Marignac und Cleve u. A. Demnach ist die runde Zahl 139 als das wahre Atomgewicht dieses Elementes anzusehen. Präparate, welche auf die Zahl $\text{La} = 135$ oder $\text{La} = 180$ hinzudeuten schienen, erwiesen sich bei der spectroscopischen Prüfung des elektrischen Funkens als yttriumhaltig.

23. B. Brauner: Ueber die Stellung der seltenen Erdmetalle im periodischen System der Elemente.

(Eingegangen am 7. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von der Beantwortung der Frage über die Stellung der seltenen Erdmetalle im periodischen System scheint die weitere Giltigkeit des letzteren wesentlich abhängig zu sein. Die HH. Nilson und Pettersson¹⁾ bemerken am Schlusse ihrer Abhandlung über das Beryllium: »Und wenn einmal die Chemie der seltenen Erdmetalle durchforscht wird, wohin kommen dann alle die Grundstoffe, deren Zahl schon heute eine so unerwartete Höhe erreicht hat und ohne Zweifel noch grösser werden wird? Bei Betrachtung sämmtlicher dahin gehörender Elemente, deren Atomgewichte noch nicht sicher festgestellt sind, bemerken wir, dass die Schwierigkeiten schon jetzt gross, ja unüberwindlich sind, wenn es gilt eine Stelle für Erbium und Itterbium mit ihren genau fixirten Atomgewichten $\text{Er} = 166$ und $\text{Yb} = 173$ zu finden, welche ihre Verwandtschaften mit anderen ihnen nahestehenden Grundstoffen ausdrücken könnte. Nach alledem dürfte man sagen, dass das periodische Gesetz in seinem jetzigen Zustande kaum als ein adäquater Ausdruck unserer gegenwärtigen Kenntniss der Elemente angesehen werden kann.«

¹⁾ Nilson und Pettersson, diese Berichte XIII, 1459.