

mit der citronengelben Linie auftreten und anwachsen. Nach unseren Befunden gilt dies nur für den links von λ 482 liegenden Theil des blauen Bandes, während der rechte mit den orangefarbenen Banden verknüpft erscheint.

Das Wesentliche ist, dass Crookes auf dem langen Wege seiner Fractionirung von seiner Ausgangsfraction Fig. 28, J, bis zu seinen Endfractionen A und S, welche unvollständige Gadolinium- und Yttrium-Spectren sind, nicht auf solche Fractionen stieß, welche mit unseren Fig. 6 (die Ytria Urbain's) und 10 (fast reines Gadolinium) übereinstimmen¹⁾.

München, anorganisch-chem. Laborat. der techn. Hochschule.

278. W. Muthmann und L. Stützel: Ueber Cerisulfate.

(Eingegangen am 5. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Die meisten Salze des drei- und vier-werthigen Cers sind eingehend untersucht und ihrer Zusammensetzung nach genau bekannt; nur über die Cerisulfate liegen offenbar ungenaue Angaben vor, trotzdem diese Salze vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen sind; da uns sehr reines Cermaterial in grosser Menge zur Verfügung stand, glaubten wir diese Lücke ausfüllen zu sollen.

Es existiren nach den verschiedenen Angaben zwei verschiedene Salze, ein gelbes, dessen Zusammensetzung einfach ist, und ein rothes von complicirter Formel. Mit der Analyse dieser Verbindungen haben sich beschäftigt Rammelsberg²⁾, Hermann³⁾, Zschiesche⁴⁾, Czudnowitz⁵⁾ und Jolin⁶⁾. Zschiesche erhielt durch Erhitzen von Cerdioxid mit überschüssiger Schwefelsäure hauptsächlich ein gelbes, beim Behandeln von überschüssigem Cerdioxid mit einem Gemisch gleicher Theile Schwefelsäure und Wasser auf dem Wasserbade vorwiegend ein rothes Salz. Nach anderen Angaben soll aus der Lösung zuerst ein rother, in hexagonalen Prismen krystallisirender Körper, dann ein gelbes Salz entstehen.

¹⁾ Das von Crookes kürzlich entdeckte Victorium zeigt nur im Ultraviolet Luminescenzstreifen und tangirt daher unsere Untersuchung nicht, die auf den sichtbaren Theil des Spectrums beschränkt war.

²⁾ Pogg. Ann. 108, 45.

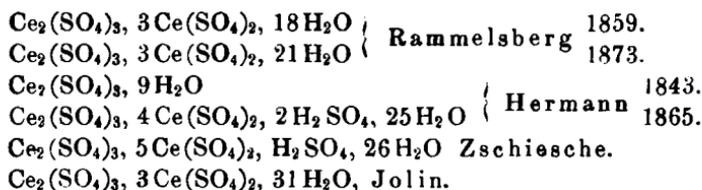
³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 92, 149.

⁴⁾ ebenda 107, 80.

⁵⁾ ebenda 80, 18.

⁶⁾ Bull. soc. chim. [2] 21, 536.

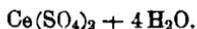
Für Letzteres findet sich die Formel $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ angegeben, während für Ersteres folgende Formeln sich finden:



$Ce_2(SO_4)_3, 2 Ce(SO_4)_2, 24 H_2O$ hält Mendelejeff¹⁾ für die wahrscheinlichste Formel.

Wir gingen bei unseren Versuchen von einem sehr reinen Ceriammoniumnitrat aus, welches bei der Verarbeitung von Bastnäs-Cerit gewonnen und durch fünfmaliges Umkrystallisiren gereinigt worden war. Dasselbe wurde mit Ammoniak gefällt und das Hydroxyd nach völligem Auswaschen in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, die tiefbraunrothe Lösung eingedampft und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Dabei wurde immer das gelbe Salz zuerst erhalten und dann erst, aber nicht aus allen Lösungen, schossen grosse, rothbraune Krystalle an. Das Erstere löste sich in wenig Wasser mit rein gelber Farbe auf, während das rothe Salz von reinem Wasser sofort unter Abscheidung basischer, unlöslicher Verbindungen zersetzt wurde.

Die Analyse des gelben Salzes bestätigte die oben angegebene Formel $Ce(SO_4)_2 + 4H_2O$; dasselbe ist ein normales Cerisulfat, wie aus den gewichtsanalytischen Bestimmungen sowohl als auch aus den Titrationen mit Jodkalium und Thiosulfat sich ergab:



Ber. CeO_2 42.57,

SO_3 39.61, H_2O 17.82.

Gef. » 42.62 (gew.-anal.), 42.16 (titrirt), » 39.34, » 18.13.

Bei den Untersuchungen des rothen Salzes wurde grosse Sorgfalt auf möglichste Reinheit des Analysenmaterials verwendet und namentlich darauf geachtet, dass den derben rothen Prismen keine Spur der in feinen, gelben Nadeln krystallisirenden gelben Substanz beigemischt war. Auch hier wurde das Cer sowohl gewichtsanalytisch als auch titrimetrisch — durch Eintragen der abgewogenen Substanz in saure Jodkaliumlösung und Titriren des ausgeschiedenen Jods — bestimmt, wobei sich regelmässig ergab, dass nur halb soviel Jod freigemacht wurde, als der Fall gewesen wäre, wenn sämtliches Cer in der vierwerthigen Form vorgelegen hätte. Es geht daraus hervor, dass das Salz das Metall in der Ceri- und in der Cero-Form zu gleichen Theilen enthält.

¹⁾ Ann. d. Chem. 168, 48.

Das Trocknen des Salzes wurde möglichst sorgfältig zwischen Fliesspapier bewerkstelligt, doch ist es sehr schwierig, alle anhaftende Schwefelsäure zu entfernen; daher auch der Gehalt an Schwefelsäure, den einige Autoren angeben, und die übrigens nur geringfügigen Abweichungen unserer Analysenresultate von der berechneten Zusammensetzung. Wir erhielten folgende Zahlen:

$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3, 2\text{Ce}(\text{SO}_4)_2, 20\text{H}_2\text{O}$.		
Ber. CeO_2 43.21,	SO_3 35.18,	H_2O 22.61 (— 0 1.0).
Gef. » 42.12, 41.79 (gew.-anal.),	» 35.42,	» 21.37.
» 21.53, 20.59 (titrirt)		

Es liegt also hier ein Doppelsalz von Cero- und Ceri-Sulfat vor, wie Mendelejeff ganz richtig vermuthete; sehr auffallend ist die tiefrothbraune Farbe des Körpers, während doch die reine Ceri-Verbindung gelb, die Ceroverbindung völlig farblos ist. Auch die Unbeständigkeit in wässriger Lösung ist bemerkenswerth, die bei den Componenten nicht beobachtet wird.

Da bei einer ganzen Reihe von Krystallisationen weitere Salze nicht erhalten wurden, so dürften die oben beschriebenen die einzigen, bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähigen Verbindungen dieser Art sein.

279. W. Muthmann und E. Schröder: Einige Beobachtungen über Cyanselenverbindungen.

(Eingeg. am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Bei der Darstellung von reinem Selen mit Hülfe von Selencyankalium hatten wir Gelegenheit, die Bildungsweise der Verbindungen von Selen und Cyan näher zu studiren und namentlich die Methoden zur Darstellung einiger dieser Körper — die übrigens von Verneuil schon sehr eingehend bearbeitet worden sind — bedeutend zu vereinfachen. Von vornherein möchten wir bemerken, dass bei unseren Versuchen etwas wesentlich Neues sich nicht ergeben hat; wir haben die von Verneuil dargestellten Körper¹⁾ sämmtlich erhalten und bei der Analyse dieselben Resultate bekommen, wie dieser Forscher; wenn wir trotzdem einige von unseren Ergebnissen hier mittheilen, so geschieht dies wegen einiger unten näher zu beschreibender Reactionen des Cyantriselenids, die vielleicht für die organische Chemie von Interesse sein könnten. Bei der

Darstellung des Selencyankaliums, das uns als Ausgangsmaterial diente, verfahren wir folgendermaassen:

¹⁾ Ann. chim. phys. 9, 326.