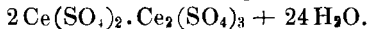


21. R. J. Meyer und A. Aufrecht: Die Sulfate des vierwerthigen Cers.

(Eingegangen am 7. Januar 1904.)

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Cerdioxyd und Cerihydroxyd ist vielfach Gegenstand experimenteller Untersuchung gewesen, ohne dass bisher der Verlauf und das Resultat dieser Reaction systematisch studirt worden wäre; vielmehr widersprechen sich die Angaben, die sich in der Literatur hierüber finden, in vielen und wesentlichen Punkten. Wie die vorliegende Untersuchung zeigt, erklärt sich dies zur Genüge aus den Modificationen, die der Gang der gedachten Einwirkung durch Aenderungen in der Säureconcentration erleidet.

Um die von früheren Bearbeitern erhaltenen Resultate kurz zusammenzufassen, so ist festgestellt, dass bei der gemässigten Einwirkung von Schwefelsäure auf Cerdioxyd oder Cerihydroxyd zwei Hauptproducte entstehen, nämlich neutrales Cerisulfat,  $\frac{1}{2}\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , in undeutlichen, hellgelben, meist concentrisch gruppirten Nadelchen krystallisirend und in Wasser leicht löslich, ferner ein in rothen bis rothbraunen oder orangefarbenen, hexagonalen Prismen auftretendes Reductionsproduct, das durch Wasser leicht zersetzt wird. Dieses Cerocerisulfat verdient ein besonderes historisches Interesse, weil seine Zusammensetzung Gegenstand einer die Werthigkeit der seltenen Erden betreffenden wichtigen Controverse zwischen Rammelsberg und Mendelejeff gewesen ist. Nachdem sich schon früher Hermann<sup>1)</sup>, Rammelsberg<sup>2)</sup>, Czudnowicz<sup>3)</sup> und Zschiesche<sup>4)</sup> mit diesem Salze beschäftigt hatten, ohne zu einer befriedigenden und einheitlichen Auffassung seiner Constitution zu kommen, zeigte Mendelejeff<sup>5)</sup> — geleitet durch die Principien des periodischen Systems — im Jahre 1873 in einer sehr scharfsinnigen Betrachtung, dass das Atomgewicht des Cers von 92 auf 138 zu erhöhen sei, womit die bis dahin angenommene Zusammensetzung der beiden Oxyde CeO und Ce<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CeO<sub>2</sub> überging. Er wies ferner nach, dass die Zusammensetzung des Cericerisulfates sich unter dieser Voraussetzung durch eine analytisch besser begründete, einfachere und normalere Formel ausdrücken liess, als vorher. Es ergibt sich nämlich dann mit einiger Annäherung an die analytischen Ergebnisse die Formel:



<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 30, 184 [1843]; 92, 113 [1864].

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 108, 45 [1859].

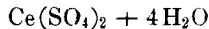
<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. 80, 16 [1860].

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. 107, 65 [1869].

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 92, 45 [1873].

Dieser Auffassung trat, bis auf eine kleine Aenderung im Wassergehalte des Salzes ( $25 \text{ H}_2\text{O}$ ), kurz darauf auch Rammelsberg<sup>1)</sup> bei, nachdem die Dreiwerthigkeit der Ceriterden durch Hillebrand's Untersuchung<sup>2)</sup> der specifischen Wärmen der auf elektrolytischem Wege gewonnenen Metalle hinreichend experimentell gestützt erschien. Allerdings hielt Mendelejeff die aufgestellte Formel nicht für definitiv bewiesen; er sagt nämlich: . . . »doch lässt sich kein strenger Vergleich der gefundenen und berechneten Werthe anstellen, da in dem analysirten Salze überschüssige freie Schwefelsäure anzunehmen ist und dasselbe überhaupt noch eines weiteren Studiums bedarf.« Die naheliegende Folgerung, dass man es hier nicht mit einem neutralen, sondern mit einem sauren Salze zu thun habe, wurde jedoch nicht gezogen, vielmehr nahm Rammelsberg an, das Salz sei von anhängender Säure nicht zu befreien. Denselben Standpunkt vertritt Brauner<sup>3)</sup> im Jahre 1895. Er acceptirt die Formel von Mendelejeff, nachdem es ihm gelungen ist, das fragliche Cericerosulfat aus seinen Componenten synthetisch darzustellen; allerdings fehlen in dieser vorläufigen Mittheilung die analytischen Belege. Schliesslich haben sich Muthmann und Stützel<sup>4)</sup> mit der Zusammensetzung des rothen Salzes beschäftigt. Sie schliessen sich ebenfalls der Formel von Mendelejeff an, finden aber nur 20 Mol. Krystallwasser.

Nach den bisherigen Untersuchungen entstehen also als Producte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Cerdioxyd die beiden Salze:



und  $2 \text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 20 \text{ bis } 25 \text{ H}_2\text{O} = \text{Ce}_4(\text{SO}_4)_7$ .

Im Folgenden geben wir den Gang und die Resultate unserer Untersuchung wieder.

Analyse der Cerisulfate. Bei der Analyse der Cerisulfate sind einige Fehlerquellen zu berücksichtigen, die das Resultat erheblich beeinflussen können und daher kurz discutirt werden mögen. Was zunächst die Cerbestimmung betrifft, so kann dieselbe in den ein-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 6, 84 [1873]; 9, 1580 [1876].

<sup>2)</sup> Pogg., Ann. 158, 71 [1876].    <sup>3)</sup> Chem. News 71, 283 [1895].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 33, 1763 [1900]. — Wir müssen an dieser Stelle darauf aufmerksam machen, dass die Formeln, die die älteren Bearbeiter des Cericerosulfates für dieses Salz aufgestellt haben, bei Muthmann und Stützel irrtümlich wiedergegeben werden; indem nämlich dort einfach für  $\text{Ce}^{\text{II}}\text{SO}_4$  ( $\text{Ce} = 92$ ) in den Originalarbeiten von Rammelsberg, Hermann und Zschiesche  $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_2$  gesetzt wird, erhält man ein vollkommen falsches Bild von den analytischen Ergebnissen dieser Autoren. Es wird am Schlusse dieser Arbeit gezeigt werden, wie sich die älteren Angaben unter Zugrundelegung von  $\text{Ce} = 140$  und  $\text{O} = 16$  darstellen.

fachen Cerisulfaten stets mit Genauigkeit durch anhaltendes Glühen auf dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz — Ueberführung in Cerdioxyd — ausgeführt werden. In den Doppelsalzen mit nichtflüchtigen Basen muss die Abscheidung des Cers als Oxalat bewirkt werden. Zu diesem Zweck reducirt man das Salz am besten durch Uebergiessen mit wenig concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter Erhitzen und setzt zu der schwach sauren, stark verdünnten Lösung bei 60—70° Oxalsäure in starkem Ueberschusse hinzu. Diese Arbeitsweise liefert bessere Resultate als die Fällung mittels Ammoniumoxalat oder mittels Oxalsäure und Ammoniak, da das Ceroxalat im Ammoniumoxalat eine, wenn auch schwache, so doch deutliche Löslichkeit zeigt. Ganz besonders muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass die der Fällung vorhergehende Reduction nicht mit Wasserstoffsuperoxyd bewirkt werden soll, weil bei Gegenwart desselben die Oxalate der seltenen Erden nicht unerheblich löslich sind und eine vollständige Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in saurer Lösung durch Kochen bekanntlich nur schwer zu erreichen ist.

Von Bedeutung sind besonders die bei der Schwefelsäurebestimmung zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln — Marignac<sup>1)</sup> hat bereits bei Gelegenheit der Bestimmung des Aequivalentes des Cers durch Analyse des Cerosulfates gezeigt, dass bei der Ausfällung der Schwefelsäure mit Baryumchlorid geringe Mengen Cer mit niederfallen und dass andererseits Baryumsulfat bei Gegenwart von Cer eine etwas gesteigerte Löslichkeit zeigt. Diese beiden Fehlerquellen können sich, da sie im entgegengesetzten Sinne wirken, vollständig compensiren. Auch Schützenberger<sup>2)</sup> machte ähnliche Beobachtungen. Es liegt nun nahe, sich von dem Einflusse des Cers dadurch unabhängig zu machen, dass man es vor der Schwefelsäurefällung entfernt. Es zeigte sich nun aber, dass aus einer Lösung, die neben Schwefelsäure freie Oxalsäure enthält, stets ein durch Baryumoxalat verunreinigtes Baryumsulfat ausfällt, welches durch nachträgliches Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure nur schwer völlig zu reinigen ist. Wir beobachteten wiederholt, dass das gefällte Baryumsulfat mit glänzenden Kryställchen des Oxalats vermenget war. Man könnte dies dadurch vermeiden, dass man zur Abscheidung des Cers einen sehr geringen Ueberschuss von Oxalsäure verwendet; es ist dies aber aus dem Grunde unthunlich, weil man die Dosirung des Fällungsmittels nicht in allen Fällen derart in der Hand hat, dass diese Arbeitsweise eine absolute Sicherheit gewähren könnte. Wir haben uns nun aber davon überzeugt, dass der Fehler, den die Schwefelsäurebestimmung

<sup>1)</sup> Arch. de Genève 8, 265 [1848]; Marignac, Oeuvres complètes 1, 215.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 120, 663 [1895].

bei Gegenwart des Cers erleidet, falls man in stark verdünnter und stark saurer Lösung arbeitet, thatsächlich so unbedeutend ist, dass er praktisch keine Rolle spielt, wenn er auch bei Atomgewichtsbestimmungen selbstverständlich nicht ausser Acht gelassen werden darf. Folgende Versuche dienen zur Beurtheilung dieser Frage:

Es wurde aus krystallisirtem, reinem Cerosulfat,  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 8 \text{H}_2\text{O}$ , durch Erhitzen im Diphenylaminbade, unter Durchleiten von trockner und kohlenstofffreier Luft wasserfreies Cerosulfat dargestellt. Hier- von wurde eine wässrige Lösung bereitet, deren Gehalt durch Eindampfen eines aliquoten Theiles und Verglühen des Rückstandes zu  $\text{CeO}_2$  festgestellt wurde. 100 ccm dieser Lösung enthielten 3.0148 g  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ . Nunmehr wurde in je 25 ccm der mit Salzsäure stark angesäuerten Lösung die Schwefelsäure bestimmt, und zwar ein Mal, ohne das Cer vorher zu entfernen, ein anderes Mal nach Abscheidung desselben mit etwas mehr als der berechneten Menge Oxalsäure.

	$\text{SO}_4$ angewandt	Volumen der Flüssigkeit	erhalten: a) bei Gegen- wart von Cer	erhalten: b) bei Abwesen- heit von Cer
I	0.3821 g	250 ccm	0.3817 g	—
II	0.3821 »	500 »	0.3823 »	0.3832 g
III	0.3821 »	500 »	0.3819 »	0.3831 »
IV	0.3821 »	1000 »	0.3806 »	—

Diese Bestimmungen zeigen, dass man hinreichend genaue Resultate erhält, wenn man die Schwefelsäure, ohne das Cer vorher zu entfernen, aus einem Volumen von 500 ccm aus stark saurer Lösung in der üblichen Weise fällt. Der Niederschlag ist danach sorgfältig mit Salzsäure auszuwaschen.

Besondere Aufmerksamkeit war schliesslich noch der Trocknung der zu analysirenden Salze zuzuwenden. Da dieselben im Exsiccator einen Theil ihres Wassers verlieren, müssen sie lufttrocken zur Analyse gebracht werden. Um die anhaftende und eingeschlossene Schwefelsäure zu entfernen, wurden die der Mutterlauge entnommenen Krystalle zuerst auf Thon und mit hartem Filtrirpapier getrocknet und dann fein gepulvert, worauf man das Pulver wiederum sorgfältig zwischen Filtrirpapier presste, bis es völlig trocken erschien, dem Papier nicht mehr anhaftete und es nicht mehr färbte<sup>1)</sup>. In anderen

<sup>1)</sup> Man darf die Substanz nicht allzu lange mit dem Papier in Berührung lassen, da dasselbe auf die Dauer reducirend auf Cerisalze wirkt; doch ist das glatte, gehärtete Papier von Schleicher & Schüll in dieser Beziehung ziemlich ungefährlich.

Fällen wurden andere Trocknungsmethoden angewandt, die im speciellen Theile Erwähnung finden.

*I. Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf geglühtes Cerdioxyd.*

Wasserfreies Cerisulfat,  $Ce(SO_4)_2$ .

Uebergiesst man reines, geglühtes und trocknes Cerdioxyd in einem Kölbchen mit einem grossen Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure, so findet in der Kälte kaum eine Einwirkung statt. Beim Erhitzen geht dagegen das Oxyd, ohne gelöst zu werden, in Sulfat über. Eine Gasentwicklung ist dabei nicht zu beobachten, auch wenn man die Schwefelsäure stundenlang im Sieden hält. Das Salz ist in der Hitze rothbraun gefärbt, wird aber beim Erkalten in der Säure rein gelb. Die überschüssige Säure wurde möglichst abgossen und durch mehrfaches Decantiren mit Eisessig die Hauptmenge derselben entfernt. Man kann dann die krystallinische Salzmasse auf einem gehärteten Filter mit Platinconus absaugen und mit Eisessig auswaschen, bis das Filtrat keine Schwefelsäurereaction mehr zeigt. Zur Entfernung der anhaftenden Essigsäure wird das Salz im Vacuum-exsiccator über Natronkalk und Aetzkali getrocknet.

$Ce(SO_4)_2$ . Ber. Ce 42.17,  $SO_4$  57.83.  
Gef. » 42.26, 42.29, » 58.30, 57.67.

Der Gehalt an activem Sauerstoff wurde durch Destillation des Salzes mit rauchender Salzsäure und Titration des in der Vorlage aus Jodkalium frei gemachten Jods bestimmt. (126.8 g Jod = 8 g Sauerstoff = 140 g  $Ce^{IV}$ .)

$Ce(SO_4)_2$ . Ber. O 2.41, Ce 42.17.  
Gef. » 2.407, 2.364, » 42.12, 41.99.

Es liegt also hier das bisher noch unbekannte, wasserfreie Cerisulfat vor. Dasselbe ist ein tiefgelbes, krystallinisches Pulver. Uebergiesst man es mit Wasser, so löst es sich zuerst ausserordentlich langsam, schneller beim Erwärmen; ist der Lösungsvorgang aber einmal im Gange, so kann man fast unbegrenzte Mengen auflösen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Beim Lösen des Cerisulfats in Wasser bleibt fast stets ein geringer Rückstand von unangegriffenem Oxyd zurück. Hat man unreines Cerdioxyd angewandt, so ist die Menge dieses Rückstandes beträchtlicher, und er ist durch nachträgliche Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure nicht mehr in Sulfat überführbar, während er sich — bis auf seine röthliche Färbung — im Uebrigen wie Cerdioxyd verhält. Ueber die Natur dieser Verunreinigung, die, ihren Eigenschaften nach, an das »Metacer« von Brauner erinnert, können wir nichts aussagen.

Es macht den Eindruck, als ginge der Lösung eine Hydratation oder eine Depolymerisation des festen Salzes voraus. Die Farbe der Lösung ist nicht rein gelb, sondern etwas braunstichig; beim Eindunsten scheidet sie ein basisches Cerisulfat in fast weissen Krusten ab, beim Kochen oder starkem Verdünnen scheidet sich ebenfalls ein basisches Salz ab; niemals aber erhält man durch Verdunsten einer solchen »neutralen« Lösung das bekannte, krystallisirte, gelbe Tetrahydrat,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Die Unlöslichkeit des wasserfreien Cerisulfats in concentrirter Schwefelsäure, die Trägheit, mit der es sich in Wasser löst, die Neigung solcher Lösungen zu starker Uebersättigung und zur hydrolytischen Spaltung erinnern lebhaft an das analoge Verhalten des wasserfreien Ferrisulfats, nur dass die Tendenz zur Hydrolyse in Folge der schwächeren Basicität des vierwerthigen Cers noch ausgeprägter ist. Setzt man zur wässrigen Lösung Schwefelsäure zu, so wird sie rein gelb, beim Erhitzen intensiv roth. Diese saure Lösung zeigt alle Eigenschaften, die man auch an sauren Cerinitratlösungen beobachtet; wir verweisen diesbezüglich auf eine frühere Mittheilung von R. J. Meyer und R. Jacoby<sup>1)</sup>. Lässt man die saure Lösung des Cerisulfats verdunsten, so scheidet sich das Tetrahydrat in Form undeutlicher, hellgelber, concentrisch gruppirtcr Nadelchen aus. Besser ausgebildete Krystalle liessen sich nicht erhalten, da das Salz in hohem Maasse zur Bildung übersättigter Lösungen neigt, die gewöhnlich nach langem Stehen plötzlich erstarren.

Als wichtigstes Ergebniss ist hervorzuheben, dass bei der Einwirkung von überschüssiger Schwefelsäure auf Cerdioxyd ausschliesslich Cerisulfat gebildet wird, eine Reduction also nicht eintritt.

## II. *Ceri-Cero-Sulfate.*

Eine partielle Reduction des vierwerthigen Cers findet stets dann statt, wenn entweder bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf das Oxyd das primär gebildete, feste Cerisulfat überhitzt wird, oder wenn Wasser bei der Einwirkung zugegen ist. In Folge dessen enthält das Reactionsproduct oder seine Lösung neben Cerisulfat auch Cerosulfat, wenn man zu einem Ueberschusse von Cerdioxyd allmählich unter Erhitzen Schwefelsäure zusetzt oder den Ueberschuss der Säure möglichst abraucht oder auch, wenn man das Oxyd mit Wasser zu einem Brei anreibt, oder schliesslich, wenn man trocknes oder feuchtes Cerihydroxyd verwendet. In den beiden letzteren Fällen,

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 27, 365 [1901].

d. h., wenn wenig Wasser zugegen ist, wird die Reduction schon äusserlich durch eine lebhaft entwickelte von ozonisirtem Sauerstoff kenntlich. Hierbei geht ein Theil der gebildeten Sulfate mit orangerothter Farbe in Lösung. Verdünnte Schwefelsäure (1:5), welche auf Cerdioxyd nicht einwirkt<sup>1)</sup>, löst trocknes oder feuchtes Cerihydroxyd, Ersteres beim Erwärmen, leicht auf. Auch solche von vorn herein verdünnten Lösungen enthalten partiell reducirte Producte. Diese Thatsachen sind bisher niemals klar ausgesprochen worden.

Ceri-Cero-Hydrosulfat,  $\text{HCe}^{\text{III}} \cdot \text{Ce}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_4 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ .

Versetzt man mit Wasser angerührtes Cerdioxyd oder Cerihydroxyd in einer Platinschale allmählich unter schwachem Erhitzen und stetigem Rühren mit kleinen Mengen concentrirter Schwefelsäure, bis bei erneutem Zusatz keine Wärmeentbindung mehr stattfindet und die tief gelb gefärbte Masse nicht mehr fest wird, sondern breiig bleibt, so löst sich dieselbe in siedendem Wasser oder in verdünnter Schwefelsäure zu einer dunkelrothen Lösung, die, wenn sie concentrirt genug ist, nach dem Erkalten oder nach einigem Eindampfen vor dem, das Hauptproduct der Reaction bildenden Cerisulfat lange, goldgelbe, scharf zugespitzte Nadeln<sup>2)</sup> von ausserordentlich schönem Glanze abscheidet, die häufig sammetartig den Boden der Schale bedecken. Dieses Product scheint bisher noch nicht beobachtet worden zu sein. Die Ausbeute an demselben ist stets eine geringe; ihr Betrag schwankt mit der Dauer und Intensität der Einwirkung der Säure auf das Oxyd resp. Hydroxyd, sowie auch mit der mehr oder weniger langen Erhitzungsdauer der Lösung. Das Salz wurde scharf abgesaugt und nach dem Pulvern mit besonderer Sorgfalt auf Thon und zwischen Papier getrocknet.

	Ber. für	Ber. für	Gefunden	
	$\text{HCe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ce}_4(\text{SO}_4)_7 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	I.	II.
Ce	31.15	33.65	30.37	30.43
$\text{SO}_4$	42.71	40.38	43.56	43.68
$\text{H}_2\text{O}$	26.14	25.97	26.07 <sup>3)</sup>	25.89 <sup>3)</sup>

Durch Destillation mit rauchender Salzsäure gefunden:

O = 0.84 pCt. entsprechend 14.66 pCt.  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ .

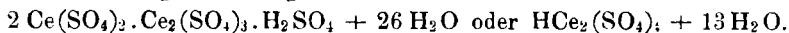
Atomverhältniss:  $\text{Ce}:\text{Ce}^{\text{IV}}:\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O} = 0.22:0.10:0.45:1.44$   
 $= 1:0.5:2:6.5.$

<sup>1)</sup> Auch eine Schwefelsäure 1:1 (Vol.) lässt  $\text{CeO}_2$  fast völlig unverändert.

<sup>2)</sup> Die Krystalle bohren sich beim Anfassen wie feine Nadeln in die Haut ein.

<sup>3)</sup> Aus der Differenz.

Nimmt man nach diesen Analysen die Hälfte des Gesamtceers als vierwerthig an, so ergibt sich hieraus die Formel:



Die gefundenen und die berechneten Werthe stimmen nun allerdings nur mässig gut überein; immerhin lässt sich aber doch mit Sicherheit erkennen, dass man es hier nicht mit einem neutralen, sondern mit einem sauren Salze zu thun hat. Denn wenn auch die Analysen darauf hinzuweisen scheinen, dass dieser aus stark schwefelsaurer Lösung auskrystallisirten Substanz noch ein geringer, nicht entfernbarer Ueberschuss an freier Säure anhafet, so zeigen sie doch unzweideutig, dass das Verhältniss  $\text{Ce} : \text{SO}_4 = 1 : 2$  und nicht  $= 4 : 7$  ist, wie die Formel eines neutralen Cericosulfats verlangen würde. Zum Vergleich sind oben auch die Werthe der Mendelejeff'schen Formel:  $2 \text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$  angegeben. Die Constitution dieses Salzes ist offenbar eine sehr einfache. Es leitet sich von einer normalen Cerischwefelsäure,  $\text{H}_4\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_4 = \text{Ce}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ , ab durch Ersatz von 3 Wasserstoffatomen durch 1 Atom dreiwertiges Cer im Sinne der Formel



es ist also als saures Cerosalz einer Cerischwefelsäure aufzufassen.

Das Cerocerihydrosulfat ist in sehr wenig Wasser klar zu einer dunkelrothen Flüssigkeit löslich und bildet ausserordentlich stark übersättigte Lösungen; kleine Mengen zersetzen sich mit Wasser sofort unter Abscheidung eines basischen, schleimigen Niederschlages, der das Cer ebenfalls in beiden Oxydationsstufen enthält. In Schwefelsäure ist das Salz um so schwerer löslich, je concentrirter dieselbe ist. Krystallisirt man es aus verdünnter Schwefelsäure um, so erhält man je nach dem Säuregrade der Lösung und ihrer Anfangsconcentration Krystalle von verschiedenem Habitus. Aus sehr concentrirten Lösungen krystallisiren, auch wenn sie nur schwach sauer sind, gelbe, glänzende, sechsseitige Säulen, meist mit beiderseits auf die Endflächen aufgesetzten Pyramiden (I), während verdünntere, schwach saure Lösungen nach längerer Zeit sehr charakteristische, tiefrothe Krystallaggregate abscheiden, die in Form und Farbe annähernd einer etwas abgeflachten Himbeere gleichen (II). Es sind halbkugelförmige Gebilde, die aus concentrisch gruppirten, orangefarbenen Nadeln oder Prismen bestehen, die sich vom Centrum nach der Kugeloberfläche hin verdicken und dort tief roth gefärbt erscheinen. Isolirte Krystalle sind rein gelb, und ebenso das Pulver der Substanz.

Die Krystalle I (aus stark saurer oder stark concentrirter Lösung erhalten) sind ihrer Zusammensetzung nach identisch mit dem nicht umkrystallisirten Salze:



A.  $\text{HCe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ce 31.15,  $\text{SO}_4$  42.71,  $\text{H}_2\text{O}$  26.14.  
 Gef. » 30.63, » 43.08, » 26.29.  
 O 0.85, entspr. 14.87 pCt.  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ .

Diese Analyse bestätigt demnach die angenommene Zusammensetzung eines sauren Salzes auf das beste.

Etwas andere Resultate ergaben dagegen die zahlreichen Analysen der Krystalle II (rothe Krystalle aus verdünnter und schwach saurer Lösung).

B. Ce 32.49, 31.94, 31.49, 31.58.  
 $\text{SO}_4$  — — 42.19, 43.40.  
 $\text{H}_2\text{O}$  — — 26.32, 25.02.  
 $\text{Ce}^{\text{IV}}$  13.45, 13.76.

Es fällt sofort auf, dass die Werthe bei den Proben verschiedener Darstellungen schwanken, dass aber durchweg der Gesamtcergehalt höher, der Gehalt an vierwerthigem Cer niedriger ist als bei den Krystallen I. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse wurde zunächst, um von vornherein eine möglichst säurefreie Lösung zu erhalten, Cerdioxyd mit einem geringen Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure behandelt, der Ueberschuss der Säure möglichst verdampft und das gebildete Sulfat aus schwach angesäuertem Wasser zweimal umkrystallisirt.

Hierbei ist zu bemerken, dass die Krystallisation dieser Lösungen, falls man sie auf dem Wasserbade concentrirt, nicht in der Wärme beginnen darf, weil sonst eine theilweise Spaltung des Salzes unter Abscheidung von Cerosulfat erfolgt. Eine Anreicherung der Krystalle an dreiverthigem Cer findet aber, obwohl sie vollkommen homogen sind, beim Umkrystallisiren aus sehr schwach saurer Lösung — auch bei gewöhnlicher Temperatur — stets statt, wie folgende Analysen der erhaltenen himbeerartigen, rothen Krystalle zeigen. b ist aus a durch nochmaliges Umkrystallisiren aus reinem Wasser erhalten<sup>1)</sup>.

	Ber. für $\text{Ce}_4(\text{SO}_4)_7 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ .	Gefunden	
		a.	b.
Ce	33.65	32.80, 32.92	33.45
$\text{SO}_4$	40.38	42.68	41.24
$\text{H}_2\text{O}$	25.97	24.52	25.31
$\text{Ce}^{\text{IV}}$	16.83	13.25	13.52

Wie man sieht, nähern sich die Werthe von b, die sich auf die aus reinem Wasser umkrystallisirte Substanz beziehen, sehr stark der von Mendelejeff für das rothe Salz aufgestellten Formel, d. h. der Zu-

<sup>1)</sup> Die stark übersättigte, dunkelrothe, wässrige Lösung schied nach langem Stehen über Schwefelsäure rothe Krystalle ab, die im Gegensatz zu den aus angesäuertem Lösung erhaltenen starke Neigung zur Verwitterung zeigten.

sammensetzung eines neutralen Cericosulfates; jedoch zeigt der um 3 pCt. zu niedrige Gehalt an vierwerthigem Cer, dass das Ansteigen des Cer- und das Fallen des  $\text{SO}_4$ -Gehaltes, gegenüber den aus saurerer Lösung gewonnenen Producten, auf Rechnung einer weitergehenden Reduction zu setzen ist.

### 1. Synthetische Darstellung des Ceri-Cero-Sulfates.

Die Gewinnung des Cericosulfates aus Cerdioxyd resp. Cerihydroxyd und Schwefelsäure, so wie sie oben beschrieben wurde, hängt in ihrem Erfolge von mancherlei Zufälligkeiten ab, unter denen die Temperatur, die Erhitzungsdauer und die angewandte Säuremenge eine Hauptrolle spielen. Aus diesem Grunde wechseln auch die an sich schlechten Ausbeuten von Versuch zu Versuch. Es lag daher nahe, sich von diesen Zufälligkeiten unabhängig zu machen, indem man das Salz auf synthetischem Wege herzustellen suchte, so zwar, dass man gewogene Mengen Ceri- und Cero-Sulfat gemeinsam löste, oder dass man eine Cerisulfatlösung von bekanntem Gehalte mit der titrirten Lösung eines geeigneten Reductionsmittels versetzte. Bei solcher Arbeitsweise hat man die Herstellung des gewünschten Oxydationsgrades vollkommen in der Hand, kann die Acidität der Lösung beliebig variiren und wird vor allen Dingen Producte von grösserer Reinheit erzielen.

Da Cericosulfat ein saures Salz ist und, wie erwähnt, schon durch sehr geringe Wassermengen zersetzt wird, so war von vornherein ausgeschlossen, dass es sich in rein wässriger Lösung aus Ceri- und Cero-Sulfat bilden würde. Giebt man zu einer neutralen wässrigen Lösung von 2 Mol.-Gew. Cerisulfat eine Lösung von 1 Mol.-Gew. wasserfreiem Cerosulfat in Eiswasser zu, so bildet sich sofort ein schleimiger, hellgelber Niederschlag, der identisch sein dürfte mit dem Zersetzungsproduct, das bei der Einwirkung von Wasser auf Cericosulfat entsteht. Bei Zusatz von viel Schwefelsäure erhält man dann in der Wärme die bekannte dunkelrothe Lösung, die in der Kälte orangegelbe bis braunrothe <sup>1)</sup> Prismen auskrystallisiren liess (Analyse I). Beim Umkrystallisiren aus sehr verdünnter Schwefelsäure (1:10) erhielt man nach Abdunsten der Lösung über Schwefelsäure ausschliesslich die oben erwähnten himbeerartigen Krystallaggregate (Analyse II).

	I.	II.
Ce	31.89	32.74
$\text{SO}_4$	42.58	42.44
$\text{H}_2\text{O}$	25.53	24.82
$\text{Ce}^{\text{IV}}$	13.56	13.68

<sup>1)</sup> Die dickeren Krystalle, die sich langsamer ausgebildet haben, erscheinen stets roth; es ist das derselbe optische Effect, der bereits bei Beschreibung der »himbeerartigen« Krystallaggregate erwähnt wurde.

Auch hier zeigt sich deutlich die relative Abnahme des  $\text{SO}_4$ -Gehaltes bei der umkrystallisirten, aus schwach saurer Lösung erhaltenen Substanz II, bei gleichzeitiger relativer Abnahme des Oxydationsgrades.

## 2. Partielle Reduction des Cerisulfates mit Wasserstoff-superoxyd oder schwefliger Säure.

Setzt man zu einer frisch bereiteten, schwach sauren Lösung von Cerisulfat verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösung, so entwickelt sich lebhaft Sauerstoff, und schon nach Zusatz weniger Tropfen des Reductionsmittels beginnt ein basischer Niederschlag auszufallen, der sich bei weiterem Zusatz stetig vermehrt und nur durch Erhitzen mit viel Schwefelsäure wieder in Lösung gebracht werden kann. Keinesfalls gelingt es, das für die angewandte Menge Cerisulfat berechnete Volumen des Reductionsmittels zuzufügen, wenn man nicht in sehr stark saurer Lösung arbeitet. Ausserdem entzieht sich, wie es scheint, der Betrag an Wasserstoffsuperoxyd, den man zusetzen muss, um die Hälfte des in Lösung befindlichen Cers zu reduciren, überhaupt der Berechnung aus dem Grunde, weil die Reduction in Folge einer katalytischen Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds offenbar weiter geht als die einfache Reduktionsgleichung:



voraussehen lässt. Die Methode eignet sich daher wenig für die Darstellung des Cericerossulfats. Versuche, die auf diese Weise durchgeführt wurden, ergaben, wie nach den früheren Erfahrungen zu erwarten war, je nach Säuregehalt und Concentration der Lösungen, gelbe Nadeln oder rothe Krystalle, deren Analysen erkennen liessen, dass es schwierig ist, nach dieser Methode reine Producte zu erhalten, wenn sie auch dem Sinne nach die Ergebnisse der vorhergehenden Versuche bestätigten.

Ausgezeichnete Resultate ergibt dagegen die Anwendung von schwefliger Säure als Reductionsmittel. 10 g wasserfreies Cerisulfat wurden in 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst. Hierzu wurde so viel einer titrirten, sehr verdünnten Lösung von schwefliger Säure gesetzt, dass die Hälfte des angewandten Cers reducirt wurde<sup>1)</sup>. Aus der etwas eingedampften Lösung scheiden sich über Schwefelsäure allmählich in sehr guter Ausbeute goldglänzende, zugespitzte, sechsseitige Krystalle ab, die um so röther in der Färbung erscheinen, je

<sup>1)</sup> 1 ccm der schwefligen Säure enthielt 0.00794 g  $\text{SO}_2$ . Um 5 g  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  (die Hälfte der angewandten Menge) zu reduciren, wurden 60 ccm der verdünnten Säure zugesetzt.

grösser ihr Durchmesser ist. Sie zeigen die Zusammensetzung des oben beschriebenen Cerocerihydrosulfats<sup>1)</sup>.

$\text{HCe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ce 31.15,  $\text{SO}_4$  42.71,  $\text{H}_2\text{O}$  26.14,  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  15.57.  
Gef. » 30.63, » 43.22, » 26.15, » 14.82.

### Zusammenfassung.

1. Bei der Einwirkung von überschüssiger concentrirter Schwefelsäure auf geglühtes Cerdioxyd bildet sich ausschliesslich wasserfreies Cerisulfat,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ .

2. Bei Gegenwart von Wasser — Einwirkung von Schwefelsäure auf feuchtes Cerdioxyd oder auf Cerihydroxyd — scheiden die Lösungen des Reactionsproductes zuerst ein saures Cero-Ceri-Sulfat in goldglänzenden Nadeln oder auch in sechsseitigen Säulen ab, dem wahrscheinlich die Zusammensetzung  $2\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  zukommt und das als Cerosalz einer Cerischwefelsäure  $\text{H}_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$  zu betrachten ist, also als  $\text{HCe}^{\text{III}}\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ . In besserer Ausbente erhält man dieses Salz durch partielle Reduction einer sauren Lösung von Cerisulfat mit berechneten Mengen schwefeliger Säure. Es kann aus verdünnter Schwefelsäure (1:5) unverändert umkrystallisirt werden.

3. Aus verdünnten, sehr schwach sauren Lösungen scheiden sich beim langsamen Krystallisiren gewöhnlich dunkelorange-rothe, nicht zugespitzte Säulen oder halbkugelförmige, rothe Krystallaggregate aus, die sich in ihrer Zusammensetzung von den unter 2. erwähnten Nadeln durch einen relativ etwas geringeren Gehalt an Schwefelsäure unterscheiden; krystallisirt man diese rothen Krystalle aus möglichst schwach saurer Lösung mehrfach um, so sinkt der Gehalt an Schwefelsäure weiter. Mit jedem Umkrystallisiren findet aber gleichzeitig eine Anreicherung an dreiwertigem Cer statt, wie die Bestimmungen des activen Sauerstoffs ergeben. Mit anderen Worten: das Cerocerihydrosulfat zersetzt sich um so leichter unter fortschreitender Reduction, je geringer die Säureconcentration der Lösung ist. Ein neutrales Cerocerisulfat, wie es Mendelejeff, Rammelsberg und auch Muthmann und Stützel als existenzfähig annehmen, haben wir nicht erhalten können. Zwar kommt man durch Umkrystallisiren aus

<sup>1)</sup> In seiner Dissertation: »Ueber die Sulfate und Doppelsulfate des vierwertigen Ceriums«, Berlin 1904, giebt G. Plaut an (S. 57–61), er habe durch partielle Reduction von Cerisulfat mit Wasserstoffsperoxyd das neutrale Cerocerisulfat  $2\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Ce}(\text{SO}_4)_3 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$  und durch Reduction mit schwefeliger Säure das weiter reducirte Salz  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  erhalten; ich kann diese Angaben aus eigener Erfahrung nicht bestätigen.

Wasser zu Producten, in denen der Formel  $2\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  entsprechend  $\text{Ce}:\text{SO}_4 = 4:7$  ist, doch enthalten diese einen geringeren Betrag an activem Sauerstoff als diese Formel verlangt<sup>1)</sup>.

Am Schlusse wird es sich empfehlen, auf Grund der vorstehend mitgetheilten Ergebnisse ganz kurz eine Interpretation der Resultate zu versuchen, welche die früheren Bearbeiter dieses Gebietes erhalten haben. In dieser Beziehung ist vor allen Dingen hervorzuheben, dass die von Rammelsberg, Zschiesche und Czudnowicz veröffentlichten analytischen Zahlen, die sich durchweg auf das »rothe« Cerocerisulfat beziehen, mit den von uns erhaltenen durchaus harmoniren und ganz unzweideutig beweisen, dass diese Autoren ebenfalls kein neutrales, sondern ein saures Reductionsproduct in Händen gehabt haben. Zum Vergleich seien die Mittelwerthe aus den analytischen Daten hier angeführt:

Rammelsberg:	Czudnowicz:	Zschiesche:	Meyer u. Aufrecht:
Ce 32.09	32.61	32.56	32.0 pCt.
SO <sub>4</sub> 43.64	43.90	44.24	42.5 »

Rammelsberg speciell hat der Erforschung dieses Salzes eine sehr mühevollen und eingehende Arbeit gewidmet. Das grosse analytische Material, das er publicirt hat, lässt klar erkennen, dass seine analytischen Werthe in denselben Grenzen schwanken wie die unserigen. Den Grund für diese Schwankungen (Ce 30—33 pCt.) sieht er sowohl wie Mendelejeff — Letzterer allerdings unter Vorbehalt<sup>2)</sup> — in der grossen Hartnäckigkeit, mit der das, wie sie annehmen, neutrale Salz freie Säure aus der Mutterlauge zurückhält. Wir glauben dagegen bewiesen zu haben, dass die Ursache nicht in der anhängenden Säure zu suchen ist, sondern in dem Umstande, dass das saure Salz nur in Lösungen von einer gewissen Acidität beständig ist. Auch die Analysen von Hermann<sup>3)</sup>, Jolin<sup>4)</sup> und Erk<sup>5)</sup> widersprechen nicht unserer Auffassung, doch liegt bei diesen Autoren nur je eine Analyse vor. Was schliesslich die von Muthmann und Stützel mitgetheilten beiden Analysen betrifft, so lassen sie sich mit unseren Resultaten allerdings nicht vereinbaren. Muthmann und

<sup>1)</sup> Wir haben es absichtlich vermieden, für diese Producte, in denen sich  $\text{Ce}^{\text{IV}}:\text{Ce}^{\text{III}}$  stets annähernd wie 3:4 verhält, eine Formel aufzustellen, weil es sehr fraglich ist, ob sie als einheitliche Verbindungen zu betrachten sind.

<sup>2)</sup> s. in der Einleitung.

<sup>3)</sup> Hermann, der 46 pCt. SO<sub>4</sub> fand, hat wohl ein mit überschüssiger Schwefelsäure verunreinigtes Präparat in Händen gehabt.

<sup>4)</sup> Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. 2, No. 14; im Auszuge Bull. soc. chim. [2] 21, 533 [1874].

<sup>5)</sup> Jenaer Zeitschr. 6 315.

Stützel finden für das rothe Salz, erhalten aus dem mehrfach umkrystallisirten Einwirkungsproduct von concentrirter Schwefelsäure auf Cerihydroxyd, die Werthe  $Ce = 34.2$  (Mittel zweier Bestimmungen),  $SO_4 = 42.54$ ,  $Ce^{IV} = 17.15$  pCt. (Mittel zweier Bestimmungen). Diese Werthe entsprechen einem neutralen Cerocerisulfat der Formel  $2Ce(SO_4)_2 \cdot Ce_2(SO_4)_3 \cdot 20H_2O$  ( $Ce$  35.17;  $SO_4$  42.21;  $Ce^{IV}$  17.58). Der Gehalt an vierwerthigem Cer beträgt also hier — im Gegensatz zu unseren Erfahrungen, die wir mit umkrystallisirten Producten machten — genau die Hälfte des Gesamtcergehaltes. Vielleicht ist dieser Widerspruch dadurch zu erklären, dass Muthmann und Stützel ihr Salz bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von neutralem Cerisulfat umkrystallisirten, also aus einer Lösung, die in Bezug auf  $SO_4$ -Ionen sehr concentrirt war. Es wäre a priori sehr wohl denkbar, dass unter diesen Umständen thatsächlich ein neutrales Salz von normalem Oxydationsgrade existenzfähig ist. Wir werden diese Frage noch experimentell prüfen.

Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium. Berlin N.

## 22. Jan v. Zawidzki: Ueber den amphoteren Charakter der Kakodylsäure.

(Eingegangen am 28. December 1903.)

In meiner diesbezüglichen Mittheilung über die Kakodylsäure<sup>1)</sup> habe ich bei der Berechnung der Dissociationsconstante dieser Verbindung als Base, aus dem Betrage der Hydrolyse ihrer Salze bei  $0^\circ$ , folgenden Rechenfehler begangen, worauf mich in liebenswürdiger Weise Hr. Prof. G. Bredig aus Heidelberg aufmerksam machte. Die Berechnung<sup>2)</sup> lautete:

$$K_{OH} = 32.0 \cdot 1.2 \cdot 10^{-14} = 3.84 \cdot 10^{-13}.$$

Wie man sieht, wurde die Constante der Hydrolyse (32.0) mit der Dissociationsconstante des Wassers bei  $25^\circ$  ( $k_w = 1.2 \cdot 10^{-14}$ ) statt bei  $0^\circ$  ( $k_w = 0.13 \cdot 10^{-14}$ )<sup>3)</sup> multiplicirt. Berücksichtigt man diesen Umstand, so stellt sich die Dissociationsconstante der Kakodylsäure als Base bei  $0^\circ$

$$K_{OH} = 32.0 \cdot 0.13 \cdot 10^{-14} = 4.15 \cdot 10^{-14},$$

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3325 [1903].

<sup>2)</sup> auf Seite 3336.

<sup>3)</sup> Nach F. Kohlrausch, Heydweiller, Zeitschr. für physikal. Chem. 14, 330 [1894].