

Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle III.

Von Dr. **Bohuslav Brauner**,

k. k. Adjuncten und Privatdocenten der Chemie in Prag.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der k. k. böhm. Universität.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juli 1885.)

Über das Atomgewicht des Ceriums.

Einleitung.

In einer vor mehreren Jahren (1881) veröffentlichten Abhandlung¹ habe ich die Stellung, welche die Ceritmetalle im periodischen System der Elemente einnehmen, zu ermitteln gesucht. Unter Annahme der von mehreren Chemikern, sowie vom Verfasser bestbestimmten Atomgewichtszahlen von Ce, La und Di wurde ihre Reihenfolge im System, wie folgt, angenommen:

La ^{III}	Ce ^{IV}	Di ^{III-V}
139	141·6	146·6

Etwas später (1882 und 1883) gelang es mir² nachzuweisen, dass das Didym des Cerits ein Gemenge sei, und dass das Atomgewicht des wahren Didyms im Maximum Di = 145·4 betrage. Zugleich fand ich für Lanthan die Zahl La = 138·28. Bei Bearbeitung desselben Gegenstandes unter Benützung einer reichlicheren Menge des seltenen Materials, fand Cleve³ für das Didym die Zahl Di = 142·4, während für das Lanthan⁴ die von

¹ Brauner, Monatshefte für Chemie III. 1—60. (1881.)

² Brauner, Monatshefte für Chemie III. 486—503. (1882.) Brauner, Chem. Soc. Journ. 1883, 278—289.

³ Cleve, Bull. Soc. Chim. **39**, 289.

⁴ Cleve, Bull. Soc. Chim. **39**, 151.

mir zuletzt gefundene Zahl auf das Genaueste bestätigt wurde (La = 138·22). Für das Cerium wurde die von Böhlig¹ gefundene Zahl Ce = 141·6 als genau angenommen, und die obige Reihenfolge der Atomgewichtszahlen würde nun, wie folgt, ausfallen:

	La	Ce	Di
	138·2	141·6	142·4
Differenz:	3·4		0·8

Da die Reinheit, sowie der homogene Charakter der von Cleve benutzten Lanthan und Didympräparate nachgewiesen wurde, und die Bestimmung selbst mit keinen erheblichen Fehlern behaftet ist, so ist man berechtigt, die angeführten Zahlen als der Wahrheit sehr nahe kommend, zu betrachten. Es springt aber sofort in die Augen, dass die Differenz zwischen den Atomgewichten von Lanthan und Cer (3·4) weit grösser ist, als die zwischen Cer und Didym (0·8) und es lag die Frage nahe, ob die allgemein als richtig angenommene Böhlig'sche Zahl (Ce = 141·6) das wahre Atomgewicht des Ceriums vorstelle, besonders als Wolf² für das Atom des reinsten Ceriums die Zahl 137 gefunden hatte, also jedenfalls eine viel kleinere Zahl als Böhlig. Diese Frage zu erledigen, ist der Zweck der vorliegenden Untersuchung.

Historische Übersicht.

Das Atomgewicht des Ceriums wurde seit dem Jahre 1816 von mehreren Chemikern bestimmt, jedoch weichen die erhaltenen Zahlen, besonders aber die scheinbar zuverlässigsten, von einander sehr auffallend ab. Ich gebe im Vorliegenden eine kurze Übersicht der ausgeführten Bestimmungen, theils unter Berufung auf die Originalabhandlungen, theils unter Benützung der Werke von Becker,³ Clarke,⁴ L. Meyer und Seubert,⁵ sowie von

¹ Böhlig, Journ. pract. Chem. **120**, 222.

² Wolf, Silliman Amer. Journ. (II) 46, 53—62.

³ Becker, G. F. Constants of Nature. Part. IV. Washington 1880.

⁴ Clarke, F. W. Constants of Nature. Part. V. Washington 1882.

⁵ L. Meyer und Seubert, Die Atomgewichte der Elemente. Leipzig 1883.

Ostwald,¹ auf welche ich auch in Betreff der einzelnen Details verweisen möchte. Die Beurtheilung der einzelnen Bestimmungen werde ich weiter unten folgen lassen. Ich möchte noch bemerken, dass ich das Oxyd Ce_2O_3 (und dessen Salze) Ceroxydul, das Oxyd CeO_2 aber Ceroxyd und nicht Cerhyperoxyd, wie dies zuweilen geschieht, nennen will, da der letztere Name für das vor Kurzem von Lecoq de Boisbaudran² und Cleve³ untersuchte Oxyd CeO_3 behalten werden muss. Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf $O = 16$.

Aus Hisingers⁴ im Jahre 1814—1816 gemachten Angabe folgt die Zahl $Ce = 137.9$. Die Methode wird nicht angegeben und das Material enthielt neben Cer noch Lanthan und Didym, deren Existenz damals unbekannt war.

Beringer⁵ arbeitete 1842 ebenfalls mit rosafarbenen Salzen. Aus dem Verhältnisse von Ceroxyd zu Chlorsilber folgt $Ce = 142.3$, aus dem von Ceroxyd zum Baryumsulfat $Ce = 142.3$, aus der Verbrennung des Cerformiats $Ce = 141.6$.

Rammelsberg's⁶ im Jahre 1842 ausgeführte Analyse des wasserfreien Cersulfats führt zur Zahl $Ce = 134.3$.

Hermann⁷ bestimmte 1843 das Verhältniss von wasserfreiem Sulfat zu Baryumsulfat. Die Zahlen führen zu $Ce = 139.4$.

Aus Marignac's⁸ 1848 ausgeführter Titrirung von Cersulfatlösungen durch Chlorbarym ergibt sich $Ce = 141.8$ und aus dem Verhältnisse des wasserfreien Cersulfats zu Baryumsulfat $Ce = 141.6$. Später⁹ hält er die Zahl $Ce = 137.7$ für wahrscheinlicher, ohne experimentelle Belege anzuführen.

Jegel's¹⁰ 1858 ausgeführte Verbrennung des Oxalats ergibt die Zahl $Ce = 138.1$. Eine Analyse des Sulfats ergab $Ce = 137.8$.

¹ Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Leipzig 1884.

² Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **100**, 605.

³ Cleve, Bull. Soc. Chim. **43**, 53.

⁴ Hisinger, Schweigg. **17**, 424; Pogg. Ann. **8**, 186 (1826).

⁵ Beringer, Lieb. Ann. **42**, 134.

⁶ Rammelsberg, Pogg. **55**, 65.

⁷ Hermann, Journ. pract. Chem. **30**, 184.

⁸ Marignac, Ann. chim. phys. (3) **27**, 209; Arch. Sc. Ph. Nat. (1) **8**, 273.

⁹ Marignac, Ann. chim. phys. (3) **38**, 148.

¹⁰ Jegel, Lieb. Ann. **105**, 45.

In beiden Fällen wurde das Ceroxyd jodometrisch analysirt. Lothar Meyer und Seubert berechnen statt obigen Zahlen das $Ce = 137.4$, resp. 138.3 .

Eine 1859 von Rammelsberg¹ ausgeführte Elementaranalyse des Oxalats führt zu $Ce = 138.1$.

Alle ausgeführten Bestimmungen wurden mit Cerpräparaten ausgeführt, die grössere oder geringere Mengen von fremden Erden enthielten, da das erhaltene Ceroxyd mehr oder weniger bräunlich gefärbt war. Im Jahre 1867 unternahm C. Wolf² in Bunsen's Laboratorium eine ausgedehnte Untersuchung über diesen Gegenstand, die in Folge seines plötzlichen Todes leider unvollendet geblieben war, und seitdem von keiner Seite mehr in Angriff genommen wurde. Aus Wolf's (nach dessen Tode von Genth veröffentlichten Aufzeichnungen) möchte ich das Folgende, da es für die vorliegende Frage von Wichtigkeit ist, anführen.

Das aus rohen „Ceritoxiden“ dargestellte Oxydnitrat wurde durch Eingiessen in kochendes, schwefelsäurehaltiges Wasser zersetzt und der Niederschlag von basischem Oxyd-Nitrat N in das Sulfat umgewandelt. Dasselbe wurde mindestens zehnmal umkrystallisirt. Zur Analyse erhitze Wolf das Sulfat über freier Flamme im doppelten Platintiegel, um den Wassergehalt zu bestimmen und aus der wässerigen Lösung des so erhaltenen wasserfreien Sulfats fällte er durch eine kochende concentrirte Lösung von Oxalsäure das Oxalat. Durch vorsichtiges Glühen desselben erhielt er das Oxyd. Im Filtrat wurde die Schwefelsäure als Barymsulfat bestimmt.

Der über Ce_2O_3 in CeO_2 (Ce_2O_4) überschüssig vorhandene Sauerstoff wurde ebenfalls jodometrisch bestimmt. Aus diesen vier Daten (H_2O , CeO_2 , Ce_2O_3 und SO_3) wurde zuerst die Zusammensetzung des wasserfreien Ceroxydulsulfats, und daraus erst das Äquivalent des Ceriums berechnet.

Da das bei dieser ersten Versuchsreihe erhaltene Ceroxyd bräunlich gefärbt war, so wurde ein Theil des Niederschlages N durch Auflösen und Eingiessen in kochendes Wasser gereinigt, wobei der Niederschlag $N\alpha$ resultirte.

¹ Rammelsberg, Pogg. Ann. **108**, 44.

² Wolf, l. c.

Bei der damit ausgeführten zweiten Versuchsreihe resultirte ein viel heller gefärbtes Ceroxyd. In derselben Weise erhielt Wolf Niederschläge $N\beta$, $N\gamma$ und $N\delta$, wobei die Farbe des Ceroxyds immer heller wurde. $N\gamma$ bezeichnet er als beinahe weiss („almost white“) und $N\delta$ als weiss.

Dabei war der Umstand sehr auffallend, dass bei jeder Reinigung, mit zunehmender weisser Farbe des Oxyds das Äquivalent des Ceriums abgenommen hatte.

In Wolf's Originalabhandlung sind folgende Resultate der einzelnen Versuchsreihen ausgeführt. Äquivalent des

$$\text{Ce} = \text{I. } 46\cdot187 \quad \text{III. } 45\cdot760 \quad \text{IV. } 45\cdot699 \quad \text{V. } 45\cdot664.$$

Das Dreifache dieser Zahlen wäre das Atomgewicht des Ceriums:

$$\text{I. } 138\cdot561 \quad \text{III. } 137\cdot280 \quad \text{IV. } 137\cdot097 \quad \text{V. } 136\cdot992.$$

Wenn man mit Clarke der Berechnung die mit kleinsten Fehlern behaftete Bestimmung des Verhältnisses $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ zu 2CeO_2 zu Grunde legt, so ergeben sich die folgende Zahlen (für $\text{O} = 16$, $\text{S} = 32\cdot06$)

$$\text{Ce} = \text{I. } 139\cdot64 \quad \text{II. } 138\cdot27 \quad \text{III. } 138\cdot04 \quad \text{V. } 138\cdot00.$$

Aus diesen Versuchen zieht Wolf den Schluss, dass diese auffallende Abnahme des Atomgewichtes des Ce kaum von der alleinigen Beseitigung des Didyms herrührt, sondern, dass den ersten Portionen möglicherweise eine fremde Substanz beige-mengt war.

Wing¹ wiederholte im Jahre 1870 Wolf's Reinigungs-process, ohne aber weiter zu gehen und sein reinstes Material ergab die Zahl $\text{Ce} = 137\cdot85$. Aus den Versuchen von Wolf und Wing berechnet Clarke die Zahl $\text{Ce} = 138\cdot039$.

Bührig's² im Jahre 1875 mit didymfreiem Material ausgeführte Atomgewichtsbestimmung, bei welcher grosse Mengen Ceroxalat im Sauerstoffstrom verbrannt wurden, ergaben eine merkwürdig hohe Zahl, nämlich $\text{Ce} = 141\cdot523$. Sein Ceroxyd

¹ Wing, Sil. Am. Journ. (II) 49, 358.

² Buehrig, l. c.

war gelb bis lachsfarben. Auf seine gegen die Analyse des Cerulfats gemachten Einwendungen will ich weiter unten zurückkommen.

Während meine vorliegende Untersuchung, mit der ich mich schon seit längerer Zeit beschäftigte, im Gange war, veröffentlichte H. Robinson¹ eine Arbeit über denselben Gegenstand. Er reinigte das Cerium ebenso wie Buehrig, nach der Methode von Gibbs. Die zuletzt erhaltene didymfreie Cerlösung wurde mit Oxalsäure gefällt und das lufttrockene Oxalat durch Glühen in einer Chlorwasserstoffatmosphäre in Chlorid umgewandelt.

Das in Wasser gelöste wasser- und salzsäurefreie Chlorid wurde mit einer Silberlösung nach Stas titirt. Als Mittel von sieben Versuchen (unter Berücksichtigung der Luftverdrängung) findet Robinson die Zahl $Ce = 140.2593$ ($O = 16$) oder $Ce = 139.9035$ ($H = 1$).

Obwohl diese Zahl, wie ich unten zeigen werde, als sehr genau anzusehen ist, da bei der benutzten Methode alle möglichen Versuchsfehler auf das Minimum reducirt wurden, so setzte ich meine, bereits seit längerer Zeit begonnenen Versuche aus mehreren Gründen ungestört fort. Erstens arbeitete ich nach einer anderen Methode als Robinson und unsere Versuche konnten desshalb einander gegenseitig controliren; zweitens aber, nachdem die Arbeit von Wolf dazu herausforderte, die Homogenität des Materials zu prüfen, Robinson aber diese Frage gar nicht berührte, widmete ich dieser Frage eine desto grössere Aufmerksamkeit. Die Erfahrung hat nämlich gelehrt, dass gerade bei den seltenen Erden, selbst die nach besten Methoden ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen um mehrere Einheiten falsch sein können, wenn später nachgewiesen wird, dass das benutzte Material ein Gemenge war. Als Beispiel möchte ich nur die Geschichte von Scandium, Yttrium, Didym und Erbium anführen.

Ausführung der Untersuchung.

Bevor ich zur eigentlichen Untersuchung geschritten war, sorgte ich dafür, dass keine Verunreinigung von aussen in das benutzte Material gelange. Zu den Operationen, wie Auflösen,

¹ Robinson, Proc. Roy. Soc. **37**, 150.

Eindampfen und Kochen wurden nur solche Gefässe benützt, welche vorher längere Zeit mit Säuren behandelt waren.

Die Säuren, nämlich Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure, destillirte ich kurz vor dem Versuche aus einer Platinretorte und hob sie in Flaschen von böhmischem Glas auf.

Zur Kühlung diente eine schöne 60 Ctm. lange, 3 Ctm. weite und 600 Grm. wiegende mit Platin gelöthete Platinröhre, welche ich der Munificenz der Royal Society in London verdanke.

Destillirtes Wasser wurde mit Hilfe derselben Röhre umdestillirt. Dasselbe geschah mit absolutem Alkohol, wobei nur die mittleren Portionen verwendet wurden. Das benutzte Filtrirpapier wurde längere Zeit mit warmer Salzsäure extrahirt.

Zu den Wägungen benutzte ich eine feine Wage von Verbeeck und Peckholdt in Dresden. Um den sehr fühlbaren Einfluss der strahlenden Wärme während der Wägung möglichst zu eliminiren, bedeckte ich die Wage von allen Seiten mit dichtem Flanell in der Weise, dass nur die Scala sichtbar wurde. Um die Scala besser sichtbar zu machen, liess ich auf sie mit Hilfe von Spiegeln Tageslicht fallen, Abends aber concentrirte ich darauf das Licht von weitstehenden Gasflammen. Wenn man die Wägung nach der Methode der Schwingungen ausführt, und den „Nullpunkt“ wiederholt beobachtet, so kann man das Gewicht bis auf 0·00001—0·00003 Grm. genau bestimmen. Die Wägung der Platintiegel wurde in kleinen, dünnwandigen Fläschchen ausgeführt, wobei ein ähnliches Gläschen als Tara diente. Da die Menge der gewogenen Substanz gewöhnlich 2 Grm., selten nur 5 Grm. betrug, so wurden keine grösseren Gewichtsstücke benutzt als die wenigen folgenden, und deshalb reducirten sich noch die Wägungsfehler auf das Minimum. Das wahre Gewicht der benutzten Gewichtsstücke ergab sich wie folgt:

2 = 2·00006	0·5 = 0·49978	0·05 = 0·04996
1 = 0·99996	0·2 = 0·19992	0·02 = 0·02012
1' = 0·99996	0·1 = 0·10001	0·01 = 0·01010
1" = 1·00005	0·1' = 0·10001	0·01' = 0·01012
		Reiter = 0·01002

Die endgiltigen Wägungen reducirte ich auf luftleeren Raum. In der Wage stand ein mit Thermometer versehenes

Klinkerfues'sches Hygrometer, welches um 35⁰/₁₀ herum schwankte. Da die Temperatur selten von 18° abwich und der Barometerstand im Mittel 742 Mm. betrug, die einzelnen Abweichungen dieser drei Instrumente von dem Mittel aber das Resultat in viel geringerer Weise beeinflussten, als die unvermeidlichen Versuchs- und Beobachtungsfehler, so konnte ich das mittlere Gewicht von 1 Cc. Luft zu 0·001187 Grm. annehmen. Unter diesen Umständen beträgt der Gewichtsverlust von 1 Grm.:

$$\begin{aligned} \text{CeO}_2 \text{ (Dichte} = 6\cdot7) &= 0\cdot000172 \text{ Grm.} \\ \text{Ce}_2 \text{ (SO}_4)_3 \text{ (Dichte} = 3\cdot9) &= 0\cdot000303 \text{ Grm.} \end{aligned}$$

Zur Darstellung reiner Cer-Präparate verfuhr ich wie folgt. Aus 2600 Grm. Cerit wurden in der früher (l. c.) beschriebenen Weise 1380 Grm. rohe Oxyde dargestellt. Diese wurden in mässig concentrirter Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Verjagung von überschüssiger Säure eingedampft und der entstehende Syrup in wenig Wasser gelöst. Durch Eingiessen in viel reines kochendes Wasser wurde beinahe die ganze Menge Cer (ungefähr die Hälfte des Gewichts der Oxyde) als basisch salpetersaures Ceroxyd gefällt. Dieses lässt sich auf einem Bunsen'schen Filter mit salpetersäurehaltigem kochendem Wasser leicht und schnell auswaschen. Diesen Niederschlag nenne ich N. Zur weiteren Reinigung wurde Salpetersäure statt der gewöhnlich genommenen Schwefelsäure, benutzt. Dies hat den Vortheil, dass das gelöste Salz durch Eindampfen von überschüssiger Säure sehr leicht befreit werden kann. Giesst man die Lösung des nun entstehenden krystallinischen Nitrats wiederum in viel kochendes Wasser, so bleibt im Filtrat neben den zu entfernenden Verunreinigungen viel weniger Cerium, als bei Anwendung von Schwefelsäure. Das beinahe neutrale Nitrat löst sich dabei in einer grossen Menge kalten Wassers mit Leichtigkeit auf, ohne Zersetzung zu erleiden.

Diese Methode, besonders aber die Verjagung überschüssiger Säure, ermöglichte es mir die Reinigung viel weiter zu treiben, als dies Wolf, wegen Verlust an Substanz, gelungen war, da bei meiner Methode die Menge Cerium viel langsamer abnimmt. Während Wolf die Fällung nur fünfmal vornehmen konnte, erhielt ich durch mühsame Wiederholung des Processes die

folgende Reihe von Niederschlägen und entsprechender Filtraten, welch' letztere gesondert aufgehoben wurden.

Niederschläge: N N₁ N₂ N₃ N₄ N₅ N₆ N₇ N₈ N₉ N₁₀ N₁₁
 Filtrate: F F₁ F₂ F₃ F₄ F₅ F₆ F₇ F₈ F₉ F₁₀ F₁₁

Nun entstand die Frage, welche Verbindungen des Ceriums man zur Atomgewichtsbestimmung verwenden sollte? Nach langer Überlegung musste ich mich für das einzige schwefelsaure Oxydul entschliessen, da das Cerium keine andere zu obigem Zwecke geneigte Verbindung von definitiver Zusammensetzung bildet (das wasserfreie Chlorid von Robinson allerdings ausgenommen).

Die Anwendung des Sulfats zur Atomgewichtsbestimmung wurde von Buehrig (l. c.) aus folgenden Gründen verworfen. Erstens hält derselbe freie Schwefelsäure so hartnäckig zurück, dass sich diese durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht entfernen lässt. Zweitens konnte Buehrig das wasserfreie Sulfat nicht darstellen, da bei niedriger Temperatur Spuren Wasser zurückbleiben, bei beginnender Rothgluth aber theilweise Zersetzung stattfindet. Drittens bemerkt Buehrig, dass bei Fällung von Schwefelsäure durch Chlorbaryum und des Ceroxyds durch Oxalsäure der Baryt cerhaltig, das Cer aber barythältig niederfällt, bedenkt aber nicht, dass die Fällung vortheilhafter in umgekehrter Ordnung vorgenommen werden könnte.

Die erste Fehlerquelle vermied ich in folgender Weise.

Schwefelsaures Ceroxydul, welches durch Auflösen von basisch salpetersaurem Ceroxyd in verdünnter Schwefelsäure und schwefeliger Säure und Eindampfen in einer Platinschale dargestellt war, wurde längere Zeit in einem Magnesiabade zur Verjagung des grössten Theiles überschüssiger Säure erhitzt. Nach Auflösen in wenig Eiswasser, Fällen der Schwermetalle (Platin etc.) durch Schwefelwasserstoff, Stehenlassen, Verjagen des Schwefelwasserstoffs zuerst durch Evacuiren mit der Wasserluftpumpe, dann durch eingeleitete Luft, erhielt ich eine Lösung, aus welcher durch allmäligen Zusatz der dreifachen Menge absoluten Alkohols unter Umrühren alles Cersulfat als feines Krystallpulver des Salzes $Ce_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ gefällt wurde. Nach Auswaschen mit absolutem Alkohol, Entwässern bei gelinder Hitze

nochmaligem Auflösen und Fällen mit Alkohol erhält man vollkommen neutrales Sulfat. Das Salz ist zwar frei von überschüssiger Schwefelsäure, ist aber nicht rein, da es selbst aus sorgfältigst gereinigtem Alkohol Spuren fremder organischer Substanzen (vielleicht Betaïn) mit sich niederreißt, und sich in Folge dessen beim Erhitzen gelblich bis bräunlich färbt. Das geglühte Salz löst sich dann in Wasser mit schwach brenzlichem Geruch auf. Man muss das Salz wieder in kaltem Wasser lösen, filtriren und die in einem Becherglase befindliche Lösung durch Eintauchen in kochendes Wasser rasch auf 100° erhitzen. Beim Berühren mit einem Glasstabe verwandelt sich die nun übersättigte Lösung sofort zur Hälfte in feines Krystallpulver des Salzes $Ce_2(SO_4)_3 + 6H_2O$. Dasselbe wird auf einem Platinconus filtrirt und kann sofort in einem Glase aufgehoben werden, da es schon beim Erkalten auf geglättetem Filtrirpapier trocken wird.

Ich hatte ursprünglich die Absicht das wasserhaltige Sulfat, wie dies Nilson und Pettersson¹ zuerst bei Bestimmung des Atomgewichtes von Beryllium und Scandium thaten, durch Glühen in Oxyd zu überführen, und aus dem Verhältniss des Oxyds zum wasserhaltigen Salze das Atomgewicht zu berechnen. Die Cersulfate haben jedoch beinahe alle die Eigenschaft an der Luft rasch zu verwittern, und die luftbeständigen scheinen die von Sorby beobachtete Eigenschaft, nämlich die Mutterlauge einzuschliessen, im hohen Grade zu besitzen.

Beim Erhitzen der neutralen Lösung auf 40° — 50° konnte ich nie das Hydrat $Ce_2(SO_4)_3 + 9H_2O$ von Marignac (l. c.) erhalten, sondern erhielt immer nur das Salz mit $8H_2O$ in trüben Krystallen. Durch freiwilliges Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur erhielt ich ebenfalls statt des Salzes $Ce_2(SO_4)_3 + 12H_2O$ stets nur das Salz mit $8H_2O$ und zwar in wasserklaren Krystallen. Bei 100° krystallisirt, wie gesagt, nur das rasch verwitternde Salz mit $6H_2O$. Es ist möglich, dass die Hydrate $5H_2O$, $9H_2O$ und $12H_2O$ nur aus schwefelsaurer Lösung krystallisiren. Aus dem oben angegebenen Grunde konnte ich kein Sulfat mit definitivem Krystallwassergehalt darstellen, um dasselbe zur Atomgewichtsbestimmung zu verwenden. Aus zwanzig Fällen,

¹ Nilson und Pettersson, Berl. Ber. **13**, 1441 und 1453.

wobei ich den Wassergehalt auf das Genaueste bestimmte, fand ich nur in zwei Fällen den theoretischen Wassergehalt; nämlich nur in den bei freiwilliger Verdunstung erhaltenen klaren Krystallen $Ce_2(SO_4)_3 + 8H_2O$.

Nachdem ich diesen Plan aufgeben musste, versuchte ich das wasserfreie Sulfat ohne Zersetzung darzustellen. Durch blosses Erhitzen an der Luft lässt sich dies nicht erzielen, und bei etwa 500° wird das Salz durch Sauerstoffaufnahme etwas schwerer, wobei es sich gelblich färbt und theilweise in das Oxydsalz übergeht. Ich fand jedoch, dem Beispiele von Baubigny¹ folgend, dass bei der Temperatur des siedenden Schwefels das Sulfat alles Wasser verliert, ohne sich im Mindesten zu zersetzen oder zu verändern. Es war bisher nicht leicht mit siedendem Schwefel zu operiren, und doch brauchte ich eine Vorrichtung, in welcher ich wochenlang die Salze auf 440° erhitzen konnte.

Nach längeren Versuchen gelang es mir in folgender Weise. Man nimmt ein sehr dünnwandiges Becherglas von 18 Ctm. Länge und 7 Ctm. Durchmesser. Dasselbe wird mit starker Pappe bedeckt, in deren Mitte eine runde Öffnung von 4 Ctm. eingeschnitten ist. Um die Pappe vor Verkohlen oder Verbrennen zu schützen, wird dieselbe mit Alaun, Wasserglas oder wolfram-saurem Natron wiederholt getränkt.

In der Öffnung der Pappe ist ein 4 Ctm. breites und 20 Ctm. langes, dünnwandiges Proberohr eingelassen, welches bis etwa 4 Ctm. über den Boden des Becherglases taucht. Das Becherglas hängt in einem Drahtdreieck und sein Boden ist auf dünnem Drahtnetz gestützt. Man schmilzt zunächst auf dem Boden des Becherglases etwa 50 Grm. Schwefel und erhitzt ihn dann mit 2—3 Bunsen'schen Brennern zum Sieden. Das ganze Becherglas ist jetzt mit Schwefeldampf gefüllt und der auf den oberen Wänden condensirte Schwefel fliesst wieder zurück. Um das Erhitzen der obersten Theile des Becherglases, das Entweichen von Schwefeldampf, sowie das rasche Verkohlen des Pappendeckels zu vermeiden, wird das Becherglas von aussen mit einem kürzeren, beiderseits offenen Glaszylinder (Becherglas mit abgesprengtem Boden) von etwa 12 Ctm. Höhe und 11 Ctm. Durch-

¹ Baubigny, Compt. rend. 97. 854.

messer umgeben, und der obere Rand des Cylinders mit einem Schirm von dünnem Kupferblech (15 Ctm. im Quadrat) zugedeckt, in dessen kreisrunde 7 Ctm. weite Öffnung wieder das Schwefelbad taucht, so dass es von unten zu Zweidrittel stark erwärmt, das obere Drittel aber durch den Kupferschirm vor zu starkem Erhitzen geschützt ist. Dann reicht der Dampf des kochenden Schwefels bis zu Zweidrittel der Höhe des Bades und umhüllt den unteren Theil des inneren Proberohrs.

Soll nun das Cersulfat entwässert werden, so wird der, dasselbe in Pulverform enthaltende Platintiegel auf einer Öse von dünnem Platindrath aufgehängt, auf den Boden des Proberohres gebracht, mit der Vorsicht, dass das obere Ende über den Rand des Proberohres gebogen wird, um, im Falle, dass das Proberohr platzen sollte, das Hineinstürzen des Platintiegels in kochenden Schwefel und Zerschmettern des ganzen Apparates zu vermeiden. (Der Platintiegel kann sich, wie ich fand, im kochenden Schwefel $\frac{1}{4}$ Stunde lang befinden, ohne die geringste Veränderung zu erleiden, wenn man nur den Schwefel durch KOH abwäscht.) Dann erhitzt man den Schwefel langsam zum Kochen, und bei dieser Anordnung ist bald der ganze Platintiegel bis hoch über den oberen Rand mit Schwefeldampf umgeben. Die Hauptmasse des Wassers wird so lange bei offenem Proberohr ausgetrieben, bis ein über die Öffnung desselben gestürztes Becherglas sich nicht mehr mit Thau beschlägt. Dann wird die Öffnung mit einem Porzellandeckel bedeckt und das Bad so lange erhitzt, bis das Gewicht des nun wasserfreien Sulfats constant geworden ist. Dies lässt sich leicht erreichen, wenn man das Salz nach einstündigem Erhitzen mit einem dicken Platindrath umrührt und noch eine Stunde lang erhitzt. Nach beendigter Operation muss der passend erkaltete, aber noch geschmolzene Schwefel auf eine Porzellschale ausgegossen werden, da beim Erstarren, oder aber bei wiederholtem Erwärmen das Becherglas unfehlbar zerspringen würde.

Beobachtet man diese Vorsichtsmassregel, so kann man in dem beschriebenen einfachen Apparat durch ein halbes Jahr von Früh bis Abends dieselbe Menge Schwefel im Kochen erhalten, ohne dass an dem Apparat etwas geschieht.

Erhitzt man das wasserhaltige Cersulfat im obigen Apparat zum constanten Gewicht und lässt es im Exsiccator über Phosphor-

pentoxyd erkalten, so ist es wasserfrei, ohne aber die geringste Zersetzung erlitten zu haben, da das beim Entwässern auf kalten Glasflächen entweichende Krystallwasser vollkommen neutral reagirt und mit Baryumchlorid nicht die geringste Trübung gibt. Beim stärkeren Erhitzen in einer Eprouvette lässt es keine Spur Wasser, sondern nur ein Gemenge von Schwefligsäure und Schwefelsäureanhydrid entweichen, da die Zersetzung nach folgender Gleichung stattfindet:



Das wasserfreie Sulfat wird zunächst im doppelten Platintiegel über einer Glaslampe erhitzt, bis keine SO_3 -Dämpfe mehr entweichen. Um jede Spur Schwefelsäure zu entfernen, versuchte ich das Salz im Fletcher'schen Gasofen (Blast-Furnace) mit Injector zur Weissgluth zu erhitzen, musste aber diesen Plan aufgeben, da erstens der Tiegeldeckel mit dem Tiegel zusammengeschweisst wird, zweitens aber das Platin bei dieser Temperatur merklich verdampft, wie der Umstand beweist, dass das Gewicht des inneren, vor directer Flamme geschützten Platintiegels nach kurzer Zeit bis um 12 Mgrm. abgenommen hatte. Wenn man aber den Fletcher'schen Injector bei senkrechter Stellung in der Weise anbläst, dass die gewöhnlich etwa 30 Ctm. lange Flamme in eine kaum sichtbare kurze, zischende verwandelt wird, so erzielt man in freier Luft, eine Temperatur, bei welcher gewöhnlicher, ziemlich dicker Platindrath sofort schmilzt. Dies ist gewiss die höchste, ohne Ofen durch Gas und Luft zu erhaltende Temperatur und ich bin überzeugt, dass diese einfache Anordnung sich den Chemikern sehr nützlich erweisen dürfte. Bei dieser Temperatur verliert das im doppelten Platintiegel befindliche Cersulfat in 10—15 Minuten jede Spur Schwefel, ohne dass der innere Tiegel selbst nach wochenlangem Glühen nur 0.0001 Grm. verliert.

Versuche mit Gemengen.

Bevor ich noch die eben angeführte Methode der Entwässerung ausgebildet hatte, untersuchte ich, ob der Niederschlag N_4 (siehe oben) in verschiedene Fractionen zerlegt werden

könne. Zu dem Zwecke wurde ein Theil desselben in das neutrale Sulfat übergeführt, dasselbe in Wasser gelöst und nun mit Ammoniak partiell gefällt. Die in Lösung bleibende am stärksten basische Portion nenne ich A. Der Niederschlag wurde in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und wieder partiell gefällt. Nach viermaliger Fällung erhielt ich den am wenigsten basischen Antheil B. Das neutrale Sulfat wurde durch Erhitzen hoch über blosser Flamme im doppelten Platintiegel bis zum constanten Gewicht entwässert. Das wasserfreie (?) Sulfat wurde durch starkes Glühen in das Oxyd CeO_2 umgewandelt. Das Atomgewicht berechnete ich nach der unten mitgetheilten Formel. Ich erhielt folgende Resultate:

		$Ce_2(SO_4)_3$	CeO_2	Verlust	% CeO_2	„Atomgewicht“ Ce =
A	{	1·2750	0·7717	0·5033	60·525	139·83
		1·3153	0·7958	0·5195	60·501	139·74
Mittel:						139·78
B	{	1·71305	1·03534	0·67771	60·440	139·53
		1·8702	1·1308	0·7394	60·404	139·46
Mittel:						139·49

Diese Zahlen sind zwar nicht absolut richtig, da es offenbar nicht gelang, die letzte Spur Wasser auszutreiben, wohl aber relativ richtig, da sie nach gleicher Methode ermittelt worden sind. Da das „Atomgewicht“ in dem einen Falle $Ce = 139·78$, in dem anderen $Ce = 139·49$ beträgt, so ist es mindestens fraglich, ob das benutzte Material homogen war.

Dies veranlasste mich, die Zerlegung einer Portion des weniger reinen, aber doch nur Spuren von Didym enthaltenden Niederschlages N_3 zu versuchen. Das basische Ceroxydnitrat wurde in Ceroxydulsulfat umgewandelt, dieses entwässert und von überschüssiger Schwefelsäure durch Ausziehen mit Alkohol befreit. Die wässerige Lösung wurde durch partielles Fällen mit absolutem Alkohol in verschiedene Portionen getrennt. Ich will sie A, B, C, D nennen. Die durch Alkohol gefällten Sulfate wurden geradezu im Schwefelbade entwässert.

	$Ce_2(SO_4)_3$	CeO_2	Glühverlust	% CeO_2	„Ce“ =
<i>A</i>	1·3601	0·8241	0·5360	60·591	140·34
<i>B</i>	2·4780	1·5009	0·9771	60·568	140·18
<i>C</i>	2·3191	1·4041	0·9150	60·545	140·00
<i>D</i>	1·5179	0·9245	0·5934	60·906	142·65

Der Unterschied des Procentgehaltes an CeO_2 der einzelnen Fractionen ist in diesem Falle viel auffallender als im vorigen. Die Farbe des aus *D* dargestellten Oxyds war hellfleischfarbenorange, und das Oxyd besitzt die merkwürdige Eigenschaft unter Einfluss des Lichtes hellgrau zu werden. Die Portionen *A*, *B*, *C* waren viel weniger orange als *D*. Unter der Annahme, dass der Glühverlust wie beim Cersulfat durch die Gleichung



ausgedrückt wird, würde sich das Atomgewicht von *D* zu 142·65 ergeben.

Wie ich unten zeigen werde, repräsentiren die mit *A*, *B* und *C* gefundenen Zahlen sehr nahe das wahre Atomgewicht von Cerium. Der hohe Procentgehalt von *D* kann aber nicht von Didym herrühren, schon desshalb, weil wasserfreies Didymsulfat nur 58·09 p. C. Oxyd enthält. Das Thorium enthält 62·42 p. C. Erde im wasserfreien Sulfat. Um dessen Anwesenheit auszuschliessen, verfuhr ich wie folgt.

Die in den Filtraten F_1 , F_2 , F_3 und F_4 enthaltenen Erden wurden mit Kalihydrat gefällt, das Ceroxydulhydrat in Kalilauge suspendirt und drei Tage lang mit Chlor behandelt um Lanthan und Didym grösstentheils zu beseitigen. Der ausgewaschene Niederschlag von Ceroxydulhydrat wurde in Salpetersäure gelöst und die überschüssige Säure abgedampft, wobei ein gallertartiger Surup von Ceroxydnitrat resultirte. Nach Auflösen in kaltem Wasser wurde die Lösung in kochendes Wasser gegossen, wobei die grösste Menge reineres Cerium als basisches Salz gefällt wurde. Aus dem, unreines Cer haltenden Filtrate wurden die Erden mit Ammoniak gefällt und aus diesen neutrales Oxydulsulfat dargestellt. Dasselbe wurde in fünf Theilen Eiswasser gelöst, und die von Schwermetallen befreite Lösung längere Zeit auf 60—70° erwärmt. Bei dieser Temperatur scheidet sich das

meiste Cersulfat ab, und wenn gleichzeitig Thorium vorhanden wäre, so müsste es nach Nilson¹ vollständig mitgefällt werden. Auch Lanthansulfat scheidet sich dabei aus. Die Mutterlauge enthielt neben Cer noch etwas Didym. Sie wurde durch Fällung mit Alkohol in zwei Theile getheilt, und die letzte Fällung (also wiederum das löslichste Salz) zur Atomgewichtsbestimmung wie folgt, benutzt.

$R_2O_3(SO_3)_3$	RO_2	Verlust	p. C. RO_2
1·8649	1·1459	0·7190	61·444
2·4310	1·5011	0·9299	61·135
0·7863	0·4829	0·3034	61·414

Mittel: 61·331

Diesem auffallend hohen Procentgehalt würde bei Berechnung nach angeführtem Schema ein Atomgewicht $R^{III-IV} = 145·72$ entsprechen. Das Material war nicht ganz frei von Didym, und desshalb entstand die Frage, ob anwesendes Didym den hohen Procentgehalt des Sulfats im Oxyd etwa doch nicht bewirken könne; doch ergaben mit Cersulfat, dem wenig Didym beigemischt wurde, angestellte Versuche, folgendes negative Resultat:

Sulfat	Oxyd	p. C. Oxyd
0·6941	0·4203	60·55
1·6320	0·9878	60·53

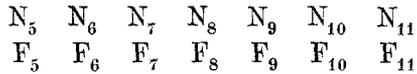
Ob eine und welche von den vielen, theils nur wenig bekannten, seltenen Erden das Atomgewicht des „unreinen“ Cers erhöht, dies zu entscheiden, oder überhaupt die Ursache der erhaltenen hohen Zahlen zu ermitteln, ist mir bisher nicht gelungen. Jedenfalls folgt aus den angeführten Versuchen, dass das „Cerium“ unter Umständen auch aus einem Gemenge bestehen kann.

Versuche mit reinem Material.

Die nun folgende Versuchsreihe hatte den Zweck, zu untersuchen, wie weit Cerium gereinigt werden müsse, um ein durch-

¹ Nilson, Berl. Ber. 15, 2519.

wegs homogenes Product zu liefern. Dazu dienten die schon oben angeführten Niederschläge von basischem Nitrat und Filtrate, in denen keine Spur Didym nachgewiesen werden konnte:



Ein Blick auf die Reihe belehrt uns, dass das Cer in den Filtraten stärker „potenzirt“ fractionirt ist als in den Niederschlägen, und desshalb wurden erstere in neutrales Sulfat umgewandelt. Da es sich hierbei nur um Prüfung der Homogenität des Materials, nicht aber um genaue stöchiometrische Grundzahlen handelte, so verwandelte ich die Filtrate durch Eindampfen mit Schwefelsäure und schwefliger Säure direct in das Sulfat. Das durch blosses Erhitzen von Schwefelsäure befreite Sulfat wurde in Wasser gelöst und aus der Lösung zweimal durch Alkohol, zum dritten Mal durch Erhitzen der Lösung zum Kochen, das neutrale Sulfat gefällt. Die Entwässerung und Analyse geschah wie schon oben beschrieben. Die Resultate gebe ich uncorrectirt:

Filtrate:	$Ce_2(SO_4)_3$	CeO_2	p. C. CeO_2
F_5	{ 2·3797	1·4424	60·614
	{ 1·8258	1·1073	60·648
$F_6 + F_7$	{ 2·2670	1·3749	60·649 Maximum
vereinigt	{ 2·1869	1·3252	60·597 Minimum
$F_8 + F_9$	{ 2·5807	1·5648	60·634
vereinigt	{ 2·0149	1·2216	60·627
$F_{10} + F_{11}$	{ 1·6519	1·0013	60·615
vereinigt	{ 1·6193	0·9815	60·612

Im Mittel: 60·624

Da das zu diesen Versuchen benutzte Material mit Filterpapier, Gefässen und mit Luft zu sehr in Berührung kam, so wurden die erhaltenen Procentzahlen des CeO_2 im Sulfat zur Berechnung des Atomgewichtes nicht hinzugezogen. Da sie aber weder eine regelmässige Abnahme, noch eine Zunahme zeigen, sondern als untereinander gleich zu betrachten sind, indem sie vom Mittel höchstens um etwa $\pm 0\cdot025$ abweichen, so folgt daraus,

dass das Cerium der Filtrate F_5 bis F_{11} ein durchaus homogener Körper ist.

Es blieb nur noch übrig, den allerletzten Niederschlag N_{11} zur Atomgewichtsbestimmung zu verwenden, um die Gleichheit desselben mit den obigen Filtraten zu prüfen. Dieser Niederschlag diente eben zur definitiven Bestimmung des Atomgewichts des Ceriums. Dasselbe wurde in zwei Fällen (Versuch I und II) auch mit einem Theile von N_{10} bestimmt. Die übrigen 21 Bestimmungen habe ich mit von verschiedener Bereitungsweise herührendem Material ausgeführt, um mich vor dem Vorwurf zu schützen, dass ich mit einerlei Material arbeitete, und die Resultate zwar unter sich gleich, aber doch falsch sein könnten. Ich brauche kaum zu bemerken, dass auf die folgende Versuchsreihe die grösstmögliche Sorgfalt verwendet wurde.

Nummer des Versuches	Schwefel- saurer Ceroxydul	Ceroxyd	Glüh- verlust	Procente CeO_2	Atom- gewicht $Ce=$
I	2·16769	1·31296	0·85473	60·5693	140·183
II	2·43030	1·47205	0·95825	60·5707	140·191
III	2·07820	1·25860	0·81960	60·5620	140·128
IV	2·21206	1·33989	0·87217	60·5721	140·201
V	1·28448	0·77845	0·50603	60·6043	140·433
VI	1·95540	1·18436	0·77104	60·5687	140·177
VII	2·46486	1·49290	0·97196	60·5673	140·167
VIII	2·04181	1·23733	0·80448	60·5997	140·400
IX	2·17714	1·31878	0·85836	60·5739	140·215
X	2·09138	1·26654	0·82484	60·5605	140·166
XI	2·21401	1·34139	0·87262	60·5863	140·176
XII	2·44947	1·48367	0·96580	60·5711	140·194
XIII	2·22977	1·35073	0·87904	60·5771	140·237
XIV	2·73662	1·65699	1·07963	60·5486	140·033
XV	2·62614	1·59050	1·03564	60·5642	140·184
XVI	1·67544	1·01470	0·66074	60·5632	140·137
XVII	1·57655	0·95540	0·62115	60·6007	140·408
XVIII	2·72882	1·65256	1·07626	60·5600	140·110
XIX	2·10455	1·27476	0·82979	60·5716	140·198
XX	2·10735	1·27698	0·83037	60·5965	140·377
XXI	2·43557	1·47517	0·96040	60·5692	140·170
XXII	3·01369	1·82524	1·18845	60·5649	140·150
XXIII	4·97694	3·01372	1·96322	60·5537	140·069
Summe ...	53·77424	32·57367	21·20057	60·5747	140·2210

eine sehr scharfe Controlle, indem sie mit der von Robinson (l. c.) nach ganz anderer Methode bestimmten Zahl auf das Vollkommenste übereinstimmt:

	Robinson	Brauner
O = 16, Ce = 140·2593		140·2210
O = 15·96, Ce = 139·9035		139·8707

Vergleicht man die obige Reihe von Bestimmungen mit der letzt vorhergehenden Reihe, so sieht man, dass die von mir dargestellten ganz reinen Ceriumpräparate durchwegs homogen waren. Auch liefert von der Güte der von mir ausgebildeten einfachen Methode der Reinigung von Cerpräparaten den besten Beweis der Umstand, dass es mir gelang, aus 1380 Grm. roher Ceritoxyle, 690 Grm. CeO_2 überhaupt haltend, 720 Grm. absolut reines Nitrat, entsprechend 560 Gramm CeO_2 , darzustellen!

Kritik der bisherigen Atomgewichtsbestimmungen des Ceriums.

Einige von den anfangs ausgeführten Bestimmungen des Atomgewichts von Cerium kann man kurz übergehen, da sie offenbar mit unreinem Material ausgeführt wurden. Dies gilt besonders von den Versuchen von Hisinger aus 1814—16, von Beringer aus 1842 und von Rammelsberg aus demselben Jahre. Die Methode von Hermann (1843) und Marignac (1848), d. h. Fällung der Schwefelsäure im Cersulfat als Baryumsulfat wurde bereits von Marignac selbst verurtheilt, da der Baryt erhaltig niederfällt. Die von Jegel (1858) und Rammelsberg (1859) benutzte Methode der Verbrennung von Ceroxalat wurde von Nilson¹ bei Gelegenheit seiner Atomgewichtsbestimmung des Thoriums aus wichtigen Gründen als fehlerhaft dargethan.

Ich kann desshalb gleich zur Arbeit von Wolf übergehen. Was zunächst die von ihm gemachte Erfahrung anbelangt, dass das Atomgewicht des Ceriums bei fortgesetzter Reinigung abnimmt, so glaube ich dieselbe bestätigt zu haben. Doch hört diese Abnahme, vom Niederschlage N_3 angefangen, auf. Wolf's Ceroxyd war weiss. Auch das von mir erhaltene reinste Ceroxyd war weiss, doch war es nicht die weisse Farbe der

¹ Nilson, l. c.

Milch, sondern ich möchte sie vielmehr als das hellste „Chamois“ bezeichnen.

Das sehr niedrige, von Wolf gefundene Atomgewicht konnte ich aber nicht bestätigen. Erstens hat Wolf keinen Beweis davon geliefert, dass sein Cersulfat wirklich wasserfrei war. Dies war sogar höchst wahrscheinlich nicht der Fall, da das Cersulfat über freier Flamme erhitzt, nach meiner Erfahrung sehr leicht etwas Wasser zurückhält. In Folge dessen findet man das Atomgewicht stets kleiner. Ich möchte nur ein Beispiel anführen:

3·0283 Grm. krystallisirtes Sulfat ergaben nach zwei-stündigem Trocknen im doppelten Platintiegel bei einer Temperatur, bei welcher der Boden des unteren Tiegels auf einige Zeit dunkelrothglühend wurde, 2·3843 Salz. Nach Erhitzen im Schwefeldampfe sank das Gewicht auf 2·3797, also um 4·6 Mgrm. Da das Sulfat 1·4424 CeO_2 ergab, so berechnet sich das Atomgewicht von Ce zu 139·65 statt zu 140·22.

Zweitens fand ich, dass bei Fällung einer kochenden Lösung von Cersulfat mit kochender Oxalsäure, in Folge theilweiser Löslichkeit des Ceroxalats in freier Schwefelsäure, selbst nach längerem Stehen ein kleiner Theil Cerium in Lösung bleibt:

1·3506 wasserfreies Sulfat ergab nach Wolf gefällt und geglüht 0·8173 CeO_2 = 60·514 p. C. Dasselbe Sulfat ergab durch directes starkes Glühen analysirt 60·60 p. C. CeO_2 . Dieser Fehler bedingt ebenfalls ein etwas kleineres Atomgewicht.

Drittens erhält man bei Fällung der vom Ceroxalat abfiltrirten Flüssigkeit mit Chlorbaryum stets etwas mehr Baryumsulfat, als der darin enthaltenen Schwefelsäure entspricht, da mit dem Baryumsulfat besonders oxalsaurer Baryt, aber auch die Spur in Lösung befindliches Cerium niederfällt. Die Folge davon ist ebenfalls ein kleineres Atomgewicht.

Das Filtrat nach obigem Ceroxalat gab 1·6831 $Ba SO_4$, entsprechend 0·5781 oder 42·803 p. C. SO_3 . Aus dem Verhältnisse von 0·8173 CeO_2 : 0·5781 SO_3 berechnet sich das Atomgewicht von Ce = 137·78 statt zu 140·22.

Mag man diese drei Fehlerquellen einzeln oder zusammen genommen unberücksichtigt lassen, so ergibt sich stets ein kleineres Atomgewicht für das Cerium, und hiermit glaube ich Wolf's niedrige Zahlen hinreichend erklärt zu haben.

Das Gegentheil von Wolf's Arbeit bildet die Untersuchung, von Bührig, welcher die zu hohe Zahl $Ce = 141.5$ gefunden hatte. Bührig verbrannte grosse Mengen Oxalat, wobei er den Fehler beging, nur von einer Darstellung herrührendes Material zu verwenden. Doch glaube ich nicht, dass sein Oxalat basisches Salz beigemengt enthielt, wie man zuweilen annimmt.

Ein anderer Fehler Bührig's bestand darin, dass, wie Nilson (l. c.) ausführlich nachgewiesen hatte, die Elementaranalyse des Oxalats mit constanten Fehlern behaftet ist, welche das Endresultat erhöhen. So fand Cleve nach dieser Methode das Atomgewicht des Thoriums zu $Th = 233.80$ und 233.97 , während Nilson bei Analyse des Sulfats $Th = 232.40$ fand.

Da aber Bührig grosse Mengen Ceroxalats, nämlich 10 Grm. auf einmal verbrannte, so kann der Verlust an CO_2 allein kaum eine so grosse Differenz herbeigeführt haben. Ich möchte vielmehr glauben, dass die Ursache von Bührig's höherer Zahl zum Theil dieselbe war, welche mich das Atomgewicht des unreinen Ceriums zu $R = 142.65$, ja sogar bis zu $R = 145.72$ finden liess, da Bührig ausdrücklich angibt, dass sein Oxyd gelb war. Da ferner nach Bührig dieses Oxyd bei starkem Glühen unter Gewichtsabnahme in ein hellachsfarbenes übergeht, so mag das erstere etwas Cersuperoxyd beigemengt enthalten haben, wodurch das Atomgewicht auch um ein Geringes erhöht wird.

Über die exacte Arbeit Robinson's brauche ich nicht mehr, als bereits oben an einigen Stellen geschehen ist, zu sagen.

Schliesslich bemerke ich, dass in Folge der vorliegenden neuen Bestimmung die Differenzen der Atomgewichte von Lanthan, Cer und Didym, welche im periodischen System aufeinander folgen, viel harmonischer werden, als dies bisher der Fall war. Wir haben jetzt:

La	Ce	Di
138.2	140.2	142.4
		
Differenz:	2.0	2.2
