

alle ohne Salzzusatz. Der Einfluss, den das Zusetzen oder Fortlassen des Salzes auf die Production hat, verbirgt sich also vollständig in dem ungleich grösseren Einfluss, den gute Schulung und Sorgfalt des Arbeiter- und Aufsichtspersonals und die Fabrikleitung auf die Production ausübt.

Dazu kam 1886 eine Abänderung in der Zuführung der ammoniakalischen Soole, indem man die Speiseröhre höher legte. Durch diese kleine Abänderung wurde die Ausbeute aus einem Thurm auch ohne Salzzusatz auf 6000 bis 7000 k Soda in 24 Stunden gesteigert, sodass ein Element nahe an 30 000 k Soda in 24 Stunden lieferte. Wir sehen hierin einen Beweis für die enorme Elasticität des Solvay'schen Systems.

Seit 1887 machte Solvay seine Thürme 20 m hoch und gab ihnen einen etwas grösseren Durchmesser, als sie früher hatten, sodass ein Thurm in 24 Stunden 10 000 k Soda, oder ein solches Element in 24 Stunden 40 000 k Soda erzeugte.

Fragt man nun nach dem Grunde, weshalb man seit 1886 den Salzzusatz zu den Thürmen aufgegeben hat, trotzdem man doch in allen Fällen dadurch eine noch bessere Ausbeute erzielen könnte, so ist Folgendes zu antworten:

Die Fabriken wetteiferten miteinander, tadellos weisse Waare mit 98 bis 99 Proc.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  an den Markt zu bringen. Dadurch wurden auch die Abnehmer gelehrt, hohe Ansprüche an die zu kaufende Soda zu stellen. So gute Soda kann man aber mit Salzzusatz nur in Ausnahmefällen herstellen. Denn selbst das scheinbar reinste Sudsalz enthält immer Kalk- und Magnesiasalze, Eisenoxyd und Thonerde, die in die Soda eingehen. Ausserdem bildeten die langen Salztrichter eine beständig drohende Gelegenheit für Ammoniakverluste. Das Heben des Salzes und die Wartung der Trichter war ziemlich kostspielig.

Als Beispiele mögen folgende Analysen angeführt werden:

- I. Mit Salzzusatz. Beste Soda aus einer englischen Fabrik vom 24. Juli 1880.
- II. Ohne Salzzusatz. Gute Soda aus einer österreichischen Fabrik von 1887.

	I.	II.
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	98,5	99,0
$\text{Na Cl}$	0,61	0,35
Unlösliches	0,546	0,05
darin $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,007	0,005 bis 0,01
	99,656	99,40

Die Periode der Salzzuführung zu den Carbonatoren fällt wesentlich in das Jahrzehnt 1876 bis 1886. Damit soll jedoch nicht gesagt sein, dass der Salzzusatz nicht doch noch wieder für specielle Zwecke an-

gewendet werden mag, z. B. wenn man den grössten Theil der Production auf Ätznatron verarbeiten will.

Berlin, October 1897.

## Über die Bestimmung des Cers bei Gegenwart von seltenen Erden.

Von

G. von Knorre.

[Schluss von S. 688.]

### II. Bestimmung des Cers bei Gegenwart seltener Erden.

Das im Vorstehenden geschilderte Verfahren zur Bestimmung des Cers in Ceriverbindungen führt auch bei Gegenwart von Cerosalzen, sowie von Lanthan-, Didym-, Thorverbindungen und Eisenoxydsalzen zum Ziele; die Anwesenheit dieser Körper beeinflusst die Reaction von Wasserstoffsulfoxid auf Ceriverbindungen in angesäuerter Lösung nicht, wie aus der folgenden Zusammenstellung der analytischen Ergebnisse hervorgeht<sup>7)</sup>.

Angewandt Cer (als Cerisalz)	Zusatz	Gefunden Cer
g		g
1 0,2628	1,0698 g Thornitrat	0,2624
2 0,2628	1,6865 - Thornitrat	0,2624
3 0,1241	0,0780 g Lanthanammmoniumnitrat 0,0750 - Neodymammoniumnitrat 0,8433 - Thornitrat	0,1230
4 0,1395	0,2997 - Ceroammmoniumnitrat	0,1388
5 0,1395	0,2670 - Lanthanammmoniumnitrat	0,1395
6 0,1395	0,5860 - Neodymammoniumnitrat	0,1395
7 0,0918	Didymnitratlauge (kleine Mengen Y, Er, Yb u.s.w. enthaltend)	0,0922
8 0,2170	Eisenoxydsulfatlösung, enthaltend 0,0449 g Eisen	0,2170
9 0,2170	Eisenoxydsulfatlösung, enthaltend 0,0907 g Eisen	0,2170

### III. Oxydation der Cerosalze.

Um das im Vorstehenden beschriebene Verfahren auch bei der Bestimmung des Cers

<sup>7)</sup> Ein Vorversuch hatte ergeben, dass die Reaction zwischen Wasserstoffsulfoxid und Permanganat in saurer Lösung durch die Anwesenheit von Thorsalzen nicht beeinflusst wird; 25 cc  $\text{H}_2\text{O}_2$  entsprachen z. B. 41,2 cc  $\text{KMnO}_4$ ; eine Lösung von 1,0698 g  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  in 50 cc Wasser wurde nach dem Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 25 cc der titrirten Wasserstoffsulfoxidlösung versetzt; verbraucht wurden wiederum 41,2 cc  $\text{KMnO}_4$ ; das Analoge gilt auch für die Anwesenheit von Lanthan- und Didymverbindungen.

in Cerosalzen (bez. in Gemischen derselben mit Thor-, Lanthan- und Didymverbindungen) anwenden zu können, ist es erforderlich, die Cerosalze in Cerverbindungen überzuführen; erst nach einer grossen Anzahl von Versuchen gelang es mir indessen, ein Verfahren zu ermitteln, welches eine glatte und quantitative Oxydation der Cerosalze ermöglicht. Es würde viel zu weit führen, alle diesbezüglichen Versuche einzeln näher zu beschreiben, vielmehr seien nur die wichtigeren Punkte hervorgehoben.

Es lag nahe, zunächst zu versuchen, die Oxydation der Cerosalze nach dem Verfahren von W. Gibbs durch Kochen mit Salpetersäure und Bleisuperoxyd zu bewirken; bekanntlich leistet die Gibbs'sche Reaction bei der qualitativen Prüfung auf Cer werthvolle Dienste, da auch noch bei recht starker Verdünnung der Cerosalzlösung eine erkennbare Gelbfärbung der Flüssigkeit eintritt; im käuflichen Thorinitrat lässt sich beispielsweise ein auch nur geringer Cergehalt dadurch erkennen, dass man eine Probe des Präparats in Salpetersäure löst und nach Zusatz von wenig Bleisuperoxyd zum Sieden erhitzt.

Die ausgeführten Versuche zeigten indessen, dass eine quantitative Oxydation der Cerosalze durch Bleisuperoxyd nicht oder doch niemals mit Sicherheit zu bewirken ist.

Angesäuerte Ceriammoniumnitratlösungen von bekanntem Gehalt wurden durch möglichst wenig Schwefligsäure oder Wasserstoffsuperoxyd reducirt und nach Zusatz einer reichlichen Menge von Salpetersäure (bez. Salpetersäure und Schwefelsäure) sowie von etwas Bleisuperoxyd 5 bis 10 Minuten (mitunter auch längere Zeit) gekocht; nach dem Abfiltriren und Auswaschen des überschüssigen Superoxyds<sup>9)</sup> wurde im Filtrat das wiedergebildete Cerioxyd durch Titration mit Wasserstoffsuperoxyd und Permanganat ermittelt; in einigen Fällen spülte man auch nach vorgenommener Oxydation die erkaltete Flüssigkeit sammt Superoxyd in einen Messkolben, verdünnte zur Marke, filtrirte durch ein trockenes Filter und bestimmte in aliquoten Theilen des Filtrats das Cerioxyd.

Durch Kochen mit Bleisuperoxyd wurden bei den einzelnen Versuchen die folgenden Mengen des in Lösung befindlichen Cerosalzes oxydirt (in Procenten):

57,0; 98,9; 12,5<sup>9)</sup>; 96,5<sup>10)</sup>; 19,4;  
87,4<sup>11)</sup>; 93,7<sup>12)</sup>; 85,1<sup>13)</sup>; 81,6; 95,8<sup>14)</sup>;  
95,0<sup>15)</sup>; 88,0<sup>16)</sup>; 16,0<sup>17)</sup>.

Wenn auch bei 9 von den 13 mitgetheilten Versuchen über 80 Proc. des vorhandenen Cerosalzes oxydirt worden sind, so erfolgte doch in keinem Falle eine vollständige quantitative Oxydation; das Maximum des oxydirten Cerosalzes beträgt vielmehr 98,9 Proc.

W. Gibbs führt zwar bereits gewisse Umstände an, die eine vollständige Oxydation verhindern sollen; z. B. kann nach seinen Angaben ein grosser Überschuss von Bleisuperoxyd die gelbe Lösung unter Sauerstoffentwicklung wieder entfärben, ferner soll die Gegenwart von viel Bleinitrat das Eintreten der Gelbfärbung verhindern u. s. w.; immerhin dürfte aus meinen Versuchen hervorgehen, dass eine vollständige Oxydation überhaupt nicht zu erzielen ist. — Das überschüssige Bleisuperoxyd scheint in der That eine grössere oder geringere Menge des gebildeten Cerioxyds wieder zu reduciren; hierfür spricht der folgende Versuch.

25 cc einer Ceriammoniumnitratlösung (0,1395 g Cer enthaltend) wurden ohne vorherige Reduction mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure gekocht; im Filtrat vom Superoxyd liessen sich durch Titration mit Wasserstoffsuperoxyd und Permanganat nur noch 0,1286 g Cer in Form von Cerioxyd nachweisen; 7,8 Proc. der Cerverbindung sind demnach reducirt worden.

Infolge der ungünstigen Ergebnisse bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd wurde versucht, die Überführung der Cero- in Ceriverbindungen auf elektrolytischem Wege zu bewirken.

Elektrolysirt man nämlich eine angesäuerte Cerosalzlösung, so bemerkt man alsbald, dass sich die farblose Flüssigkeit an der Berührungsfläche mit der Platinanode infolge der Bildung von Cerisalz gelb färbt. Indessen konnte auch auf elektrolytischem Wege eine quantitative Oxydation des Cerosalzes nicht erreicht werden; selbst bei Anwendung sehr hoher Stromdichten an

<sup>9)</sup> Bei Gegenwart von Didymnitrat.

<sup>10)</sup> Desgleichen.

<sup>11)</sup> Bei Anwesenheit von Neodym-Ammoniumnitrat.

<sup>12)</sup> Bei Anwesenheit von Lanthan-Ammoniumnitrat.

<sup>13)</sup> Bei Anwesenheit von Thor-, Lanthan- und Neodymsalz.

<sup>14)</sup> Angewandt eine Lösung von Ceroammoniumnitrat.

<sup>15)</sup> Desgl., aber unter Zusatz von Thorinitrat.

<sup>16)</sup> Angewandt wurde frisch hergestelltes PbO<sub>2</sub>.

<sup>17)</sup> Das überschüssige PbO<sub>2</sub> wurde erst nach 18 stündigem Stehen in der Kälte abfiltrirt.

<sup>8)</sup> Das Bleisuperoxyd besitzt die Eigenschaft, bei Beginn der Filtration leicht durch das Filter zu laufen; bringt man indessen die trübe Flüssigkeit ein- oder zweimal wieder auf das Filter, so gelingt es schliesslich, klare, gelbe Filtrate zu erhalten.

der Kathode<sup>18)</sup> und relativ grosser Oberfläche der Anode war es bei drei ausgeführten Versuchen nicht möglich, mehr als 67,5, 86,6 und 90,9 Proc. des Cerosalzes in die Ceriverbindung überzuführen. Zu diesen Versuchen waren Ceriammoniumnitratlösungen von bekanntem Gehalt durch Wasserstoffsuperoxyd bez. Schwefligsäure reducirt worden. Um zu ermitteln, ob etwa durch elektrolytische Reduction aus der Salpetersäure entstehende Salpetrigsäure einen schädlichen Einfluss bei der Oxydation ausübt<sup>19)</sup>, wurden auch mit Schwefelsäure angesäuerte Lösungen von reinem Cerosulfat bei hoher Kathoden-Stromdichte der Elektrolyse unterworfen. Aber auch in diesem Fall war eine quantitative Oxydation nicht zu erzielen.

Bei einer Stromstärke von 0,3 Amp. betrug die Menge des oxydirten Cerosalzes:

a)	nach 3 1/2 stündiger Elektrolyse	87,1 Proc.
b)	- 5 - - -	90,0 -
c)	- 15 - - -	90,0 -

Bei Anwendung von Kathoden mit grösserer Oberfläche ist die Oxydation eine noch viel unvollständigere; offenbar reducirt in statu nascendi der an der Kathode entwickelte Wasserstoff wiederum einen Theil der an der Anode gebildeten Ceriverbindung; dementsprechend bereitet es keine Schwierigkeiten, bei umgekehrter Schaltung (die Schale als Kathode, der Draht als Anode) Ceriverbindungen auf elektrolytischem Wege so gut wie vollkommen zu reduciren. In einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Ceriammoniumnitrat, welche 0,1889 g Cer enthielt, waren z. B. nach 6stündiger Elektrolyse (Elektrodenspannung 5 Volt, Stromstärke 0,3 Amp.) 99,5 Proc. der Ceriverbindung reducirt.

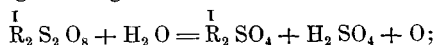
Es wurde ferner die Wirkung von Mangansuperoxyd als Oxydationsmittel untersucht.

Durch Kochen einer mit viel Salpetersäure versetzten Cerosalzlösung mit fein zertheiltem Braunstein bez. mit frisch gefälltem Mangansuperoxydhydrat findet indessen eine Oxydation zu Cerioxyd überhaupt nicht statt; vielmehr wurde sogar eine mit Salpetersäure angesäuerte Ceriammoniumnitratlösung durch Kochen mit Mangansuperoxydhydrat farblos, und in dem Filtrat liess sich neben Mangan Cerosalz nachweisen.

Endlich gelang es, in Ammoniumpersulfat

(bez. Kaliumpersulfat<sup>20)</sup>) Oxydationsmittel aufzufinden, die unter Innehaltung bestimmter Bedingungen eine glatte, quantitative Oxydation der Ceroverbindungen gestatten.

Die Persulfate zersetzen sich beim Kochen in schwachsaure Lösung gemäss der Reaktionsgleichung

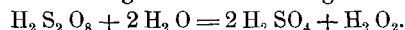


durch den nascirenden Sauerstoff werden dabei die Ceroverbindungen in Cerisalz übergeführt.

Selbst sehr verdünnte, mit Schwefelsäure angesäuerte Cerosalzlösungen färben sich, nach dem Zusatz von Ammoniumpersulfat einige Minuten zum Sieden erhitzt, gelb; es dürfte das eine der schärfsten Reactionen zum Nachweis von Cer sein; das Verfahren führt auch bei Anwesenheit von Lanthan, Didym, Thor u. s. w. zum Ziele (bei Anwesenheit von Thor ist es zweckmässig, die Flüssigkeit soweit zu verdünnen, dass beim Kochen keine oder doch keine allzubeträchtliche Abscheidung von Thorsulfat bez. basischem Sulfat erfolgt.)

Die Oxydation durch Kochen mit Persulfat hat vor der Probe von Gibbs den Vorzug, dass sich die Gelbfärbung viel leichter erkennen lässt, weil die Flüssigkeit klar und in derselben kein braunes Bleisuperoxyd suspendirt ist.

Eine wesentliche Bedingung bei der Verwendung von Persulfat zum Oxydiren der Ceroverbindungen ist es, die Lösung nicht etwa mit einem grossen Überschuss concentrirter Schwefelsäure anzusäuern; thut man dies, so erfolgt keine Oxydation des Cerosalzes, sondern vielmehr werden in sehr stark schwefelsaurer Lösung sogar Cerisalze durch Kochen mit Persulfat reducirt. Diese Erscheinung beruht darauf, dass sich die Überschwefelsäure bei Gegenwart viel freier Säure in der Wärme unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, wahrscheinlich gemäss der folgenden Reaktionsgleichung:



Dass unter den genannten Bedingungen in der That Wasserstoffsuperoxyd entsteht, lässt sich durch den Versuch leicht nachweisen. Versetzt man eine Ammoniumpersulfatlösung mit so viel concentrirter Schwefelsäure, dass die Flüssigkeit heiss wird, so werden durch die Mischung grosse Mengen von Permanganat entfärbt, und Äther färbt

<sup>18)</sup> Als Kathode diente ein etwa 1 mm starker Platindraht, der etwa 3 bis 8 mm tief in die Flüssigkeit eintauchte, und als Anode eine Classen'sche elektrolytische Schale.

<sup>19)</sup> Ceriverbindungen werden in angesauerter Lösung durch Nitrite reducirt.

<sup>20)</sup> Beide Präparate sind zur Zeit käuflich zu beziehen; dieselben enthalten fast regelmässig minimale Mengen von Bleisuperoxyd beigemengt, die wahrscheinlich den Bleianoden entstammen; beim Lösen der Salze setzen sich indessen die Partikelchen von PbO<sub>2</sub> leicht zu Boden.

sich auf Zusatz von etwas Chromsäure beim Schütteln schön blau.

Ähnlich verhält sich eine Persulfatlösung beim Kochen mit Salpetersäure (sp. G. 1,2); auch hier lässt sich die Bildung von Wasserstoffsperoxyd nachweisen, wenn auch nicht in so grosser Menge, als bei Zusatz concentrirter Schwefelsäure.

Säuert man dagegen eine Persulfatlösung mit nur wenig verdünnter Schwefelsäure an und erhitzt zum Kochen, so lässt sich nach dem Erkalten Wasserstoffsperoxyd nicht nachweisen.

Für die qualitative Prüfung auf Cerverbindungen genügt es dementsprechend, wenn die folgenden Bedingungen eingehalten werden; der mit nicht allzuviel verdünnter Schwefelsäure versetzten Cerosalzlösung werden in der Kälte einige cc concentrirter Persulfatlösung zugefügt (die Verwendung des Ammoniumsalzes dürfte vorzuziehen sein, weil es leichter löslich ist als das Kaliumsalz); darauf erhitzt man einige Minuten zum Kochen. Selbst bei den minimalsten Mengen von Cer ist dann die Gelbfärbung, (insbesondere bei Benutzung einer weissen Unterlage) erkennbar; enthält die Cerlösung von vornherein viel freie Säure, so stumpft man die Hauptmenge derselben vor dem Zusatz von Persulfat durch Hinzufügen von Ammoniak ab, bez. verdampft vorher zur Trockne; es ist ferner nicht zweckmässig, zum Ansäuern Salpetersäure an Stelle der verdünnten Schwefelsäure zu verwenden<sup>21)</sup>; die Anwesenheit von Chloriden ist endlich nicht statthaft, da — wie bekannt — Cerverbindungen durch Salzsäure unter Chlorentwicklung reducirt werden.

Bei der quantitativen Bestimmung des Cers unter Benutzung des vorstehend beschriebenen Verfahrens der Titration mit Wasserstoffsperoxyd und Permanganat sind indessen bei der Oxydation der Cerosalze mit Persulfat ausser den oben genannten Bedingungen noch einige weitere zu beachten.

Es ist zunächst in Betracht zu ziehen, dass Persulfatlösung und Wasserstoffsperoxyd nicht ganz ohne Einwirkung auf einander sind; titirt man ein bestimmtes Volumen angesäuerter Wasserstoffsperoxydlösung mit Permanganat und darauf das gleiche Volumen noch einmal unter Zusatz von Persulfat, so verbraucht man im letzteren Falle etwas weniger Permanganat, wenn der Unterschied in den verbrauchten cc

$\text{K Mn O}_4$  im Allgemeinen auch nicht allzu gross ist; z. B. erforderten 20 cc  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei zwei Versuchen 31,3 und 31,3 cc Permanganatlösung II (1 cc derselben entsprach 3,883 mg Eisen); nach Zusatz von einigen Gramm  $\text{Am}_2\text{S}_2\text{O}_8$  dagegen 30,9 und 30,9 cc  $\text{K Mn O}_4$ ; ferner entsprachen 20 cc desselben Wasserstoffsperoxyds nach Zusatz von Persulfat und 5 $\frac{1}{2}$  stündigem Stehen nur noch 27,35 cc  $\text{K Mn O}_4$ .

Um dieser Fehlerquelle zu begegnen, ist es daher zweckmässig, vor dem Zusatz von Wasserstoffsperoxyd bei der Ausführung der Titration den Überschuss an Persulfat möglichst zu zerstören.

Um zu ermitteln, ob und wie weit sich der Überschuss an Persulfat durch Kochen entfernen lässt, wurden die folgenden Versuche ausgeführt, bei denen man zur Bestimmung des Persulfats die angesäuerte Lösung mit überschüssiger titrirter Ferrosulfatlösung versetzte und den Überschuss von Ferrosalz mit Permanganat zurücktitrirte.

Je 25 cc einer empirischen Ammoniumpersulfatlösung entsprachen 32,1 bez. 32,3 cc (im Mittel 32,2 cc) Permanganatlösung II.

- a) 25 cc der Lösung wurden bis zum Aufkochen erhitzt; die nach dem Erkalten noch vorhandene Persulfatmenge entsprach 28,5 cc  $\text{K Mn O}_4$ ;
- b) 25 cc der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösung wurden bis zum Aufkochen erhitzt; die noch unzersetzte Persulfatmenge entsprach 22,6 cc  $\text{K Mn O}_4$ ;
- c) je 25 cc der Lösung erhitzte man nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure 5 Minuten lang zum Sieden; das jetzt noch vorhandene Persulfat entsprach nur 0,3 bez. 0,4 cc  $\text{K Mn O}_4$ .

Durch ein etwa 5 Minuten lang fortgesetztes Kochen der Flüssigkeit bei Gegenwart freier Schwefelsäure lässt sich also das Persulfat fast vollständig zerstören.

Eine Versuchsreihe mit Kaliumpersulfatlösung lieferte ganz analoge Ergebnisse, so dass eine nähere Beschreibung der Versuche füglich unterbleiben kann; auch hier liess sich durch 5 Minuten lang andauerndes Kochen der angesäuerten Lösung die Überschwefelsäure fast vollständig zerstören (nach dreitägigem Stehen der nicht angesäuerten Persulfatlösung bei Zimmertemperatur war dagegen der Gehalt der Lösung ganz unverändert geblieben).

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse ist die Oxydation bei der quantitativen Bestimmung des Cers zweckmässig wie folgt auszuführen.

Die Cerosalzlösung wird zunächst mit möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure

<sup>21)</sup> Darüber folgen weiter unten noch nähere Angaben; die Anwesenheit nicht allzugrosser Mengen von Nitraten stört indessen bei der qualitativen Prüfung nicht.

angesäuert<sup>22)</sup> (indessen darf die Säuremenge doch nicht so gering bemessen werden, dass beim Sieden basisches Cerisulfat ausfällt); darauf fügt man in der Kälte Ammoniumpersulfat hinzu und erhitzt 1 bis 2 Minuten zum Sieden (zweckmässig in einem Erlenmeyerschen Kolben); alsdann kühlt man durch Eintauchen in kaltes Wasser auf etwa 40 bis 60° ab, fügt eine zweite Portion Persulfat hinzu und erhitzt wiederum einige Minuten zum Sieden; endlich setzt man nach abermaligem Abkühlen auf 40 bis 60° eine dritte Portion Persulfat hinzu und erhitzt nun 5 bis 10, oder besser noch 15 Minuten zum Sieden; dabei ist es zweckmässig, gegen Schluss des Siedens mit etwas mehr verdünnter Schwefelsäure anzusäuern, um das überschüssige Persulfat möglichst vollständig zu zerstören (zur Oxydation von 0,2 bis 0,3 g Cer genügen etwa 3 g Ammoniumpersulfat; das Salz wird für sich in Wasser gelöst und vor dem erstmaligen Aufkochen etwa die Hälfte, das zweite und dritte Mal je etwa der vierte Theil von der Persulfatlösung der zu oxydirenden Flüssigkeit zugesetzt).

Nach vollständigem Erkalten der nun das Cer in Form von Cerioxyd enthaltenden Lösung kann dann in der früher beschriebenen Weise die Titration mit Wasserstoffsulphoxyd vorgenommen werden. Um dabei indessen möglichst genaue Resultate zu erhalten, selbst wenn noch eine Spur von Persulfat unzersetzt in der Lösung vorhanden, ist es zweckmässig, die Wasserstoffsulphoxydlösung nur in ganz geringem Überschuss zuzusetzen, um möglichst jede Nebenreaction zwischen Persulfat und Wasserstoffsulphoxyd zu vermeiden. Daher ziehe ich es vor, nicht etwa mit einer Pipette eine gemessene Menge von Wasserstoffsulphoxyd zuzusetzen und dann mit Permanganat zurückzutitriren, sondern die Wasserstoffsulphoxydlösung vorsichtig aus einer Quetschhahnbürette zu fliessen zu lassen, bis eben Entfärbung erfolgt, und dann den geringen Überschuss von Wasserstoffsulphoxyd sofort mit Permanganat zurückzutitriren. Verfährt man in beschriebener Weise, so erhält man zufriedenstellende Ergebnisse, wie aus der folgenden Zusammenstellung der analytischen Belege hervorgeht.

Hat man die Titration ausgeführt, so ist es nicht angängig, in derselben Flüssigkeit — etwa behufs Ausführung einer Controlbestimmung — noch einmal die Oxydation mit Persulfat vorzunehmen, weil dabei

das in Lösung befindliche Mangan unter Braunrothfärbung der Flüssigkeit zu Manganisulfat oxydirt wird. Bei Zusatz von Wasserstoffsulphoxyd würde alsdann nicht nur das Cerisalz, sondern auch das Mangansalz reducirt werden, so dass richtige Zahlen nicht zu erhalten wären.

Angewandt Cer (in Form von Cerosalz)		Zusatz	Gefunden Cer	Oxydations- mittel
1	0,1395	—	0,1402	Am <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
2	0,1894	—	0,1894	desgl.
3	0,1894	—	0,1894	desgl.
4	0,1894	—	0,1894	desgl.
5	0,1894	—	0,1894	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
6	0,1725	—	0,1731	desgl.
7	0,1598	—	0,1595	desgl.
8	0,1598	—	0,1600	desgl.
9	0,1598	—	0,1602	desgl.
10	0,2237	—	0,2237	Am <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
11	0,4340	—	0,4348	desgl.
12	0,2170	—	0,2170	desgl.
13	0,2170	0,8433 Th (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0,2165	desgl.
14	0,2170	0,8433 Thornitrat so- wie 10 cc con- centrirter Didymnitrat- lauge	0,2175	desgl.

Zum Schluss sei hervorgehoben, dass zwar die Anwesenheit kleinerer Mengen von Nitraten bei der Ausführung der Oxydation mit Persulfat das Resultat nicht merklich beeinflusst<sup>23)</sup>, dass aber das Ansäuern mit Salpetersäure an Stelle von Schwefelsäure zu verwerfen ist, weil in diesem Falle keine richtigen, sondern zu niedrige Ergebnisse erhalten werden.

Beim Ansäuern mit Salpetersäure wurde z. B. in drei Versuchen vom angewandten Cerosalz nur oxydirt: 22,6, 44,0 und 80,0 Proc.

Als man ferner 25 cc Ceriammoniumnitratlösung (enthaltend 0,1894 g Cer) ohne vorherige Reduction nach Zusatz von etwa 3 g Ammoniumpersulfat und soviel Salpetersäure (sp. G. 1,2), dass der zuerst entstehende Niederschlag von basischem Nitrat sich eben wieder klar löste, 5 Minuten zum Sieden erhitzte, ergab die nach dem Erkalten ausgeführte Titration nur noch 54,7 Proc. des ursprünglich in der Flüssigkeit vorhandenen Cerisalzes; 45,3 Proc. der Ceriverbindung waren demnach reducirt.

Anscheinend lässt sich die Zersetzung der Überschwefelsäure unter Abspaltung von Wasserstoffsulphoxyd in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung schwerer ver-

<sup>22)</sup> Dass ein grosser Überschuss concentrirter Schwefelsäure die Oxydation ganz verhindern kann, ist bereits hervorgehoben.

<sup>23)</sup> Zur Ausführung der Beleganalysen wurden z. B. fast ausnahmslos Ceriammoniumnitratlösungen von bekanntem Gehalt verwandt, die vorher durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder SO<sub>2</sub> reducirt waren.

meiden als bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure.

#### IV. Anwendung des Verfahrens.

Im Anschluss an die vorstehend beschriebene Cerbestimmungsmethode seien noch einige Beispiele angeführt, bei denen sich das Verfahren mit Vortheil verwenden lässt.

1. Glühkörperuntersuchung. Eine grössere Anzahl unbrauchbar gewordener Glühstrümpfe verschiedener Herkunft wurde zerrieben und 6,4090 g des feinen Pulvers durch längeres Abdampfen mit concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen. Nachdem die Hauptmenge der überschüssigen Säure abgeraucht und der Rückstand vollkommen erkaltet war, wurde derselbe mit etwa 250 cc kaltem Wasser übergossen und von Zeit zu Zeit umgerührt. Nach erfolgter klarer Lösung wurde die Hauptmenge der noch vorhandenen freien Säure unter Kühlung durch allmählichen Zusatz von Ammoniak abgestumpft und schliesslich die Lösung im Messkolben auf 500 cc verdünnt.

In je 100 cc der Lösung (entsprechend 1,2818 g der Substanz) ergab sich — nach weiterem Verdünnen mit etwa 100 cc Wasser und Oxydation mit Persulfat — der Gehalt an Ceroxyd ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) zu a) 0,0139 und b) 0,0128 g; in der Glühkörpermasse waren demnach enthalten:

a) 1,08 Proc.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$

b) 1,00 Proc.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$

2. Bestimmung des Cergehaltes im Thonitrat. Die gegenwärtig in den Handel kommenden Thornitratproducte sind meistens cerfrei; Präparate älterer Herkunft enthalten dagegen häufig bestimmbare Mengen von Cer. — In einem aus dem Jahre 1895 stammenden Thornitrat wurden

a) bei Anwendung von 10,9005 g 0,00759 g

oder 0,069 Proc. Ceroxyd gefunden; ferner

b) in 13,1600 g desselben Präparates 0,00825 g

oder 0,063 Proc.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ .

Bei den kleinen Mengen des im Thornitrat enthaltenen Cers ist es nothwendig, zur Analyse mindestens etwa 10 g des Salzes abzuwiegen; wenn auch in der sub a) ausgeführten Bestimmung die Oxydation direct mit der Lösung des Thornitrats vorgenommen wurde, so ist es doch wohl zu empfehlen, die nicht unbeträchtliche Menge der Salpetersäure vor der Oxydation mit Persulfat zu entfernen. Zweckmässig wird daher die abgewogene Menge des Thornitrats durch Abrauchen mit Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt und dieses in kaltem Wasser gelöst. Die auf etwa 400 bis 500 cc verdünnte Lösung wird darauf in bekannter Weise mit Persulfat behandelt.

Auch in so starker Verdünnung scheidet sich beim Sieden leicht Thorsulfat aus und veranlasst ein starkes Stossen der Flüssigkeit; dann muss das Erhitzen ev. auf dem Wasserbade vorgenommen werden. Nach dem Erkalten und einigem Stehen der Flüssigkeit löst sich aber das ausgeschiedene Thorsulfat wieder auf, so dass die Titration dadurch nicht weiter beeinflusst wird.

3. Fluid-Untersuchung. a) 3,3725 g eines zum Imprägniren der Gewebe dienenden Fluids wurden zur Trockne eingedampft und der Rückstand stark geglüht; erhalten wurden 0,4964 g Oxyde; das Fluid enthielt demnach 14,72 Proc. Oxyde (wesentlich  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ) in Form von Nitraten gelöst.

b) In 5,6330 g des Fluids wurde nach dem Verdünnen mit etwa 150 cc Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure und Oxydation mit Persulfat der Cergehalt in beschriebener Weise ermittelt. Gefunden wurden 0,008855 g  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . In 5,6330 g des Fluids sind gemäss der Bestimmung sub a)  $5,633 \times 0,1472 = 0,8291$  g Oxyde vorhanden.

Die aus dem betr. Fluid hergestellten Glühkörper werden demnach 1,06 Proc. Ceroxyd enthalten.

Ferner wurden in 4,9098 g desselben Fluids nach dem Verdünnen mit etwa 200 cc Wasser 0,007337 g  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  gefunden. Da in der angewandten Menge des Fluids  $4,9098 \times 0,1472 = 0,7227$  g Oxyde vorhanden sind, so ergibt sich, dass die daraus hergestellten Glühkörper 1,02 Proc.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  enthalten werden.

4. Bestimmung des Cergehaltes im Monacitsande. Erhitzt man den fein pulverisirten Monacitsand längere Zeit unter Umrühren mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure, und zwar so hoch, dass reichliche Mengen von weissen Schwefelsäuredämpfen entweichen, so werden dadurch die Phosphate der seltenen Erden verhältnissmässig leicht aufgeschlossen. Lässt man nach dem Erkalten den Rückstand (der noch eine reichliche Menge freier Schwefelsäure enthalten muss) einige Zeit unter zeitweiligem Umrühren mit kaltem Wasser stehen, so gehen neben Phosphorsäure, Titansäure und Ferro- bez. Ferrisulfat vor allen Dingen die Sulfate von Cer, Lanthan, Didym, Thor u. s. w. in Lösung.

Der unlösliche Rückstand bestand bei der mir zur Verfügung stehenden Probe von Monacitsand im Wesentlichen aus schwer aufschliessbaren Silicaten, Kieselsäure sowie Titan- und Magneteisen.

In dem Filtrat vom unlöslichen Rückstand liess sich Titansäure sofort durch die empfindliche Reaction mit Wasserstoffsulfer-

oxyd, sowie auch durch die Blaufärbung bei der Reduction mit Zink erkennen.

Es wurde nun zunächst untersucht, ob Titansäure und Phosphorsäure bei der Cerbestimmung etwa einen störenden Einfluss ausüben<sup>24)</sup>.

a) Titansäure. Das Verhältniss von einer Wasserstoffsuperoxyd- zur Permanganatlösung ergab sich bei zwei Versuchen wie 1:0,8996 bez. 1:0,901 cc, ferner bei Zusatz einer Lösung von Titansäure in Schwefelsäure wie 1:0,896 bez. 1:0,901 cc; die Titration von Wasserstoffsuperoxyd mit Permanganat lässt sich also auch bei Gegenwart von Titansäure durchführen; bei Zusatz von Titansäurelösung zum Wasserstoffsuperoxyd färbt sich zwar die Flüssigkeit infolge der Bildung von  $TiO_3$  intensiv gelborange, aber das Titansuperoxyd wird — wenn auch langsam — durch Permanganat zersetzt; gegen Schluss schüttelt man zweckmässig nach jedem Zusatz von Permanganat etwa  $\frac{1}{4}$  Minute und lässt letzteres zufließen, bis ein kleiner Überschuss davon vorhanden ist; dann entfernt man denselben durch Zusatz weniger Tropfen von Wasserstoffsuperoxyd aus der Bürette und lässt endlich tropfenweise  $KMnO_4$  bis zur deutlichen Rothfärbung zufließen. — Als indessen zu Cerilösungen von bekanntem Gehalt wechselnde Mengen von Titansäurelösung gesetzt wurden, zeigte sich, dass die für das Cer erhaltenen Zahlen bis zu 9 Proc. zu niedrig ausfielen.

b) Phosphorsäure. Als Cerilösungen von bekanntem Gehalt nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit reichlichen Mengen von Phosphorsäure versetzt wurden, entstanden voluminöse schleimige, gelblichweisse Niederschläge von Ceriphosphat. Auf Zusatz von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd verschwand zwar allmählich der Niederschlag und es entstanden klare, farblose Lösungen, aber auch hier wurden für den Gehalt an Cer häufig bis zu 10 Proc. zu niedrige Ergebnisse erhalten. Bei Anwesenheit von sehr viel freier Schwefelsäure und Phosphorsäure<sup>25)</sup> tritt noch der Umstand hinzu, dass die Endreaction unscharf wird. Die durch Permanganat bewirkte Rothfärbung verschwindet immer wieder und die Flüssigkeit färbt sich infolge der Bildung von Cerverbindungen intensiv gelb; unter diesen Bedingungen erfolgt also eine Oxy-

dation der Cerosalze durch Permanganat. Es wirken demnach sowohl Titansäure als auch Phosphorsäure störend ein, so dass eine directe Cerbestimmung im Filtrat vom ungelösten Rückstande des Monacitsandes ausgeschlossen ist.

Aus den angeführten Gründen ist es nicht zu umgehen, zuerst aus der phosphorsäure- und titansäurehaltigen Lösung Cer, Lanthan, Didym, Thor u. s. w. durch Oxalsäure in Form ihrer Oxalate auszufällen.

Das die Sulfate der seltenen Erden, Phosphorsäure, Titansäure u. s. w. enthaltende Filtrat darf vor der Fällung mit Oxalsäure nicht zu weit verdünnt werden, da sonst leicht die Phosphate der seltenen Erden unlöslich ausfallen (um dieselben in Lösung zu halten, muss überhaupt eine reichliche Menge freier Schwefelsäure vorhanden sein); zweckmässig fällt man zuerst die Hauptmenge der Erden in der nur wenig verdünnten Lösung durch überschüssige Oxalsäure aus und verdünnt darauf erst stärker; hat man zum Schluss genügend verdünnt, so fallen die Erden nach längerem Stehen quantitativ aus, während Phosphorsäure, Titansäure u. s. w. in Lösung bleiben.

Die Oxalate werden nach sorgfältigem Auswaschen durch starkes Glühen in die Oxyde übergeführt und diese letzteren durch längeres Abrauchen mit concentrirter, im Überschuss zugesetzter Schwefelsäure abgeschlossen.

Nicht jedes Mal löst sich übrigens der erkaltete Sulfatrückstand klar in kaltem Wasser auf; häufig bleibt ein brauner Rückstand ungelöst zurück; man dampft dann unter Zusatz von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd auf dem Wasserbad ein und erhitzt schliesslich auf dem Sandbade, bis wiederum Schwefelsäuredämpfe entweichen; nunmehr löst sich der erkaltete Rückstand in kaltem Wasser nach einiger Zeit klar auf, und nach der Oxydation mit Persulfat kann der Cergehalt durch Titration mit Wasserstoffsuperoxyd ermittelt werden. Zweckmässig ist es, die Sulfatlösung im Messkolben auf ein bestimmtes Volumen zu verdünnen und der Controle halber die Bestimmung mit aliquoten Theilen mehrfach auszuführen. Auf diese Weise wurde in der mir zur Verfügung stehenden Probe von Monacitsand der Gehalt an Cerioxyd ( $Ce_2O_3$ ) zu 20,5 Proc. ermittelt.

#### V. Über das Cersuperoxyd.

Im Anschluss an die vorstehende Arbeit über die Bestimmung des Cers seien noch einige Angaben über das Cersuperoxyd gemacht. — In einer Arbeit über die Ein-

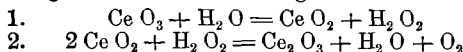
<sup>24)</sup> Ferrisulfat ist, wie bereits erwähnt, ohne Einfluss und das Ferrosulfat würde beim Kochen mit Persulfat oxydirt werden.

<sup>25)</sup> Bei einigen Versuchen wurde das Ceriphosphat durch Zusatz von viel conc.  $H_2SO_4$  in Lösung gebracht.

wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Oxyhydrate der seltenen Erden gibt M. Clève (Bull. soc. chim. 1885 Bd. 43, S. 57) an, dass der durch Einwirkung von Ammoniak auf eine Mischung von Cerosulfat mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd erhaltene, voluminöse, dem Eisenhydroxyd ähnliche Niederschlag im feuchten Zustande auf 100 Th.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  13,71 bis 14,08 Th. Sauerstoff enthält (bei Annahme der Formel  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  für das Cersuperoxyd berechnen sich auf 100 Th.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  14,63 Th. Sauerstoff).

Nach den Angaben von Clève löst sich das Cersuperoxyd in verdünnter Schwefelsäure auf und liefert dabei eine farblose Lösung, welche Wasserstoffsuperoxyd und Cerosulfat enthält; bestimmt man in dieser Lösung das Wasserstoffsuperoxyd durch Titration mit Permanganat, so findet man nach Clève nur halb so viel Sauerstoff (7,67 und 7,80 O auf 100 Th.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) als bei der Behandlung des Cersuperoxyds mit überschüssigem Ferroammoniumsulfat und Zurücktitriren des überschüssigen Salzes.

Clève erklärt diese Erscheinung dadurch, dass sich zuerst bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Cersuperoxyd ein Gemisch von Cerisalz und Wasserstoffsuperoxyd bildet, weiterhin aber unter Bildung von Cerosalz und inactivem Sauerstoff gemäss den Gleichungen:



Reduction des Cerisalzes eintritt; die Hälfte des Wasserstoffsuperoxyds, welches sich gemäss der Gleichung 1 bildet, wird dann infolge der Reaction 2 wieder zerstört.

Wenn auch Clève keine analytischen Belege dafür beibringt, dass wirklich Cerverbindungen durch Wasserstoffsuperoxyd gemäss der Gleichung 2 zu Ceroverbindungen reducirt werden, so ist doch diese Annahme von Clève — wie aus meinen Versuchen hervorgeht — richtig. Clève's Gleichung 2 besagt in der That genau dasselbe, wie die von mir weiter oben angegebenen Reaktionsgleichungen. — Ob aber die Lösung von Cersuperoxyd in verdünnter Schwefelsäure wirklich in der von Clève angenommenen Weise (insbesondere unter intermediärer Bildung von Cerverbindungen) erfolgt, erscheint mir auf Grund meiner Versuchsergebnisse sehr zweifelhaft.

Die Menge des in den Cersuperoxydniederschlägen enthaltenen Sauerstoffs hängt zunächst ganz von den Versuchsbedingungen ab.

Kurze Zeit nach der Fällung der mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd versetzten Cerlösungen mit Ammoniak tritt eine

lebhaftes Sauerstoffentwickeln ein, ähnlich wie dies auch bei der Fällung von Mangan- und Bleisuperoxyd durch Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischen Lösungen der Fall ist; wahrscheinlich wirkt das im Überschuss vorhandene Wasserstoffsuperoxyd auf das zunächst gebildete Cersuperoxyd theilweise wieder reducirend ein, dann erfolgt eine abermalige Oxydation u. s. w. Jedenfalls lässt sich im Filtrat von Cersuperoxyd — wenn das Abfiltriren des Niederschlages erst nach längerer Zeit vorgenommen wird — Wasserstoffsuperoxyd nicht mehr nachweisen, selbst wenn ursprünglich bei der Fällung ein grosser Überschuss davon angewandt worden war; aus diesem Grunde führten auch Versuche, die Zusammensetzung des Cersuperoxyds dadurch zu ermitteln, dass in einem Messkolben Cerlösungen von bekanntem Gehalt mit überschüssiger titrirter Wasserstoffsuperoxydlösung und Ammoniak gefällt und nach dem Auffüllen zur Marke in aliquoten Theilen des Filtrats der Überschuss an Wasserstoffsuperoxyd durch Titration ermittelt wurde, nicht zum Ziele. Bei ein und derselben Fällung wurde — selbst bei sofortigem Abfiltriren — in den ersten Antheilen des Filtrats immer mehr  $\text{H}_2\text{O}_2$  gefunden als in den später durchlaufenden; dementsprechend wurde auch bei diesen Versuchen die anscheinend zur Überführung des Cers in Superoxyd erforderliche Menge von Wasserstoffsuperoxyd immer wesentlich höher gefunden, als sich für die Formel  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  berechnet. — Aus dem bisher Angeführten dürfte sich bereits ergeben, dass es schwer sein wird, Cersuperoxydniederschläge von constanter Zusammensetzung herzustellen; dazu kommt noch der Umstand, dass die Niederschläge beim Trocknen sauerstoffärmer werden; Clève fand z. B. in den getrockneten Niederschlägen nur noch 5,54 bis 6,65 Th. Sauerstoff auf 100 Th.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ .

Die an Sauerstoff reichsten Niederschläge werden erzielt, wenn man Cerosalzlösungen in der Kälte mit einem grossen Überschuss von Wasserstoffsuperoxyd versetzt und dann unter Abkühlung und Umrühren tropfenweise Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction hinzufügt; nach kurzem Absitzen ist dann der Niederschlag sofort abzufiltriren und sorgfältig auszuwaschen.

Um den Sauerstoffgehalt in den noch feuchten Superoxydniederschlägen zu ermitteln, wurden dieselben sammt Filter mit überschüssiger titrirter Ferrosulfatlösung behandelt und nach der alsbald erfolgenden Lösung der Überschuss an Ferrosalz zurücktitrirt; da der Gehalt an Ceroxyd in den ursprünglich angewandten Lösungen bekannt



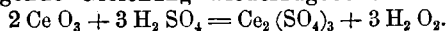
war, liess sich nun der Sauerstoffgehalt berechnen. Bei den feuchten, wie oben beschrieben hergestellten Niederschlägen stimmten die Ergebnisse mit den von Clève mitgetheilten Zahlen (13,7 bis 14,08 Th. Sauerstoff auf 100 Th.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) annähernd überein<sup>26)</sup>; wenn auch der theoretische Gehalt von 14,63 Th. Sauerstoff infolge der Zersetzlichkeit des Niederschlages in keinem Falle erreicht wurde, so ist immerhin wohl mit einiger Sicherheit anzunehmen, dass Cersuperoxyd im reinen Zustande gemäss der Formel  $\text{Ce O}_3 + x \text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt ist.

Niederschläge mit wesentlich geringerem Sauerstoffgehalte wurden erhalten, als aus der Cerlösung zunächst durch Ammoniak das Hydroxyd ausgefällt und darauf erst der Niederschlag mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt wurde. Cerlösungen mit nur so viel Wasserstoffsuperoxyd versetzt, als sich für die Überführung des Cers in Cersuperoxyd ( $\text{Ce O}_3$ ) berechnet, lieferten bei der Fällung mit Ammoniak ebenfalls wesentlich sauerstoffärmere Niederschläge als bei Anwendung eines grossen Überschusses, von Wasserstoffsuperoxyd.

Um endlich die Frage zu entscheiden, ob wirklich verdünnte Schwefelsäure in der von Clève angenommenen Weise (gemäss den Reactionen 1 und 2) auf Cersuperoxyd einwirkt, wurden gleiche Mengen einer Cersulfatlösung von bekanntem Gehalt mit gleichen Mengen von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd sowie Ammoniak versetzt und die erhaltenen Niederschläge nach Ablauf derselben Zeit abfiltrirt und gleich lange ausgewaschen. Durch Titration mit Ferrosulfat wurde in der einen Probe der Gehalt an Sauerstoff zu 13,23 Th. auf 100 Th.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  gefunden; die directe Titration der mit Hülfe von verdünnter Schwefelsäure gewonnenen Lösung der in analoger Weise hergestellten zweiten Probe von Cersuperoxyd<sup>27)</sup> ergab dagegen 12,93 Th. Sauerstoff auf 100 Th.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ; weitere Versuche lieferten ähnliche Ergebnisse; einen irgend wesentlichen Unterschied zwischen den Ergebnissen der Titration unter Zuhülfenahme von Ferrosulfat und denjenigen bei der directen Titration des in schwefelsaurer Lösung gebildeten Wasserstoffsuperoxyds konnte ich nicht erkennen; vielleicht hat Clève im letzteren Falle zufällig an und für sich sauerstoffärmere Producte, die (wie

erwähnt) sich leicht bilden, unter Händen gehabt.

Bei der Lösung des Cersuperoxyds in verdünnter Schwefelsäure finden daher nicht die von Clève angegebenen Reactionen statt, sondern auf Grund obiger Versuche ist der Vorgang wahrscheinlich durch die folgende Gleichung wiederzugeben:



Eine ganz geringe Sauerstoffentwicklung ist übrigens sowohl beim Lösen der Cersuperoxydniederschläge in saurer Ferrosulfatlösung, als auch in verdünnter Schwefelsäure wahrzunehmen.

Bei Beginn der vorstehenden Arbeit habe ich mich der werthvollen Unterstützung des Herrn Dr. H. Gradenwitz zu erfreuen gehabt, dem ich hierdurch meinen besten Dank ausspreche.

### Elektrochemie.

Verfahren zur Darstellung von Cyaniden. Um nach H. Mehner (D.R.P. No. 94493) das nach Pat. 91814 (S. 404 d. Z.) dargestellte Cyan unmittelbar zu binden, schaltet man der Cyanidschmelze an der Anode Chlornatrium o. dgl. vor. Man kann hierfür den S. 404 beschriebenen Apparat verwenden, indem man ihn zur Getrennhaltung der beiden Schmelzen einrichtet.

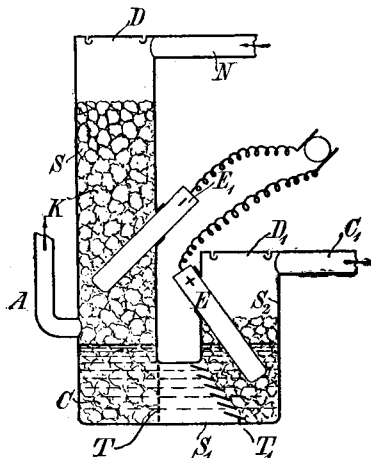


Fig. 232.

Diese Vorrichtung besteht aus einem etwa in der Verlängerung des Schachtes S (Fig. 232) in die Wanne S<sub>1</sub> eingebauten Diaphragma T; zweckmässig ordnet man auch einen die Fernhaltung der Koksfüllung des Schachtes S<sub>2</sub> vom Diaphragma sichernden Treppengitter oder ein ähnliches Steingitter T<sub>1</sub> an. Die Einführung der vorzuschaltenden Ver-

<sup>26)</sup> Mitunter wurden allerdings auch noch etwas niedrigere Gehalte gefunden, z. B. auf 100 Th.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  10,05, 12,01, 12,90 u. s. w. Theile Sauerstoff.

<sup>27)</sup> Es dauert einige Zeit — etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde —, bis eine klare, farblose Lösung entstanden ist; Erwärmen ist dabei natürlich zu vermeiden.