

Es spricht dies sehr wenig zu Gunsten der Doppelbindungen, vielmehr drängt es zur Annahme loserer Bindungen, wie dieselben von Hrn. Brühl in seinen mustergültigen Arbeiten befürsprucht werden. Ich schlage vor dieselben einfach »Lücken« zu nennen.

Meine Resultate eröffnen ausserdem, wie mir scheint, sehr interessante Gesichtspunkte zur Beurtheilung der Frage nach der Constitution des Benzolrings, jedoch verschiebe ich einstweilen deren Discussion.

Modena. April 1882.

253. H. E. Roscoe: Ueber einige im Samarskit vorkommende Erdmetalle.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Im Jahre 1878¹⁾ kündigte Delafontaine die wahrscheinliche Existenz eines neuen, im Samarskit von Mitchell County, North Carolina, vorkommenden Metalls an. Kurze Zeit nachher bestätigte er²⁾ diese Entdeckung und nannte das neue Metall Philippium. Er gab das Atomgewicht zu 123 bis 126 an, und beschrieb³⁾ einige von seinen Salzen. Das charakteristischste von diesen Salzen ist das lösliche Formiat, welches sich in gut ausgebildeten rhombischen Krystallen aus seiner Lösung abscheidet. Die Bildung des gut krystallisirenden Formiats ist, neben dem constanten Atomgewicht, die einzige Eigenschaft, wodurch sich das Philippium nach Delafontaine von Terbium, Yttrium, oder einem Gemisch der letzteren zwei Erdmetalle, welche neben Philippium im Samarskit enthalten sind, unterscheiden soll; denn das Terbiumformiat bildet ein schwerlösliches weisses Pulver, während das entsprechende Yttriumsalz bei Weitem löslicher ist und gewöhnlich nur als zerfliessliche Masse erhalten wird.

Obwohl nun unter Benutzung der verschiedenen Löslichkeit der Formiate die erwähnten drei Metalle sich noch am besten trennen lassen, so sind doch die dabei erhaltenen Resultate nicht immer ganz befriedigend, was Delafontaine selbst, wie folgt, hervorgehoben hat (Compt. ren. 87, 560): »On n'a encore aucun moyen de reconnaître si la philippine est complètement débarrassée d'yttria, quoiqu' il soit facile de réduire beaucoup la proportion de cette dernière«. Die auf die verschiedene Löslichkeit der Doppelsulfate in einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfat begründete Methode lässt sich zu der Tren-

¹⁾ Ann. Chim. Phys. (5) 14, 230.

²⁾ Compt. rend. 87, 559.

³⁾ Archives Genève (5) 3. März 1880.

nung von nahe verwandten Erden nicht gut verwenden. Was Bunsen's Trennungsverfahren, welches auf die ungleiche Beständigkeit der Nitate bei höheren Temperaturen begründet ist, anbelangt, so hat Marignac nachgewiesen, dass es sich zur Trennung der Samarskit-Erden (Yttererde und Terbinderde) nicht so gut verwenden lässt, wie zur Trennung der Gadolinit-Erden (Yttererde und Erbinerde).

In der vorliegenden Untersuchung diente zur Darstellung der Erden aus dem Mineral und ihrer Trennung das folgende Verfahren: Etwa 1500 g des gepulverten Minerals werden, in Portionen von je 100 g, in einer Platinschale mit $\frac{1}{4}$ Liter käuflicher, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Flussssäure behandelt. Nachdem das, die Zersetzung begleitende Aufschäumen aufgehört hatte, wurde das Ganze in's Kochen versetzt, und nach allmählichem Hinzufügen von 100 g des Minerals die überschüssige Flussssäure durch Erhitzen so weit als möglich entfernt. Die Niob- und Tantal-Verbindungen enthaltende Lösung wurde von dem grünlichen Niederschlag durch Decantiren getrennt, der letztere zunächst gut gewaschen und nach Trocknen mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure eingedampft. Nach Auflösen der Sulfate in Wasser wurde das Uran durch Versetzen der kochenden Lösung mit Salpetersäure oxydirt, und aus der Lösung die Erden durch Ammoniumoxalat gefällt. Die durch Glühen der Oxalate erhaltenen Oxyde wurden zunächst in Nitate verwandelt, und diese zur Zersetzung des Thoriumsalzes und Spuren von Eisensalzen zum Schmelzen erhitzt. Aus dem wässrigen Auszuge des Rückstandes wurde nach Filtriren ein Theil der Erden durch Kaliumsulfat niedergeschlagen. Die sowohl im Niederschlag als auch in der Lösung enthaltenen Erden wurden in neutrale Sulfate verwandelt, und diese durch eine Reihe von fractionirten Fällungen nach Marignac in zwei Portionen zerlegt. Eine Portion gab ein in dreissig Theilen einer kalt gesättigten Auflösung von Kaliumsulfat lösliches Sulfat, der andere Theil enthielt ein in mehr als 200 Theilen derselben Lösung lösliches Sulfat, aus welchem ein Oxyd von brauner Farbe erhalten wurde. Der erste Theil der Oxyde sollte aus den Oxyden von Philippium, Yttrium, Terbium und Spuren von Erbium bestehen; sein Gewicht betrug ungefähr 60 g. Die Trennung der in dieser Portion enthaltenen Erden von einander bildet den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung.

Zu diesem Zwecke wurden die Oxyde in die Formiate umgewandelt, und dieselben einer langen, systematischen Reihe von fractionirten Fällungen unterworfen. Dies wurde zunächst durch Erschöpfen der trockenen und feingepulverten Formiate mit heissem Wasser, und nachherige theilweise Fällung der wässrigen Lösung durch Zusatz von Alkohol erreicht. Der ersten Methode wurden Erden unterworfen, deren Atomgewichte dem des Yttriums ($Y = 89.5$) nahe kommen,

das zweite Verfahren diente zur Trennung solcher Erden, deren Atomgewichte sich mehr demjenigen von Terbium ($Tb = 147$) näherten.

Diese Methode der fraktionirten Behandlung der Formiate wurde mit den 60 g der Oxyde sehr oft wiederholt, wobei die pulverisirte Masse mit kleinen Mengen heissen Wassers extrahirt, und jeder Auszug nach dem Eindampfen zur Trockne analysirt wurde. Die bei diesem Eindampfen erhaltenen Rückstände wurden in derselben Weise behandelt, und die Antheile der verschiedenen Auszüge, welche annähernd dieselbe Zusammensetzung besaßen, vereinigt, das Gemisch wiederum wie oben behandelt, und dieser Process der Fraktionirung so weit wie möglich getrieben.

Aus der folgenden, das bei den früheren Processen angewandte Verfahren veranschaulichenden Tabelle wird dasselbe wohl verständlich sein:

Verfahren A.

	Gewicht der Oxyde in Grammen	Procente des Oxyds im Formiat	
Fraktion 1:	3.41	61.1	
» 2:	7.10	58.2	} vereinigt und in B angewandt.
» 3:	7.44	57.1	
» 4:	6.05	54.1	
» 5:	8.67	52.9	} vereinigt und in C angewandt.
» 6:	4.00	52.4	
» 7:	9.33	51.6	
Summe:	46.00		

Verfahren B.

	Gewicht der Oxyde in Grammen	Procente des Oxyds im Formiat
Fraktion 1:	6.32	54.2
» 2:	4.69	56.6
» 3:	3.60	61.2
Summe:	14.61	

Verfahren C.

	Gewicht der Oxyde in Grammen	Procente des Oxyds im Formiat
Fraktion 1:	7.07	50.9
» 2:	12.59	53.9
» 3:	2.00	59.5
Summe:	21.66	

Von diesen Fraktionen wurden die folgenden entweder einzeln oder gemischt der weiteren Behandlung unterworfen:

	Gramm	
$A_1 + B_3 =$	7.01	(angewandt im Verfahren D)
$A_4 + B_1 + C_2 =$	24.96	(» » » E)
$B_2 =$	4.69	(» » » F)
$C_1 =$	7.07	(» » » G).

Durch eine systematische Wiederholung dieser Prozesse wurde die Trennung in eine grosse Anzahl Fraktionen erzielt, von denen die eine am reichsten an Terbinerde war; die zweite intermediäre Fraktion enthielt am meisten der sogenannten Philipperde, und die letzte bestand beinahe nur aus Yttererde.

Es ist kaum nöthig zu bemerken, dass bei diesen Versuchen die Bestimmung des Atomgewichts der einzelnen Gemische der Oxyde von der grössten Bedeutung ist, da sich nur dadurch ein Urtheil über den Vorgang der Reinigung gewinnen lässt. Aus einer langen Reihe von Versuchen geht hervor, dass die auf das Glühen der Formiate begründeten Atomgewichtsbestimmungen zu einem noch weniger befriedigenden Resultat führten, als dies schon früher von Marignac¹⁾ hervorgehoben wurde, so dass an deren Stelle die gewöhnliche, auf Ueberführung der Oxyde in Sulfate beruhende Methode adoptirt wurde. Dies geschah aus dem Grunde, weil es unmöglich war, Formiate von constanter Zusammensetzung zu erhalten, selbst unter Einhalten der nämlichen Bedingungen bei ihrer Darstellung, und ferner, weil beim Behandeln mit kleinen Mengen heissen Wassers das rückständige Formiat theilweise in das basische Salz übergeht.

Die intermediäre, obenerwähnte Fraktion der Oxyde im Gewichte von 8.83 g, deren Atomgewicht bei dem Umwandeln in Sulfat sich zu 121 ergeben hatte, wurde zunächst durch partielle Fällung der Formiatlösung mit Alkohol wiederholt fraktionirt, indem man das Atomgewicht jeder Fraktion ermittelte. Von den so erhaltenen Fraktionen gaben jene, welche das schwerlösliche Formiat enthielten, und deren Gewicht 0.98 g betrug, das Atomgewicht 130—145. Die mittleren Portionen, bestehend aus drei Fraktionen im Gewicht von 5.32 g, ergaben ein Atomgewicht von 121.8—123. Die aus drei Fraktionen bestehenden, am meisten löslichen Antheile im Gewicht von 1.4 g lieferten endlich ein Atomgewicht von 107—117.

Der intermediäre Antheil, dessen Gewicht 5.32 g betrug, wurde einer Wiederholung des Verfahrens unterworfen, und so wurden durch fraktionirte Fällung vier Antheile des Oxyds erhalten. No. 1 im Gewicht von 0.9 g besass ein Atomgewicht von 132; No. 2 = 2.96 g hatte ein Atomgewicht von 123; No. 3 wog 1.07 g und das Atomgewicht war 114.7; endlich No. 4 war 0.4 g und hatte ein Atomgewicht von 111.9.

¹⁾ Archiv. Gen. III, No. 5, S. 11, 13.

Daraus ist ersichtlich, dass alle Versuche, ein Formiat von constantem Atomgewicht von 121—123 zu erhalten, erfolglos waren, da ein Material, welches die entsprechende Zusammensetzung besass, keineswegs eine homogene Reihe von Fraktionen lieferte, sondern zu Produkten führte, deren Atomgewichte weit von einander abwichen.

Dieses Resultat stimmt mit dem von Marignac¹⁾ erhaltenen überein, der bei Untersuchung von beständige Nitrate liefernden Samarskitoxyden, in Bezug auf diese Trennungsmethode sagte: »Comme autre moyen de separation j'ai eu recours au procédé recommandé par M. Delafontaine, fondé sur la différence de solubilité des formiates. Par l'emploi de cette méthode je n'ai pu y constater que la présence de deux terres déjà connues, l'yttria et la terbine.«

In der vorliegenden Untersuchung wurde die Bunsen'sche, auf partielle Zersetzung der Nitrate beruhende Methode nicht angewandt, so dass die ganze Menge der in dem Mineral enthaltenen Oxyde, nämlich Yttererde, Philiperde und Terbinerde den Process der Fraktionirung durchmachte. Darunter konnte keine Erde von dem constanten Atomgewicht 122 gefunden werden.

Dessen ungeachtet steht aber die merkwürdige Thatsache fest und erheischt eine Erklärung; dass das Formiat mit dem Atomgewicht 122 auffallend verschiedene physikalische Eigenschaften von den, entweder aus dem Oxyd von viel höherem, oder aus dem Oxyd von viel niederem Atomgewicht dargestellten Formiaten besitzt. Es sei hier die Beschreibung der stark glasglänzenden, wohl ausgebildeten, rhombischen Prismen, deren Länge zuweilen einige Millimeter beträgt, behufs deren Identification gegeben.

System: rhombisch. Formen: ∞P , $P \overset{\vee}{\infty}$ und $P \overset{\bar{\infty}}{\infty}$.

$$a : b : c = 0.890 : 1.484.$$

$$\infty P : \infty P \text{ (Brachydiagonale) } 82^{\circ} 52'$$

$$\text{do. (Macrodiagonale) } 97^{\circ} 10'$$

$$P \overset{\vee}{\infty} : P \overset{\vee}{\infty} \text{ (Gipfel) } 67^{\circ} 30'$$

$$P \overset{\bar{\infty}}{\infty} : P \overset{\bar{\infty}}{\infty} \text{ (») } 61^{\circ} 57'$$

Die Bildung dieser Krystalle wäre leicht verständlich, wenn aus der Lösung eines Gemisches der Formiate von Yttrium und Terbium ein Doppelsalz von den angegebenen Eigenschaften krystallisirte. Um zu entscheiden, inwiefern diese Vermuthung richtig ist, wurden folgende Versuche angestellt:

3 g rohe Yttererde, die bei obigem Process der Fraktionirung erhalten wurde und deren Atomgewicht 101.4 betrug, einerseits, und 3 g in derselben Weise dargestellte rohe Terbinerde vom Atomgewicht 147.9 andererseits wurden in Formiate verwandelt. Zwei

¹⁾ Archives (3) 3. Mai 1880.

Drittel von jedem dieser Formiate wurden gesondert in Lösung gebracht, während die letzten Drittel, sowohl von Yttererde als von Terbinerde, gemischt wurden. So wurden drei Lösungen erhalten: (A) enthielt 2 g rohe Terbinerde, (B) enthielt ein Gemisch von 1 g roher Terbinerde mit 1 g roher Yttererde, und (C) enthielt 2 g rohe Yttererde. Die Terbinerde (A) erforderte zur Lösung 130 ccm Wasser; das Gemisch (B) erforderte 44 ccm zur Lösung und die Yttererde (C), welche sich in sehr wenig Wasser löste, wurde mit Wasser auf 44 ccm verdünnt. Jede von diesen drei Lösungen wurde mit einer gleichen Menge Alkohol versetzt und alle drei ein und dieselbe Zeit sich selbst überlassen.

Aus der Lösung (A) erhielt man: (1) einen pulverförmigen, beim Calciniren mit Funkensprühen verbrennenden Niederschlag; dabei hinterblieben 1.125 g Oxyd vom Atomgewicht 149.1; ferner (2) eine 0.720 g Oxyd vom Atomgewicht 142.3 liefernde Mutterlauge.

Die Lösung (B) lieferte (1) eine Ausscheidung von rhombischen Prismen, die von den früher mit einem Oxyd vom Atomgewicht ca. 122 erhaltenen nicht zu unterscheiden waren. Das Formiat verbrannte beim Glühen nicht unter Funkensprühen; das Gewicht des in diesen Krystallen enthaltenen Oxyds war 0.959 g und das Atomgewicht desselben 127.2. (2) Wurde eine Mutterlauge erhalten, die ein Oxyd im Gewicht von 0.905 g und vom Atomgewicht 114.3 ergab.

Aus der Lösung (C) wurde (1) ein 0.675 g wiegender krystallinischer Niederschlag erhalten, dessen Oxyd ein Atomgewicht von 104.6 besass, und (2) eine 1.255 g Oxyd mit dem Atomgewicht 101.8 liefernde Mutterlauge gewonnen.

Diese Resultate beweisen, dass ein Gemisch der Formiate von Terbium und Yttrium die Eigenschaft besitzt, in den dem Philippium zugeschriebenen charakteristischen Formen zu krystallisiren, denn die Lösung (B), obwohl 1 g Terbinerde in 44 ccm Wasser gelöst enthaltend, schied nur Spuren eines pulverförmigen Niederschlags aus, anstatt wenigstens 0.5 g, welche sich hätten ausscheiden müssen, wenn die anwesende Terbinerde dasselbe Verhalten gezeigt haben würde, als ob sie allein in Lösung wäre. Aus den obigen Zahlen geht ferner hervor, dass aus dem angewandten Gemisch der rohen Formiate von Yttrium und Terbium viel mehr von den fraglichen rhombischen Krystallen (entsprechend 0.959 g Oxyd vom Atomgewicht 127.2) erhalten worden ist, als sich bilden sollte, wenn dieselben aus dem hypothetischen Philippiumformiat bestanden. In maxima könnte 1 g der rohen Terbinerde 0.18 g Philippiumoxyd (Pp. = 125) und 1 g der rohen Yttererde 0.202 Philippiumoxyd enthalten. Daraus ergibt sich das ganze Gewicht des Philippiumoxyds, welches als krystallinisches Formiat erhalten werden könnte, zu 0.310 g, während in Wirklichkeit mehr als das

Dreifache dieser Menge, nämlich 0.959 g (Atomgewicht = 127.2) gefunden worden ist.

Es sei hier noch hervorgehoben, dass, ausgehend vom Standpunkte des periodischen Systems der Elemente, die Existenz des »Philippium« von vornherein unwahrscheinlich war. Denn, je eingehender die seltenen Erdmetalle studirt werden, desto mehr kommt man zu der Ueberzeugung, dass sich dieselben ebenfalls in recht befriedigender Weise in das periodische System einreihen lassen. Das »Philippium« wäre aber das einzige Element, welches in das periodische System nicht hineinpasste, denn ein Erdmetall mit dem Atomgewicht 122—125 würde keine dieser Zahl entsprechende Stellung im System finden.

254. H. E. Roscoe und A. Schuster: Ueber das Spectrum des Terbioms.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Roscoe.]

(Eingegangen am 22. Mai.)

Zur Herstellung des Terbiomspectrums wurden zwei Methoden angewandt. Die erste war diejenige von Bunsen, wobei zur Erzeugung des Funkens zugespitzte Kohlepole dienten, die mit einer Lösung der Erde in Salzsäure gesättigt waren. Diese Methode leidet aber an einigen Uebelständen, wenn es sich, wie in dem vorliegenden Falle, um die Erzeugung eines guten Spectrums mit Hilfe eines starken Funkens handelt. Die Kohlenspitzen brennen nämlich sehr rasch ab und müssen stets erneuert werden; auch ist der Funke sehr unbeständig. Deshalb wurde bei einem grossen Theile der Versuche eine andere Methode angewendet, wobei der Funke einfach in kleinen Glasröhrchen, in denen die Flüssigkeit enthalten war, erzeugt wurde.

Aber selbst unter den günstigsten Umständen ist das Spectrum des Terbioms sehr schwach, obwohl es eine grosse Anzahl von Linien enthält. Die Linien des Yttriums, welches nur als Verunreinigung anwesend ist, sind stärker als die intensivsten Linien des Terbioms.

Zur Erzeugung des Spectrums diente ein grosses Rutherford'sches Gitter, welches auf einen Zoll (englisch) 17290 Linien enthielt. Die Messungen wurden im Spectrum der zweiten Ordnung ausgeführt. Die Brennweite des Beobachtungs-Teleskops war gleich 17.4 Zoll. Zu den Messungen diente ein Micrometerocular, dessen Schraube 100 Windungen auf einen Zoll enthielt. (S. Pogg. Ann. CLV, p. 230, 1875.)

Die wahrscheinliche Genauigkeit der in der nachstehenden Tabelle enthaltenen Zahlen lässt sich nicht so leicht veranschau-