

**431. Paul Kiesewetter und Gerhard Krüss: Beiträge zur Kenntniss der Absorptionsspectra erzeugenden seltenen Erden.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Jenes Oxyd, welches noch vor ungefähr zehn Jahren als Erbinerde bezeichnet und als das Oxyd eines einfachen Elementes betrachtet wurde, besteht wie bekannt nach den interessanten Untersuchungen von Marignac, Soret, Nilson, Cleve, Brauner und Anderen zum mindesten aus sieben verschiedenen Erden, aus der Scandiu-, Ytterbin-, Thulin-, Erbin-, Terbinerde, aus derjenigen, welche Soret mit X benannte, und aus der Ittererde. Fernerhin zeigte vor wenigen Jahren Lecoq de Boisbaudran durch fractionirte Fällung der Soret'schen Erde X und spectroscopische Untersuchung der einzelnen Fractionen, dass das X, oder Cleve's Holmium, aus zum mindesten zwei Elementen besteht; zugleich ging aus den interessanten Untersuchungen von W. Crookes hervor, dass wir es in der Ittererde wohl nicht mit dem Oxyd nur eines Elementes zu thun haben. So ist das »alte« Erbium allmählich in eine grössere Reihe von Elementen zerlegt worden, das Erbium hat das Schicksal jenes Körpers getheilt, welcher im vorigen Jahrzehnt noch kurzweg als »Didym« bezeichnet wurde. Auch dieses haben wir zerfallen sehen und zwar zunächst in das Samarium und das »eigentliche« Didym, und letzteres besteht wiederum, wie aus den Untersuchungen Auer von Welsbach's hervorgeht, aus mindestens zwei verschiedenen Elementen, dem Neodym und dem Praseodym. In diesem Stadium befand sich die Chemie der seltenen Erden, als im vorigen Jahre G. Krüss und L. F. Nilson durch spectroscopische Untersuchung der aus Thoriten, Euxeniten, Fergusoniten, Wöhlerit und Cerit verschiedener Fundorte gewonnenen seltenen Erden zeigten, dass die Absorptionsspectra erzeugenden seltenen Erden aus einer bei weitem grösseren Anzahl von Componenten bestehen, als nach den Untersuchungen Soret's, Lecoq de Boisbaudran's, Auer von Welsbach's und Anderer anzunehmen war. In Bezug auf die Einzelheiten der Resultate verweisen wir auf die betreffende Abhandlung in diesen Berichten<sup>1)</sup>, denn auch in der folgenden Mittheilung werden die dort gewählten Benennungen für die den Erdnitraten zukommenden Linien benutzt. Die spectroscopische Untersuchung der einzelnen Fractionen<sup>2)</sup>, welche durch fractionirtes Abtreiben der Nitrate aus

<sup>1)</sup> G. Krüss und L. F. Nilson: Studien über die Componenten der Absorptionsspectra erzeugenden seltenen Erden. Diese Berichte XX, 2134.

<sup>2)</sup> Siehe: Tabellen in der citirten Abhandlung von G. Krüss und L. F. Nilson.

Fergusonit- und Euxeniterden erhalten waren, hat gezeigt, wie unmöglich es ist, die gesammte Erbin- und Didymerde durch das früher so oft benutzte Mittel der theilweisen Zersetzung der Nitrate vollständig in ihre einzelnen Bestandtheile zu zerlegen, zumal wenn man nur über einige Kilo Ausgangsmaterial dieser seltenen Mineralien verfügt. Auch gelang es Lecoq de Boisbaudran durch Combination der fractionirten Abtreibung der Nitrate mit fractionirter Fällung ihrer Nitratlösungen mittelst Ammoniak ebenso wenig, die Soret'sche Erde X vollständig zu spalten, und auch Auer von Welsbach's Methode der fractionirten Krystallisation von Ammoniumdoppelnitrat aus stark salpetersaurer Lösung war nicht im Stande, das Didym vollständig in seine einzelnen Bestandtheile zu zerlegen. Nach Krüss und Nilson's Versuchen sind Neodym und Praseodym noch zusammengesetzte Körper, ausserdem scheint das Auer'sche Didymmaterial auch noch jenen Bestandtheil der Soret'schen Erde X enthalten zu haben, welchen genannte Autoren letzthin mit  $X_{\eta}$  bezeichneten.

So ist man zur Zeit noch nicht im Stande gewesen, nach den bekannten Trennungsmethoden irgend einen einzelnen Bestandtheil der Absorptionsspectra erzeugenden gemischten Erden vollständig zu isoliren. Die nur um Geringes verschiedene Basicität dieser Erden, die fast gleiche Löslichkeit ihrer bis jetzt bekannten Salze und Doppelsalze erschwert im höchsten Grade die Lösung dieser Aufgabe. Man kommt diesem Ziele zunächst wohl dadurch näher, dass man beobachtet, wie die Natur selbst schon in diesem oder jenem Minerale, an diesem oder jenem Fundorte, die einen oder anderen Bestandtheile der Absorptionsspectra erzeugenden Erden insgesamt, oder nur theilweise abgelagert hat. So ist schon aus den citirten Studien über die Componenten der seltenen Erden von Krüss und Nilson ersichtlich, dass z. B. von den einzelnen Bestandtheilen der früheren Erde X, welche mit den Zeichen  $X_{\alpha}$ ,  $X_{\beta}$ , .....  $X_{\eta}$  belegt wurden, und deren Nitratlösungen charakteristische Absorptionsstreifen im Spectrum besitzen, im

Minerale	nur die Elemente.
Thorit von Brevig . . . . .	$X_{\alpha}$ , $X_{\delta}$ , $X_{\eta}$ ,
Thorit von Arendal . . . . .	$X_{\beta}$ , $X_{\gamma}$ , $X_{\epsilon}$ , $X_{\zeta}$ , $X_{\eta}$
Wöhlerit von Brevig . . . . .	$X_{\gamma}$ , $X_{\zeta}$ , $X_{\eta}$
Cerit von Bastnäs . . . . .	$X_{\alpha}$ , $X_{\eta}$
Fergusonit von Arendal . . . . .	$X_{\beta}$ , $X_{\gamma}$ , $X_{\delta}$ , $X_{\epsilon}$ , $X_{\zeta}$ , $X_{\eta}$
Fergusonit von Ytterby und Euxenite, von Hitterö und Arendal . . . . .	$X_{\alpha}$ , $X_{\beta}$ , $X_{\gamma}$ , $X_{\delta}$ , $X_{\epsilon}$ , $X_{\zeta}$ , $X_{\eta}$

vorkommen. So hat die Natur schon eine theilweise Sonderung dieser in ihren Eigenschaften so ähnlichen Elemente selbst vorgenommen, und um dieses beim weiteren Studium der seltenen Erden möglichst verwerthen zu können, ist es zunächst förderlich, eine weite spectro-

skopische Umschau unter den basischen Bestandtheilen seltener Mineralien der verschiedensten Fundorte zu halten. Diesem Zwecke dienten die citirten, früher von Krüss und Nilson ausgeführten Untersuchungen, und von diesem Standpunkte aus sind auch die folgenden Versuche unternommen.

Bei den spectrokopischen Beobachtungen bedienten wir uns derselben Methoden wie G. Krüss und L. F. Nilson, weshalb auf den betreffenden Abschnitt <sup>1)</sup> der oben genannten Abhandlung hingewiesen sei. Untersucht wurden zunächst folgende Mineralien:

#### Ittrotitanit oder Keilhaut von Arendal <sup>2)</sup>.

Schöne, dunkelbraune Stücke von Keilhaut mit glasglänzenden Spaltungsflächen, zum Theil auch mit fettglänzenden Krystallflächen wurden fein pulverisirt und zunächst im Perrot'schen Ofen in einem Graphittiegel mit der vierfachen Menge eines Gemisches von Schwefelblumen- und Soda geschmolzen. Diese Schmelze wurde ausgeführt, um eventuell Germanium aus dem Minerale ausziehen zu können, denn es sollte die Gelegenheit nicht unbenutzt gelassen werden, in diesem Titanminerale nach Germanium zu suchen; hatte doch die früher von uns ausgeführte Untersuchung der Euxenitsäuren das Vorkommen des Germaniums neben Titan im Euxenit gezeigt <sup>3)</sup>. Die Schwefelnatriumschmelze wurde mit Wasser ausgelaugt und das Filtrat, welches 150 g angewandten Minerals entsprach, nach den zur Auffindung des Germaniums von Clemens Winkler <sup>4)</sup> angegebenen Vorschriften behandelt, ohne das Vorhandensein von Germanoxyd im Keilhaut constatiren zu können.

Nachdem die Masse ordentlich ausgelaugt, wurde der getrocknete Rückstand mit der vierfachen Menge sauren Kaliumsulfates geschmolzen und in dem wässrigen Auszug dieser Schmelze die seltenen Basen des Ittrotitanits erhalten. Aus salzsaurer Lösung mittelst Oxalsäure gefällt, hinterliessen die gemischten Erdoxalate nach dem Trocknen und Glühen ein weissgraues Pulver mit einem Stich ins Gelbliche. Die geglühten Oxyde lösten sich nur schwer in Salpetersäure und wurden erst nach häufigem Abrauchen mit concentrirter Säure allmählich vollständig in Lösung gebracht. Das erhaltene Nitrat wurde nach dem Aufnehmen mit Wasser wiederholt auf dem Wasserbade längere Zeit eingedampft, so dass in der schliesslich erhaltenen Nitratlösung der Keilhaüterden keine freie Salpetersäure mehr vorhanden war. Diese Lösung zeigte das folgende Spectrum:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2135 und 2136.

<sup>2)</sup> Derselbe war ein werthvolles Geschenk des Hrn. Prof. Dr. L. F. Nilson in Stockholm an den Einen von uns.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 131.

<sup>4)</sup> Journ. f. pract. Chemie [2], 34, 177.

## Keilhaut von Arendal.

Beobachtete Lage der Dunkelmaxima		Von G. Krüss und L. F. Nilsson beobachtete Wellenlänge	für	Intensitäten der Absorptionsstreifen
Stellung der Fernrohrtrommel	Beobachtete Wellenlänge			
421	683.1	684.0	Tm $\alpha$	sehr schwach als Tm-linie durch Vergleich mit Tm aus Thorit von Arendal identificirt.
519	654.4	654.7	Er $\alpha$	schwach.
863	580.3	579.2	Di $\gamma$	ziemlich schwach.
895	575.3	575.4	Di $\gamma$	schwach, schwächer als $\lambda = 579.2$ .
1106	542.7	542.6	X $\beta$	sehr schwach.
1128	539.3	539.9	?	sehr schwach. Beobachtet in den Spectren des Holmiummaterials u. s. w. und durch directen Vergleich identificirt.
1240	523.0	523.1	Er $\beta$	ziemlich stark.
1254	521.3	521.5	Di $\delta$	stark, stärker als $\lambda 579.2$ , neuer Beweis für Verschiedenheit von Di $\gamma$ und Di $\delta$ : (vergl. diese Berichte XX, 2165).
1589	485.9	485.5	X $\delta$	ziemlich schwach, bedeutend stärker als X $\beta$ .
2088	452.0	452.6	X $\zeta$	stark, stärker als X $\delta$ .

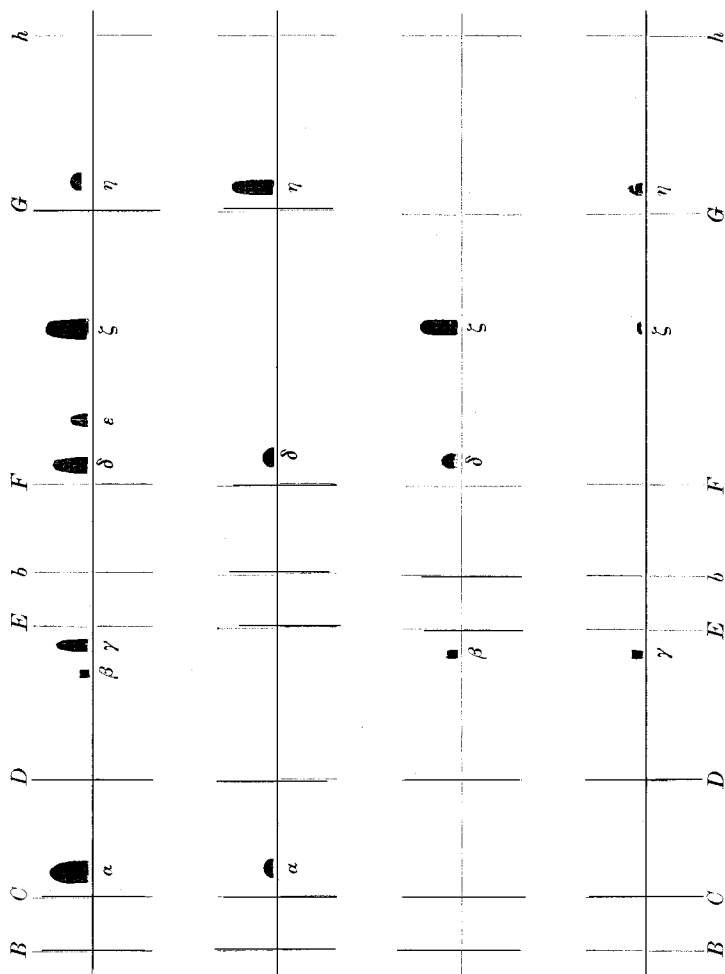
Bemerkenswerth ist, dass Samarium unter den Keilhafterden nicht beobachtet und nur acht Bestandtheile der Di-, Er-, Tm- und X-Erden im Yttritanit aufgefunden wurden. Es ist dieses eine verhältnissmässig geringe Anzahl, wenn man sie vergleicht mit jener, welche die so sehr complexen Erden anderer seltener Mineralien zusammensetzt. Am intensivsten waren die Linien Di $\delta = 521.5$  und X $\zeta = 452.6$  zu beobachten, während fast alle anderen Streifen schwach, oder äusserst schwach auftraten. Die Körper Di $\delta$  und X $\zeta$ , deren Nitrate bei  $\lambda = 521.5$ , bezw. bei  $\lambda = 452.6$  Linien gaben, werden demnach aus dem Gemisch der Keilhafterden aller Wahrscheinlichkeit nach leichter isolirbar sein, als aus den Erden anderer Mineralien; dahin gehende Versuche sollen unternommen werden.

Das isolirte intensive Auftreten der Linie X $\zeta$  ist fernerhin deshalb beachtenswerth, weil dasselbe einen weiteren Beleg für die von

Krüss und Nilson behauptete Zusammengesetztheit der Soret'schen Erde X liefert. Man vergleiche das Keilhautspectrum zum Beispiel ebenso wie das Spectrum der Erden aus Brevig-Thorit und -Wöhlerit mit dem eines gewöhnlichen Holmiummaterials, so sieht man, dass die Holmiumlinien, welche mit X bezeichnet wurden, nicht dem Nitrat eines, sondern jenem mehrerer Elemente zukommen. Es geht dieses schon aus folgender Figur hervor, in welcher in ein Schema der Frauenhofer'schen Linien einmal die X-linien insgesamt, ferner die im Brevig-Thorit-, Wöhlerit, im Keilhautspectrum beobachteten X-linien nach ihrer verschiedenen, innerhalb eines und desselben Spectrums relativen Intensität schwächer oder stärker eingetragen sind.

Schon aus diesen schematischen Zeichnungen, welche sich streng an die Beobachtungen halten, ist ersichtlich, dass die Antheile des früheren Holmiums, welche im Thorit, Wöhlerit und Keilhaut vorkommen, untereinander verschieden sind, während derjenige Körper, dessen Nitrat die Linie  $X_\epsilon$  liefert, im Keilhaut, ebenso wie im Brevig-Thorit und -Wöhlerit nicht vorkommt. Dieser Antheil der Soret'schen Erde X findet sich nach den Untersuchungen von Krüss und Nilson im Thorit, Fergusonit und Euxenit von Arendal, sowie in den Fergusoniten von Iiterby und Euxeniten von Hitterö.

Was das Vorkommen des Didym's im Keilhaut betrifft, so konnte nach obigen Messungen nur das Auftreten der Bestandtheile  $Di\gamma$  und  $Di\delta$  beobachtet werden. Dass nur die den Nitraten dieser Körper zukommenden Linien im Keilhautspectrum vorhanden sind, während alle anderen  $Di$ -linien fehlen, ist ebenfalls ein weiterer Beleg für die grössere Zusammengesetztheit des Didyms. So waren in der neutralen Nitratlösung der Erden und Brevig-Thorit die  $Di\gamma$ -linien bei  $\lambda = 579.2$  und  $575.4$  ziemlich schwach, beziehungsweise schwach, während zu gleicher Zeit die mit  $Di\theta$  und  $Di\iota$  bezeichneten Linien bei  $\lambda = 445.1$  und  $444.7$  sehr stark sichtbar waren. Dagegen traten im Keilhautspectrum die  $Di\gamma$  linien in gleicher Weise ziemlich schwach, beziehungsweise schwach auf, ohne dass die Linien  $Di\theta$  und  $Di\iota$  überhaupt vorhanden waren. Diese Erscheinung dürfte nicht zu beobachten sein, falls  $\lambda = 579.2, 575.4, 445.1$  und  $444.7$  dem Nitrate nur eines Elementes zukäme. Weitere Beweise für die grössere Zusammengesetztheit des Didyms liessen sich aus dem isolirten starken Auftreten des  $Di\delta$  bei  $\lambda = 521.5$  ableiten, sie seien hier jedoch nicht weiter ausgeführt, da Alles aus den in dieser und den in der früher citirten Abhandlung enthaltenen Tabellen selbst ersichtlich ist. Aus den Beobachtungen vom Keilhautspectrum lassen sich in der That eine Anzahl von Belegen für die von Krüss und Nilson behauptete Zusammengesetztheit der Absorptionsspectra erzeugenden seltenen Erden herleiten. Schliesslich sei noch bemerkt, dass spectroscopisch Spuren von Uran im Ittrotitanit nachgewiesen werden konnten.



1. Holmiummaterial von verschiedenen Fundorten und nicht fractionirt.

2. Holmium aus Thorit von Brevig.

3. Holmium aus Keil-  
haut von Arendal.

4. Holmium aus Wöhlerit von Brevig.

## Gadolinit von Hitterö.

Der Gadolinit, ein so häufig zur Darstellung seltener Erden benutztes Mineral, ist spectroscopisch noch nicht in gleicher Weise wie die Euxenite, Fergusonite, Thorite, Keilbait u. s. w. untersucht worden. Es wurden deshalb 120 g dieses Minerals von Hitterö auf das Feinste gepulvert, auf dem Wasserbade mehrere Male mit concentrirter Salzsäure abgeraucht und hierdurch unter Abscheidung von Kieselsäure vollständig aufgeschlossen. Die aus der salzsauren Lösung gefällten Oxalate lieferten ein stark gelbes Oxyd, dessen Lösung in Salpetersäure auf dem Wasserbade eingeeugt und längere Zeit erwärmt wurde. Nach dem Aufnehmen mit etwas Wasser wurde die Lösung abermals längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, und dieses fünf Mal wiederholt, bis eine vollständig neutrale Nitratlösung der Gadoliniterden erhalten wurde. Dieselbe zeigte folgendes Spectrum:

## Gadolinit von Hitterö.

Beobachtete Lage der Dunkelheitsmaxima		Von G. Krüss und L. F. Nilson beobachtete Wellenlänge	für	Intensitäten der Absorptionsstreifen
Stellung der Fernrohrtrommel	Beobachtete Wellenlänge			
296	727.8	728.3	Di $\alpha$	ziemlich stark
398	690.7	690.5	Di $\alpha$	sehr schwach
419	683.7	684.0	Tm $\alpha$	schwach
453	673.5	—	?	sehr schwach
525	653.1	654.7	Er $\alpha$	ziemlich schwach, durch Vergleich identificirt mit Er $\alpha$
574	641.7	640.4	X $\alpha$	schwach
733	605.5	—	?	äusserst schwach
788	592.9	591.5 <sup>1)</sup>	Di	äusserst schwach
863	580.3	579.2	Di $\gamma$	sehr stark
895	575.3	575.4	Di $\gamma$	stark
1105	542.8	542.6	X $\beta$	sehr schwach
1128	539.3	539.9	? <sup>2)</sup>	schwach $> \lambda = 539.9$
1241	522.9	523.1	Er $\beta$	stark
1257	520.9	521.5	Di $\delta$	ziemlich stark
1347	511.2	512.2	Di $\epsilon$	schwach
1589	485.9	485.5	X $\delta$	ziemlich stark
1728	476.6	477.7	Sm $\beta$	sehr schwach
2084	452.2	452.6	X $\zeta$	sehr stark
2203	444.1	444.7	Di $\epsilon$	kaum sichtbar
2453	428.2	428.5	X $\eta$	sehr schwach

<sup>1)</sup> Das Dunkelheitsmaximum ist schwer genau fixirbar, da der Absorptionsstreifen fast gleich stark ist; identificirt mit Di = 591.5.

<sup>2)</sup> Siehe Keilbait.

Im Gadolinit kommt eine bedeutend grössere Anzahl seltener Erden vor als im Keilhaut. Bemerkenswerth ist das Fehlen von  $\text{Sm}\alpha$ , sowie von  $\text{Di}_\zeta$ ,  $\text{Di}_\eta$  und  $\text{Di}_\theta$  im vorliegenden Gadolinitmaterial, das Vorkommen von  $\text{Di}_\kappa$ , für dessen Nitrat im Spectrum die Linie bei  $\lambda = 690.5$  beobachtet werden konnte. Das  $\text{Di}_\kappa$  wurde von Krüss und Nilson bisher nur im Cerit von Bastnäs und in keinem anderen der untersuchten Mineralien gefunden. Ferner wurde die Linie bei  $\lambda = 539.9$  beobachtet, welche schon von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Nilson in den Spectren des Holmiummaterialies, dem der Erden aus Wöhlerit und Thorit von Brevig aufgefunden, jedoch noch nicht mit einer früher beobachteten Linie identificirbar war. Erwähnt sei, dass ausserdem noch zwei Linien und zwar bei  $\lambda = 673.5$  und  $\lambda = 605.5$  beobachtet wurden, welche bisher nicht mit Sicherheit der einen oder anderen Erde zugeschrieben werden konnten.

Vor Allem sei jedoch darauf hingewiesen, wie ungünstig die Wahl gerade des Gadolinites, der so häufig schon zur Darstellung der Erbin- und Didymerden gedient hat, als Ausgangsmaterial für Arbeiten über das eine oder andere jener seltenen Elemente ist. Der Vortheil des hohen Gehaltes an Yttererden wird kaum den Nachtheil der grossen Complexheit derselben aufheben, falls sich nicht bessere Methoden zur Trennung dieser seltenen Erden auffinden lassen. Um dieses zu zeigen, sei die qualitative Zusammensetzung, wie sie sich durch spectroscopische Untersuchung erkennen liess, von 12 Hauptfractionen mitgetheilt, in welche die gesammten Gadoliniterden durch fractionirtes Abtreiben der Nitate ihrer Basicität nach zerlegt wurden.

(Siehe Tabelle auf Seite 2318—2319.)

In allen Fractionen sind also stets die Nitate einer ganzen Reihe von Elementen nebeneinander vorhanden, und es verhält sich der Gadolinit wie der Euxenit und Fergusonit; auch in jenen Fractionen, in welchen von den Absorptionsspectra erzeugenden Erden nur  $\text{Tm}\alpha$  und  $\text{Er}\alpha$ , oder nur  $\text{Tm}\alpha$  zu erkennen waren, befand sich neben diesem die farblose Ytterbinerde. Man wird demnach bei Benutzung des früher so oft verwendeten Gadolinites, Euxenites und anderer Mineralien, die eine so grosse Anzahl der seltenen Erden enthalten, nur dann zur Isolirung des einen oder anderen Elementes gelangen, wenn man ein bedeutendes Ausgangsmaterial, wie z. B. 20—25 k, zur Verfügung hat.

In Obigem ist gezeigt, dass man eventuell leichter zum Ziele gelangt, wenn man unter Benutzung der Ergebnisse spectroscopischer



## Gadolinit von Hitterö, fraktionirt.

Beobachtete Lage der Dunkelheitsmaxima		Von G. Krüss und L. F. Nilsson beobachtete Wellenlänge	Intensität der Absorptionsstreifen in den Spectren der einzelnen Fractionen					
Stellung der Fernrohrtrömmel	Beobachtete Wellenlänge	für	Fraction I	Fraction II	Fraction III	Fraction IV	Fraction V	Fraction VI
296	727.8	Di $\alpha$	sehr stark	sehr stark	stark	schwach	sehr schwach	—
398	690.5	Di $\alpha$	sehr schwach	kaum sichtbar	—	—	kaum sichtbar	—
419	683.7	Tm $\alpha$	—	—	—	—	—	—
453	673.5	?	schwach	sehr schwach	kaum sichtbar	kaum sichtbar	kaum sichtbar	—
525	653.1	Er $\alpha$	schwach	schwach	schwach	schwach	ziemlich stark	schwach
574	611.7	X $\alpha$	schwach	schwach, schwächer als $\lambda = 654.7$	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	kaum sichtbar
733	605.5	?	äußerst schwach	äußerst schwach	—	—	—	—
788	592.9	Di	schwach	sehr schwach	äußerst schwach	—	—	—
863	580.3	Di $\gamma$	sehr stark	sehr stark	sehr stark	ziemlich schwach	ziemlich schwach	kaum sichtbar
895	575.3	Di $\gamma$	sehr stark	sehr stark	stark	schwach	schwach	—
1105	542.8	X $\beta$	sehr schwach	sehr schwach,	kaum sichtbar	kaum sichtbar	schwach	kaum sichtbar
1128	539.3	?)	sehr schwach	etwas stärker als $\lambda = 539.9$	ziemlich viel stärker als $\lambda = 539.9$	sehr schwach	ziemlich schwach	kaum sichtbar
1241	522.9	Er $\beta$	sehr stark	sehr stark	sehr stark	stark	sehr stark	ziemlich stark
1257	520.9	Di $\delta$	stark	stark	ziemlich stark	ziemlich schwach	stark	sehr schwach
1347	511.2	Di $\epsilon$	schwach	schwach	sehr schwach	kaum sichtbar	—	—
1589	485.9	X $\delta$	ziemlich stark	ziemlich stark	ziemlich schwach	ziemlich schwach	ziemlich stark	schwach
1728	477.7	Sm $\beta$	sehr schwach	sehr schwach	kaum sichtbar	kaum sichtbar	kaum sichtbar	—
2084	452.2	X $\zeta$	sehr stark	sehr stark	sehr stark	sehr stark	sehr stark	schwach
2203	444.1	Di $\epsilon$	kaum sichtbar	kaum sichtbar	kaum sichtbar	kaum sichtbar	kaum sichtbar	—
2453	428.2	X $\eta$	ziemlich stark	ziemlich schwach	sehr schwach	kaum sichtbar	—	—

1) Identificirt durch Vergleich mit anderem Material.

2) Das Dunkelheitsmaximum ist schwer genau fixirbar, da der Absorptionsstreifen ziemlich gleich stark ist, identificirt mit Di = 591.5.

3) Siehe Keilhaut.

## Gadolinit von Hitterö (Fortsetzung).

Von G. Krüss und L. F. Nilson beobachtete Wellenlänge		Intensität der Absorptionsstreifen in den Spectren der einzelnen Fractionen					
für		Fraction VII	Fraction VIII	Fraction IX <sup>1)</sup>	Fraction X <sup>1)</sup>	Fraction XI	Fraction XII
728.8	Di $\alpha$	—	—	—	—	—	—
690.5	Di $\alpha$	—	—	—	—	—	—
684.0	Tm $\alpha$	sehr schwach	schwach	schwach	schwach	schwach	schwach
673.5)	?	—	—	—	—	—	—
654.7	Er $\alpha$	schwach	schwach	—	—	—	—
640.4	X $\alpha$	kaum sichtbar	kaum sichtbar	kaum sichtbar	—	schwach	kaum sichtbar
(605.5)	?	—	—	—	—	—	—
591.5	Di	—	—	—	—	—	—
579.2	Di $\gamma$	—	—	—	—	—	—
575.4	Di $\gamma$	—	—	—	—	—	—
542.6	X $\beta$	kaum sichtbar	kaum sichtbar	—	—	kaum sichtbar	—
539.9	?	kaum sichtbar	kaum sichtbar	—	—	kaum sichtbar	—
523.1	Er $\beta$	zieml. stark	zieml. stark	—	—	zieml. stark	zieml. schwach, unbedeut. stärker als $\lambda = 654.7$
521.5	Di $\delta$	schwach	sehr schwach	—	—	schwach	—
512.2	Di $\epsilon$	—	—	—	—	—	—
485.5	X $\delta$	zieml. schwach	zieml. schwach	—	—	zieml. schwach	sehr schwach
447.7	Sm $\beta$	—	—	—	—	—	—
452.6	X $\xi$	schwach	zieml. schwach	—	—	sehr schwach	—
444.7	Di $\epsilon$	—	—	—	—	—	—
428.5	X $\eta$	—	—	—	—	—	—

<sup>1)</sup> Bei Fraction IX und X sind die Nitrate nicht sehr stark abgetrieben und ein Theil der zersetzten basischen Nitrate spectroscopisch untersucht.

Untersuchung als Ausgangsmaterial ein derartiges Mineral wählt, in welchem von Natur aus nur eine verhältnissmässig geringe Anzahl der seltenen Erden vorhanden ist. So sollen denn zunächst die Erden des Keilhaites in grösserer Menge verarbeitet und die Isolirung des  $X_2$ ,  $Di_3$  und eventuell  $Er_3$  versucht werden.

### 432. A. Pinner: Ueber Hydantoïne.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

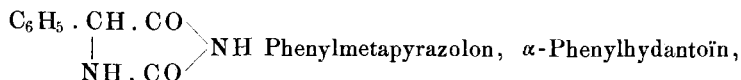
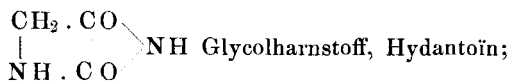
Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. J. Lifschütz in diesen Berichten<sup>1)</sup> von einer Reaction Mittheilung gemacht, welche zwischen Harnstoff und den Cyanhydrinen sich vollzieht. Beim vorsichtigen Erwärmen von Harnstoff mit einem Cyanhydrin, d. h. dem Additionsproduct von Blausäure zu einem Aldehyd oder Keton, entsteht nämlich zunächst unter Abspaltung von Wasser die Harnstoffverbindung:

$$R \cdot CH \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{<} \\ \text{OH} \end{array} + NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 = R \cdot CH \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{<} \\ \text{NH} \cdot CO \cdot NH_2 \end{array} + H_2O,$$

welche ihrerseits durch Salzsäure nicht in die entsprechende Säure, sondern deren Condensationsproduct übergeführt wird:

$$R \cdot CH \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{<} \\ \text{NH} \cdot CO \cdot NH_2 \end{array} + H_2O = R \cdot CH \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{<} \\ \text{NH} \cdot CO \cdot NH \end{array} + NH_3.$$

Die so entstehenden Condensationsproducte sind damals Metapyrazolone genannt worden. Allein bei genauerer Betrachtung erkennt man, dass sie nichts anderes als substituirte Hydantoïne sind:



und deshalb sollen sie auch als Hydantoïne bezeichnet werden.

Da vom Hydantoin drei verschiedene monosubstituirte Producte sich ableiten, je nachdem ein Wasserstoffatom des  $CH_2$ , oder eins der beiden Imidgruppen durch ein Radical ausgetauscht ist, so mögen diejenigen substituirten Hydantoïne als  $\alpha$ -Verbindungen bezeichnet werden, welche Wasserstoff des  $CH_2$  ersetzt haben, diejenigen, welche Wasserstoff

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2351.