

Diamagnetismus ($-M$) aufgetragen sind¹⁾. Ich habe hier der Kürze wegen nur solche Elemente aufgezeichnet, deren Para- resp. Diamagnetismus ein Maximum oder Minimum ist. Ich habe hier die Stellung der Elemente für die Gruppen I, II und III, um den überflüssigen Streit zu beseitigen, so abgeändert, dass die Elemente Kalium, Aluminium und Titan mit den wenn auch zweifelhaften Angaben vom Lamy jetzt übereinstimmen.

Ueber die Consequenzen, welche aus meinem Schema folgen, siehe in »Exner's Repert.« 27, pag. 557 (1890).

Sofia (Bulgarien), Physik. Labor. d. Hochschule.

39. P. Schottländer: Untersuchungen über die Metalle der Cergruppe.

[II. Abhandlung.]

(Eingegangen am 18. Januar.)

Spektroskopische Studien und spektro-photometrische Versuche zur Charakterisirung der Didymcomponenten.

Die Absorptionsspectra der Didymosalze sind bereits Gegenstand so zahlreicher Untersuchungen gewesen, dass es fast müßig erscheinen möchte, weitere Mittheilungen darüber zu veröffentlichen, bevor nicht die einzelnen Componenten des Didyms, auf deren Existenz man durch Spectralbeobachtung geschlossen hat, in Wirklichkeit isolirt worden sind. Die vorläufige Aussichtslosigkeit einer solchen Isolirung und namentlich die Unsicherheit darüber, welche der vermutheten Componenten man denn nun der eigentlichen Didymgruppe zuzuzählen habe, und welche von ihnen anderen Elementgruppen, mögen indess die im Nachstehenden gegebene Beschreibung einer eingehenden optischen Untersuchung rechtfertigen, welche mit dem am Schlusse der vorigen Abhandlung²⁾ erwähnten Didymmaterial angestellt wurde. Obwohl die positiven Ergebnisse dieser Arbeit nur spärliche sind, so werden dieselben vielleicht dazu beitragen, manche der einschlägigen Fragen ihrer Lösung näher zu führen.

¹⁾ Die Werthe für $-M$ sind hier nicht zu vergleichen mit denen für $+M$, da die Letzteren hier in vergrößertem Maasstabe dargestellt sind.

²⁾ Diese Berichte XXV, 390.

Zur Beurtheilung der Theorie von Krüss und Nilson¹⁾, dass fast jedes der zahlreichen in den Absorptionsspectren der seltenen Erden beobachteten Maxima einem besonderen Element seinen Ursprung verdankt, bietet die nachfolgende Untersuchung keinerlei directe Anhaltspunkte; wohl aber sind wir genöthigt, sogar noch einen Schritt weiter zu gehen und anzunehmen, dass nicht jedes Absorptionsmaximum als Characteristicum für nur ein bestimmtes Element betrachtet werden darf. Denn wie schon Demarçay²⁾ im Jahre 1887 aus seinen Spectralbeobachtungen schloss, und wie durch die hier mitzutheilenden Versuche bewiesen wird, sind im Didym zwei verschiedene Substanzen enthalten, welche als Nitratlösung scheinbar genau an derselben Stelle des Spectrums ($\lambda = 468.9$) ein starkes Maximum der Absorption besitzen: es müsste denn sein, dass alle bisher aus der Beschaffenheit der Absorptionsspectra auf die Constitution der seltenen Erden gezogenen Schlüsse aus irgend einem Grunde illusorisch wären.

Diese Thatsache der Coincidenz je eines Streifens zweier verschiedenen Körper, welche wahrscheinlich auch in mehreren der von Krüss und Nilson geprüften Materialien gleichzeitig enthalten waren, ist dann, wie später noch gezeigt werden soll, freilich allein schon genügend, um auf indirectem Wege die Unrichtigkeit einer Anzahl von Folgerungen darzuthun, welche jene Forscher auf die verschiedenen Intensitätsverhältnisse der Absorptionsstreifen gegründet haben.

Da die spectroscopische Vergleichung von Lösungen unbekanntem Gehalts an absorbirender Substanz manche Täuschungen veranlassen kann, so ging man durchweg von Lösungen aus, welche in 1 ccm 0.100 g des Oxyds R_2O_3 einer jeden Fraction als neutrales Nitrat ohne überschüssige Salpetersäure enthielten. Diese Lösungen sollen hier als Normallösungen bezeichnet werden. Den nöthigen Angaben über ihre Darstellungsweise sowie über die Beschaffenheit der einzelnen Oxyde soll zunächst noch eine kurze Mittheilung über die kleine Menge von Erden vorausgeschickt werden, welche aus der Endfraction³⁾ durch die Behandlung mit Kaliumsulfat abgeschieden worden waren.

Das Filtrat, sowie die erste Waschflüssigkeit der zunächst durch Dekantiren gewaschenen Kaliumdoppelsulfate gab nach starker Verdünnung und Zusatz von Salzsäure durch Fällung mit Oxalsäure einen sehr feinpulvrigen, sich schlecht absetzenden und calciumhaltigen

1) Diese Berichte XX, 2134.

2) Compt. rend. 105, 276.

3) loc. cit.

Niederschlag, der hauptsächlich aus Kaliumdoppeloalaten der Erden zu bestehen schien. Dieser lieferte nach dem Waschen mit Wasser, Glühen, Lösen in Salzsäure, Fällen mit reiner Oxalsäure u. s. w. 2.98 g gelblicher Erden, deren Nitrate eine schön krystallinische, nicht sehr zerfliessliche, blass rosenrothe Masse darstellten. Eine höchst concentrirte Lösung der letzteren in Wasser zeigte folgende Absorptionsmaxima, die mit Hülfe der Bunsen'schen Millimeterscala bestimmt wurden (über das Spectroskop siehe weiter unten):

$\lambda =$		entspricht nach Krüss und Nilson dem Element:	
655	ziemlich schwach	Er_{α}	} Diese Streifen, bis auf $\lambda = 450$, der noch sehr schwach in der End- fraction auftrat, waren nur in dieser Yttriumfraction anzufinden; die zu- gehörigen Elemente bilden daher leichtlösliche Kaliumdoppelsulfate.
572	sehr schwach	?	
537.6	desgl.	X_7	
534	ziemlich schwach	?	
486.4	desgl.	X_8	
471.3	sehr schwach	?	
450	sehr stark	$X_t(?)$	
ferner:			
731	ziemlich stark	Di_{α}	} Diese Elemente bilden schwer- lösliche, aber nicht ganz unlösliche Kaliumdoppelsulfate, da ihre Streifen der Yttrium- und Endfraction ge- meinsam waren.
640	sehr schwach	X_{α}	
579	ziemlich stark	Di_7	
522	stark	Di_8	
509	Spuren	?	
462.5	sehr schwach	Sm_{β}	
415.5	ziemlich schwach	Sm_{α}	
404	desgl.	Sm_{β}	

Von den Streifen, die nach der Behandlung mit Kaliumsulfat in der Endfraction noch mit einiger Intensität auftraten, aber gar nicht in der Yttriumfraction vorkamen, muss angenommen werden, dass sie solchen Elementen zugehören, deren Kaliumdoppelsulfate so gut wie ganz unlöslich in gesättigter Kaliumsulfatlösung sind.

Die ganze zweite Waschflüssigkeit obiger Kaliumdoppelsalze lieferte nur 0.50 g sehr unreiner Erden, deren Nitratlösung aber noch die Absorptionsstreifen $\lambda = 579, 534, 522, 486$ und spurweise 450 erkennen liess.

Darstellung der Normallösungen.

Da aus Auer von Welsbach's Arbeit¹⁾ bekannt ist, dass die grünlichen Didymsalze ein Oxyd liefern, das beim Glühen mit grosser

¹⁾ Wiener Acad. Ber. 1885, II, 317 u. f.

Begierde Sauerstoff aus der Luft absorbiert, so musste bei jeder der betreffenden Fractionen die Menge dieses absorbirten Sauerstoffs bestimmt werden, um Lösungen von richtigem Gehalt zu bekommen. Dies liess sich nun sehr leicht durch Glühen des Oxyds im Wasserstoffstrom bewerkstelligen: entweder durch Abwägen einer Probe in einem Rose'schen Tiegel und Wiederwägen nach der Reduction, oder bei etwas grösseren Oxydmengen durch Reduction der ganzen Quantität in einem grösseren Reductionstiegel, der in einem Hempel'schen Ofen (dessen Deckel abgenommen war) zum Glühen gebracht wurde.

Die drei ersten Fractionen lieferten durch Fällung mit reiner Oxalsäure und Glühen des Oxalats im Platintiegel tiefschwarze Oxyde, an denen aber nach der Reduction in Wasserstoff gar kein Gewichtsverlust constatirt werden konnte, obwohl ihre Farbe hierauf lebhaft grün geworden war. Die Oxyde der folgenden Fractionen enthielten dagegen nicht unbedeutende Mengen absorbirten Sauerstoffs. Das Oxyd aus Fraction IV wurde in dieser Hinsicht etwas eingehender untersucht, wobei man folgende Resultate erhielt:

eine Probe, im Rose'schen Tiegel kurze Zeit an der Luft und dann $\frac{1}{2}$ Stunde im bedeckten Tiegel stark geglüht, wog 0.3384 g;

$3\frac{1}{4}$ Stunden im offenen Tiegel auf ca. 500° erhitzt, hatte es an Gewicht zugenommen um . . . 0.0004 g

ferner 3 Stunden zur beginnenden Rothgluth erhitzt, war die Gewichtszunahme weitere . . . 0.0002 g

ferner 3 Stunden auf mässiger Rothgluth erhalten war die Gewichtszunahme 0.0004 g

Totale Gewichtszunahme . . . 0.0010 g,

entsprechend 0.30 pCt.

Das Oxyd wog jetzt also 0.3394 g

nach $\frac{1}{2}$ stündigem starkem Glühen in Wasserstoff 0.3290 g

entwichener Sauerstoff . . . 0.0104 g,

entsprechend 3.16 pCt. des reducirten Oxyds.

Nun wurde der offene schrägliegende Tiegel unter öfterem Drehen und Wenden wieder $1\frac{1}{2}$ Stunden auf mässige Rothgluth erhitzt, worauf das Gewicht des Oxyds 0.3393 g war. Schon unterhalb der Glühhitze färbte es sich dabei wieder schwarz. Endlich wurde der bedeckte Tiegel noch 20 Minuten über dem Gebläse in heller Rothgluth erhalten und das Oxyd wog nun 0.3388 g.

Wird also das aus dieser Fraction erhaltene Oxyd längere Zeit an der Luft auf Rothgluth erhitzt, so geht es in ein Peroxyd über,

das in 0.3394 g 0.0104 g überschüssigen Sauerstoff enthält, also besteht aus:

Oxyd R_2O_3	96.94 pCt.
Sauerstoff	3.06 »
	100.00 pCt.

Setzt man für R das von Auer nährungsweise zu 143.6 angegebene Atomgewicht des Praseodidym, so entspricht diese Zusammensetzung der Formel R_6O_{11} , was darauf hinzuweisen scheint, dass dies Oxyd zum grössten Theil aus den Oxyden von Elementen besteht, welche gleich dem Cer und unter denselben Bedingungen wie letzteres Dioxyde liefern. Bemerkenswerth ist dabei noch der sehr geringe Sauerstoffverlust, den das schwarze Oxyd beim Erhitzen auf hohe Temperaturen erleidet.

Da das aus der ganzen Fraction IV gewonnene Oxyd im Platintiegel heftig geglüht war, so wurde zur Bereitung der Lösung seine Zusammensetzung angenommen zu:

R_2O_3	97.1 pCt.
O	2.9 »
	100.0 pCt.

Die aus dieser und den übrigen Fractionen erhaltene Ausbeute an Oxyden, die Zusammensetzung und Farbe der letzteren, sowie die Färbung der Normallösungen ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich.

Von den mit einem * bezeichneten Fractionen war nur ein aliquoter Theil mit Oxalsäure gefällt worden.

(Siehe tabellarische Zusammenstellung auf Seite 574.)

Aus diesen Oxyden wurden nun die Normallösungen, die ganz, oder wenigstens möglichst frei sein mussten von überschüssiger Salpetersäure, in folgender Weise bereitet.

Das abgewogene Oxyd wurde in einem Kölbchen in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung von meist in Form schwarzer Flöckchen zurückgebliebenen Spuren von Platin abfiltrirt und nach Angaben von Kiesewetter und Krüss¹⁾ durch Verdampfen auf dem Wasserbade von überschüssiger Salpetersäure befreit. Der zurückgebliebene zähe Krystallbrei wurde wieder in Wasser aufgenommen und die Lösung entweder im Messcylinder auf das nöthige Volum verdünnt und dann durch ein trockenes, vorher ausgewaschenes Filter

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2312.

Fraktions- Nummer	Gewicht des Oxyds $R_2 O_3$	Sauerstoffüber- schuss i. beftig geglüht. Oxyd	Farbe des Oxyds		Farbe der Normallösung	
			an der Luft geglüht	in Wasserstoff reducirt	bei Tageslicht	bei Gaslicht
I.	1.96 g	0 pCt.	schwarz	hellgrün		
II.	3.57 »	0 »	»	»	lebhaft emeraldgrün	rein gelblichgrün
III.	2.62 »	0 »	»	»		
IV.	10.08 »	2.9 »	»	»		
V.	10.69 »	2.5 »	»	»		
VI.	5.09 »	ber. 2.3 pCt.	»	»	matt grün	schmutzig bräunlichgrün
VII.	7.70 »	2.16 pCt.	»	»	schmutzig bräunlichgrün	schmutzig gelb
VIII.	8.32 »	ber. 2.0 pCt.	»	»	schmutzig bräunlich	schmutzig röthlichgell
IX.	5.52 »	1.79 pCt.	—	—	mit röthlichem Stich	
X.	7.73 »	ber. 1.76 pCt.	—	—		
XI.	14.62 »	1.73 pCt.	{ oben schwarzbraun, unten bräunlichgelb	weiss, z. Th. hell bräunlich	schmutzig bräunlichrosa	bräunlich rosa
XII.	12.55 »	0.08 »	{ oben kaffeebraun, unten weissgrünlich	weiss, z. Th. bräunlich	{ schmutzig rosa mit bräunlichem Stich	
XIII.	13.96 »	0.05 »	{ schwach gegl. chocoladen- braun, stark gegl. bläulichgrau	hell blaugrau	rosa, etwas bräunlich	
XIV.*	14.97 »	—	{ weiss, oben schwach gebräunt	—	rosa ins Violette spielend	rosa, allmählich in violettrosa übergehend
XV.*	16.49 »	—	{ wie vorstehend	—	stärker violettrosa	
XVI.*	13.60 »	—	{ grauweiss, oben schwach gebräunt	—	fast rein violettrosa	
XVII.*	10.10 »	—	{ Spuren von Bräunung hell blauviolett, etwas grünlich	—	violettrosa	
XVIII.	9.52 »	—	{ wie vorstehend	—		
XIX.	12.34 »	—	{ wie vorstehend	—		
XX.	12.79 »	—	{ wie vorstehend	—		
XXI.	16.07 »	—	{ hell violett, etwas grünlich, oben spurweise gebräunt	—	lebhaft violettrosa	violettrosa
XXII.	8.30 »	—	{ wie vorstehend	—		
XXIII.	8.52 »	—	{ wie vorstehend	—		
Endfraction *	20.34 »	0	hell ledergelb	hell blaugrau	schwach rosenroth mit violettem Stich	schwach rosenroth
Summa Oxyde	247.45 g					

filtrirt, oder durch ein nasses Filter aus der Schale in den Messcylinder filtrirt und nach dem Auswaschen von Schale und Filter die noch fehlende Wassermenge zugesetzt. Bei den Fractionen I bis X hatte dies Verfahren keine Schwierigkeit, da die in jenen gelösten Erden so starke Basen waren, dass die Erhitzung ihrer Nitrats auf 100° tagelang fortgesetzt werden konnte, ohne dass letztere Zersetzung erlitten; aber schon von Fraction XI an machte sich dabei die Ausscheidung basischer Nitrats bemerklich, die bei den späteren Fractionen noch bedeutender wurde. Um den hierdurch veranlassten Fehler zu umgehen, wurde das abgewogene Oxyd in einer kleinen Reibschale mit Ausguss zuerst mit Wasser verrieben und dann erstere unter langsamem Säurezusatz und fleissigem Reiben auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich der letzte Rest von Oxyd oder gebildetem basischen Nitrat gelöst hatte. Wenn sich hierbei schliesslich noch kleine Mengen fest an der Schale oder am Pistill haftenden ungelösten Rückstandes zeigten, so wurde die klare Flüssigkeit abgegossen und durch Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure von 1.20 spec. Gew. in die heisse Schale der Rest in Lösung gebracht. Dabei verdampfte der Säureüberschuss vollständig in sehr kurzer Zeit und die zurückgebliebene feste lackartige und völlig geruchlose Masse von neutralem Nitrat löste sich in Wasser sogleich ohne Rückstand. Die Lösung wurde dann auf die richtige Stärke verdünnt und wie oben entweder vorher oder nachher filtrirt. Mehrere der so dargestellten klaren Lösungen trübten sich indessen wieder, nachdem sie einige Wochen in Flaschen mit eingeschlifftem Stöpsel gestanden hatten. Hier blieb nichts anderes übrig, als durch Zusatz von 1 oder 2 Tropfen Salpetersäure von 1.20 spec. Gew. zu der meist 100 ccm betragenden Flüssigkeit die Ausscheidung wieder in Lösung zu bringen, was auch in allen Fällen schon bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe einiger Stunden gelang. Der dadurch begangene Fehler konnte jedenfalls sowohl in Bezug auf eine etwaige Aenderung der Absorptionsstreifen durch einen Säureüberschuss als auch auf die Aenderung der Concentration ohne Bedenken vernachlässigt werden.

Die Normallösungen wurden zunächst der Reihe nach in dicker Schicht vor einem Universal-Spectralapparat von A. Krüss in Hamburg mit dem einfachen Prisma qualitativ untersucht, um etwaige sehr schwach auftretende Streifen nicht zu übersehen, indem man jene in Flaschen, die meist 37 mm lichten Durchmesser hatten, in solcher Entfernung vor dem Spalt aufstellte, dass das Licht einer Petroleumflamme durch die Flüssigkeit auf der Spaltplatte zu einem schmalen Lichtband concentrirt wurde. Auf diese Weise liessen sich übrigens keine Streifen auffinden, die nicht auch mit dem Rutherford'schen Prisma bei 11 mm dicker Schicht der Lösungen sichtbar waren.

Hierauf wurde versucht, die Grösse der Lichtabsorption in denjenigen Spectralbezirken, in welchen die Absorption am grössten war, nach der Methode von Vierordt¹⁾ zu bestimmen. Es musste dazu das Rutherford'sche Prisma mit einer Dispersion von $70' 8''$ von A bis H, Fraunhofer, benutzt werden, weil bei dem einfachen Prisma die Lichtintensität in den betreffenden Bezirken eine zu variable war, um ein Urtheil über die mittlere Intensität zu gewinnen, selbst wenn diese Bezirke bis zur äussersten zulässigen Grenze verschmälert wurden. Die Lösungen wurden in einem aus planparallelen Glasplatten zusammengesetzten Trog von 11 mm lichter Weite mit Schulz'schem Glaskörper von 10 mm Dicke gebracht und als Lichtquelle diente eine Hincks'sche Petroleumlampe mit Doppel-Flachbrenner und Linse.

Trotz der Sorgfalt, die auf den Ausschluss aller nur denkbaren Fehlerquellen der Methode verwandt wurde, lehrten mehrere mit Lösungen von Chromalaun angestellte Vorversuche, dass sich auf diese Weise nur ganz grobe Näherungswerthe der Extinctionscoefficienten erhalten liessen, die vollständig unbrauchbar waren zur quantitativen Bestimmung des Gehalts von Lösungen an absorbirender Substanz: sei es dass mein Auge nicht die nöthige Empfindlichkeit für Helligkeitsunterschiede besass, sei es, dass die Construction des Instruments nicht dem vorliegenden Zweck entsprach. Um indessen ein ungefähres Urtheil über die Grösse der Absorption in den Streifen der Didymlösungen zu gewinnen, und wenn möglich, Fingerzeige in Bezug auf die Zusammengehörigkeit der verschiedenen Streifen zu erhalten, wurden dennoch die Extinctionscoefficienten für 12 unten näher bezeichnete Spectralbezirke bei den meisten Lösungen bestimmt.

Nachdem die Lösung in den Trog eingefüllt war, wurden bei geschlossenem unteren und möglichst engem oberem Spalt zunächst sämtliche Grenzen und sichtbaren Absorptionsmaxima der Streifen der 11 mm dicken Schicht gemessen (bei einigen Lösungen ausserdem auch umgekehrt die der 1 mm dicken Schicht vor dem unteren Spalt) und die Scalablesungen auf Wellenlängen reducirt.

Die beigegefügte Spectraltafel Taf. I ist eine Lichtdruck-Reproduction einer Tuschezeichnung, auf welcher die Spectra der 20 quantitativ untersuchten Normallösungen bei 11 mm Schichtdicke möglichst genau nach den Beobachtungsprotocollen dargestellt wurden, ohne irgend welche Correcturen an den Messungen (von denen einige evident fehlerhaft sind) anzubringen.

¹⁾ Die Anwendung des Spectral-Apparats zur Photometrie der Absorptionsspectra und zur quantitativen chemischen Analyse. Tübingen 1873.

Unmittelbar nach der Messung der Linien wurden unter Anwendung von Rauchläsern¹⁾ von bekannter lichtschwächender Kraft meist aus je 6 Einstellungen des unteren Spaltes die Extinctionscoëfficienten für die 10 mm dicke Schicht der Lösung ermittelt. Da, wo die Absorption zu stark war, mussten die Lösungen auf $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{5}$ ihrer ursprünglichen Concentration verdünnt und unter Annahme der Proportionalität von Concentration und Extinctionscoëfficienten die betreffenden Coëfficienten der Normallösung berechnet werden.

Zur Reduction der Scalablesungen auf Wellenlängen hatte man 27 sicher identificirbare und in möglichst gleichen Intervallen über das ganze Spectrum vertheilte Fraunhofer'sche Linien wiederholt gemessen (wobei zwischen 15 und 21° C kein Einfluss der Temperatur auf die Position der Linien wahrgenommen werden konnte, da die Abweichungen stets innerhalb der Einstellungsfehler lagen²⁾ und aus den Mittelwerthen mit Hilfe von Ångström's Tafel des Sonnenspectrums³⁾ durch Interpolation eine Reductionstabelle berechnet. Die in dieser Abhandlung für die λ angeführten Werthe bedeuten durchweg Wellenlängen in Luft, gemessen in Millionstel mm ($\mu\mu$).

Lage der Absorptionsmaxima, respective Mitte der Streifen mit gleichmässiger Absorption.

Die nachstehenden Zahlen sind Mittelwerthe aus meist 10 und mehr unter sich gut stimmenden Ablesungen. Die Differenzen zwischen dem grössten und kleinsten Werth betragen nur in wenigen Fällen mehr als 1 $\mu\mu$. Ueber die Zuverlässigkeit der Zahlen können sichere Angaben nicht gemacht werden, doch dürfte der wahrscheinliche Fehler, mit dem dieselben behaftet sind, im allgemeinen nicht mehr betragen als $\pm 0.2 \mu\mu$.

Bei Fraction I bis VI hatten die Streifen ziemlich genau die in der Zeichnung Auer von Welsbach's⁴⁾ für das Spectrum des Praseodidymnitrats angegebene relative Lage. Die Maxima lagen bei:

$\lambda =$
596.7
590.0
481.1
468.9
443.9

¹⁾ Dieselben waren von Reinfelder & Hertel in München in gewünschter Vollkommenheit hergestellt.

²⁾ vergl. G. Grüss, diese Berichte XVII, 2732.

³⁾ in J. Kayer's Lehrbuch der Spectralanalyse, Berlin 1883.

⁴⁾ loc. cit.

Die rapide Zunahme der Intensität aller dieser Streifen von Fraction I bis VI zeigte, dass in den ersten Fractionen noch ein beträchtlicher Procentsatz an Lanthan vorhanden war, der sich aber sehr rasch auf ein Minimum verminderte.

Bei Fraction VII traten bereits die ersten Spuren zweier dem Neodidym zugehöriger Streifen ($\lambda = 574.5$ und 521.9) auf, bei den folgenden Fractionen sehr schnell in der aus der Zeichnung ersichtlichen Reihenfolge auch alle übrigen nebst einigen Streifen, die wahrscheinlich anderen Erdmetallen (Sm, Ho, etc.) zukommen.

Die Spectra der Fractionen XIII bis XXIII waren bis auf den Streifen 794,8 an der äussersten Grenze des sichtbaren Roth und die beiden sehr schwachen Streifen 418 und 403 qualitativ kaum noch von einander verschieden. Die beobachteten Maxima waren ausser obigen Maximis des Praseodidyms folgende:

$\lambda =$	$\lambda =$	$\lambda =$
794.8	622.5	511.8
{ 738	{ 586.5	508.8
{ 729.7	{ 583.2	488.0*
698	{ 580.7	479.8*
687.5	{ 578.3	475.0
677.5	{ 575.6	460.4
671.0	{ 573.6	433.0
650 (unsicher)	{ 571.7	428.8*
636.6	{ 531.8	427.0
629.3	{ 525.7	418
625,0	{ 521.9	403 (Spuren)
	{ 520.4	

Ausser den meisten der bereits aufgeführten Streifen zeigte noch die Endfraction die Maxima:

$\lambda =$
600.1 (zweifelhaft)
462.7
450.0

Die durch Klammern verbundenen Maxima liegen zusammen in Bezirken sehr starker Absorption, in welchen die einzelnen Maxima nur bei allmählicher Verdünnung der Lösung nach einander hervortreten und in dieser Weise durch eine Reihe besonderer Versuche bestimmt wurden. Die Zahlen in fetter Schrift bedeuten die besonders intensiven Maxima.

Der Zwischenraum zwischen den Streifen 729.7 und 698 und ebenso der Raum vom Maximum 671 bis etwa $\lambda = 650$ bilden bei Fraction X bis XXIII, ersterer Zwischenraum auch bei der Endfraction Regionen gleichmässiger, ziemlich schwacher Absorption.

*) in den Spectren einer 10 cm dicken Schicht der Normallösungen der letzten Fractionen bei Zirkonlicht gemessen, sonst nicht bemerkt.

Ueber die Beschaffenheit und Lage der obigen Streifen ist noch folgendes zu erwähnen:

Der Streifen 794.8 ist vielleicht identisch mit dem von Crookes¹⁾ angeführten Holmiumstreifen $\lambda = 803.2$. Die Gruppe der 4 Maxima 698; 687.5; 677.5 und 671 wird von Crookes²⁾ gemeinsam als schwacher Didymstreifen 693.3 — 672,7 aufgeführt, während Krüss und Nilson³⁾ nur die beiden Linien 690.5 (wohl identisch mit obigem Maximum 687.5) für Di_x und 679.4 (= obigem 677.5) für Di_β erwähnen. Die nächste Gruppe in Roth zwischen λ 640 und 620 besteht aus 4 äusserst feinen und charakteristischen Linien obiger Wellenlängen, die mit besonderer Schärfe bei Fraction XX bis XXII hervortraten. Beim Verdünnen der Lösung verschwindet zuerst 636.6 und die anderen 3 Linien verschwimmen allmählich zu einem Streifen, dessen Mitte Krüss und Nilson wahrscheinlich als eine schwache Didymlinie bei 626.1 beobachtet haben. Der schwache Streifen 596.7 des Praseodidym, den ich ebenfalls nirgends erwähnt gefunden habe, besitzt ein ausgesprochenes Maximum dieser Wellenlänge, nicht aber der nächste 590.0, dessen weniger brechbare Rand scharf begrenzt, dessen anderer dagegen etwas verwaschen erscheint. Dieser Streifen, den auch Krüss und Nilson als dem Didym zugehörig mit 591.5 aufführen, bildete bei Fraction II bis X einen Raum vollkommen gleichmässiger, ziemlich starker Absorption, der im Mittel aus den 9 Messungen der Grenzen von 593.2 bis 586.7 reichte. Obwohl sich bei den folgenden Fractionen die Absorption in der benachbarten Streifengruppe ebenfalls mit scharfer Grenze nach Roth zu und gleichmässiger Intensität noch etwas über jenen Raum hinaus erstreckte, so kann man doch aus dem Zurückweichen der letzteren Grenze beim Verdünnen der Lösung mit ziemlicher Sicherheit folgen, dass derjenige Körper, welcher in den ersten Fractionen die Absorption $\lambda = 593.2$ bis 586.7 veranlasste, in den letzten Fractionen bis einschliesslich Fraction XXIII gar nicht oder nur in so geringer Menge enthalten war, dass seine Gegenwart sich nicht mehr durch Absorption bemerklich machte.

Von den 7 Maximis 586.5 bis 571.5 erwähnen Krüss und Nilson nur die beiden stärksten 579.2 und 575.4 als Di_γ -Linien, für welche hier 578.3 resp. 574.5⁴⁾ gefunden wurde. Von den 6 Linien im Grün sind bei jenen Autoren 520.4 und 508.8 nicht angeführt.

¹⁾ Journ. chem. soc. 318, 255. (1889).

²⁾ Phil. Transact. 176, 691 (1885).

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ die beiden oben angeführten Maxima 575.6 und 573.6 erscheinen nämlich nur bei ganz bestimmter Concentration getrennt, sonst als einfaches Maximum bei 574.5.

In Bezug auf die Streifen 475.0 und 427.0 kann nicht der geringste Zweifel bestehen, dass diese identisch sind mit den Streifen 475.0 und 427.5 von Lecoq de Boisbaudran's Dysprosium¹⁾, eines Bestandtheils des Holmiums (= Sorets Erde X), von welchen Streifen Krüss und Nilson ersteren dem Element X_2 und letzteren dem Element X_7 zuschreiben. Wir sehen also, falls nicht auch hier eine Coincidenz von Streifen verschiedener Körper vorliegt, dass die diese Streifen gebende Substanz als Ammoniumdoppelnitrat zusammen mit den Componenten des Didyms in isomorpher Mischung zu krystallisiren vermag. Auch in der völligen Unlöslichkeit ihres Kaliumdoppelsulfats in gesättigter Kaliumsulfatlösung gleicht dieselbe durchaus mehreren der Didymcomponenten.

Auch der Streifen 460.4 besitzt kein eigentliches Maximum, sondern bildet einen Raum gleichmässiger, ziemlich schwacher Absorption mit beiderseits stark diffusen Grenzen. Obwohl der Streifen hierin dem in dieser Gegend befindlichen Samariumstreifen gleicht, so scheint derselbe doch entweder dem X_2 oder einem noch unbekanntem Elemente zuzukommen, denn die Grenzen des dunkelsten Theiles waren bei:

Fraction XVII	462.4—457.8
› XVIII	462.9—458.4
› XIX	462.7—458.2
› XX	462.6—458.7
› XXII	462.5—458.8
› XXIII	462.0—458.8
im Mittel also	462.5—458.4,

während nach Crookes²⁾ der betreffende Sm-Streifen von 465.7 bis 461.8 (Mitte bei 463.8), nach V. Bettendorff³⁾ von 469.0 bis 461.9 (Mitte bei 465.4) reicht. Krüss und Nilson fanden 463.2.

Dagegen war der in der Endfraction beobachtete Streifen 462.7, der von 464.6 bis 460.7 reichte, jedenfalls wohl identisch mit diesem Sm-Streifen.

Der Streifen 433.0 ist als der von Krüss und Nilson für Di_x mit 434.0 angeführte zu betrachten, während der in der Endfraction sehr schwach auftretende Streifen 450 demjenigen des Elements X_2 dieser Autoren mit 452.6 zu entsprechen scheint. Endlich gehören die wegen ihrer Schwäche nur annähernd bestimmten Streifen 418 und 403 ohne Zweifel Elementen der Samarium-Gruppe an.

¹⁾ vergl. die citirte Abhandlung von Krüss und Nilson.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 318, 255 (1889).

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 263, 164.

Abgrenzung der Spectralbezirke, in welchen die Absorption quantitativ bestimmt werden sollte.

Wenn man aus einem durch einen möglichst schmalen Spalt entworfenen reinen Spectrum durch den Ocularschieber einen bestimmten Bezirk herausschneidet, so sind die Wellenlängen der in diesen fallenden Farben einfach zwischen denjenigen enthalten, welche der Lage der beiden Schneiden des Ocularschiebers entsprechen; wird der Eintrittsspalt aber, wie es die Vierordt'sche Methode verlangt, auf 0.1 bis 0.4 mm erweitert, so entsteht in dem abgegrenzten Bezirk eine Farbenmischung, die ausser obigen Wellenlängen noch einen Theil der zu beiden Seiten ausserhalb des Bezirks liegenden Wellenlängen enthält. Diese lassen sich in folgender Weise ermitteln.

Wir denken uns die Wellenlängen des reinen Spectrums in Scalentheilen oder deren Bogenwerth φ ausgedrückt, stellen die Achse des Beobachtungsfernrohres auf eine Farbe ein, welche das Prisma beliebiger Construction im Minimum der Ablenkung durchsetzt, schneiden aus dem reinen Spectrum symmetrisch zur Fernrohrachse einen schmalen Bezirk heraus, welcher von φ_1 bis φ_2 reicht, wo φ_1 der grösseren Wellenlänge entsprechen soll, und öffnen den Spalt (mit symmetrischer Bewegung der Schneiden) bis zur Weite 2ε .

Dann wird in dem Bezirk eine Farbenmischung entstehen, deren Wellenlängen von $\varphi_1 + \Delta\varphi$ bis $\varphi_2 - \Delta\varphi$ gehen. Wie nun eine nicht schwierige Entwicklung lehrt, deren Wiedergabe hier zu weit führen würde, lässt sich jene Correction $\Delta\varphi$ entweder berechnen aus $\operatorname{tg} \Delta\varphi = \frac{\varepsilon}{d}$ oder auch einfach $\Delta\varphi = \frac{\varepsilon}{d}$, wenn d die Entfernung des Spaltes von der Collimatorlinse bedeutet, oder aber direct messen, indem man den Spalt mit monochromatischem Licht der obigen Farbe beleuchtet, auf welche das Fernrohr eingestellt war. Die an der Scala gemessene Breite der Spectrallinie ist dann $= 2 \Delta\varphi$.

Mit gewisser Annäherung wird diese Berechnungs- oder experimentelle Bestimmungsweise aber auch dann noch giltig sein, wenn man das Fernrohr auf eine beliebige andere Stelle des Spectrums einstellt oder den Spalt mit einer anderen monochromatischen Lichtart beleuchtet, die nicht zu weit von jener Minimumfarbe abliegt.

Für die bei dieser Untersuchung benutzten Weiten des oberen Spaltes wurde die Breite der Thalliumlinie, für einige Weiten auch die der Lithiumlinie gemessen. Obwohl die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung ziemlich bedeutende waren, so konnten wegen der Kleinheit der anzubringenden Correction unbedenklich die Mittelwerthe zwischen beiden genommen werden.

Die in den hauptsächlichsten Bezirken bestimmten Extinctions-Coëfficienten der Normalösungen für eine 10 mm dicke Schicht sind

in der Tabelle auf folgender Seite zusammengestellt. Dieselben sind, wie gesagt, nur als ganz grobe Annäherungswerthe zu betrachten und zum Theil schon in der ersten Decimale nicht mehr sicher.

Um aus den Zahlen dieser Tabelle eine Vorstellung von der ungeheuren Grösse der Absorption der Didymlösungen für manche Lichtarten zu gewinnen, wolle man sich erinnern, dass ein Extinctionscoëfficient = 5 eine Schwächung des eintretenden Lichtes auf 1 Hunderttausendstel seiner ursprünglichen Intensität bedeutet; da aber die gefundenen Werthe immer nur die mittlere Lichtintensität in den untersuchten Spectralbezirken ausdrücken, welche ausserdem in vielen Fällen noch Antheile der benachbarten wenig geschwächten Lichtarten enthielten, so folgt daraus, dass die Absorption in den eigentlichen Maximas jedenfalls noch sehr viel grösser sein muss.

Sollen aus den Extinctionscoëfficienten auf die Zusammengehörigkeit der einzelnen Streifen und den Gehalt der Lösungen an den verschiedenen Componenten Schlüsse gezogen werden, so ist der soeben erwähnte Umstand dabei nicht ausser Acht zu lassen, dass man nämlich — was für eine Art von Spectrophotometer man auch immer zur Untersuchung anwenden möge — nur im Stande sein wird, die mittlere Intensität des durch die Lösung gegangenen Lichtes für einen bestimmten möglichst schmal gewählten Spectralbezirk, nicht aber die Intensität einzelner, durch ganz bestimmte Wellenlängen charakterisirter Lichtarten zu ermitteln.

Wenn das Absorptionsgesetz wirklich für die Lösungen der seltenen Erden giltig ist, woran aber wegen der Grösse und sprungweisen Aenderung der Absorption wohl einige Zweifel berechtigt erscheinen¹⁾, so kann sich diese Gültigkeit doch nur auf jene elementaren Lichtarten erstrecken, und die Bestimmung der Extinctionscoëfficienten aus Messungen der mittleren Lichtstärke wird nur dann sichere Anhaltspunkte bieten, wenn sich in dem betreffenden Bezirk die Lichtstärke mit der Wellenlänge nur wenig oder gar nicht ändert. Aendert sich dieselbe aber bei einer Lösung von bekanntem Gehalt = 1 an absorbirender Substanz nach irgend einem Gesetz $J = f(\lambda)$, wo J in Bruchtheilen der = 1 gesetzten Intensität des in die Lösung eintretenden Lichtes ausgedrückt sein möge²⁾, und bestimmt man für

¹⁾ Man könnte sich z. B. denken, dass wenn gewöhnlich zusammengesetztes Licht auf ein Molekül der absorbirenden Substanz trifft, die Amplituden gewisser Lichtvibrationen nicht nur, wie es das Absorptionsgesetz will, eine Verminderung, sondern eine vollständige Vernichtung erfahren, bei Einwirkung eines zweiten Moleküls ebenso die Amplituden der den ersteren zunächst benachbarten Vibrationen u. s. w.; auf welche Weise die ja thatsächlich stattfindende Verbreiterung der Absorptionsstreifen bei Vergrösserung der durchstrahlten Schicht zu Stande kommen würde.

²⁾ Letztere Intensität für den nur schmal gedachten Bezirk als constant vorausgesetzt.

Extinctionscoefficienten der Normallösungen in 10mm dicker Schicht.

Spectralbezirke		Fractionennummern.																					
No	abgegrenzt, $\lambda =$	correctirt, $\lambda =$	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIV	XVI	XVIII	XX	XXI	XXII	XXIII	Endfr	
			1	750.1—732.4	760.6—723.8	—	—	—	—	—	—	0.13	0.27	0.61	1.03	1.26	1.56	1.57	1.68	1.90	1.66	1.72	1.85
2	597.4—591.0	*599.0—589.5	{	0.32	0.46	0.59	0.65	0.66	0.70	0.71	0.71	0.54	0.44	0.30	0.20	0.10	0.20	0.19	0.06	0.11	0.18	0.13	—
3	591.6—586.1	*593.1—584.5	—	—	—	—	—	0.98	0.99	1.01	0.98	0.83	0.79	0.65	0.53	0.47	0.50	0.53	0.38	0.45	0.50	0.43	0.11
4	578.5—573.3	580.3—571.5	—	—	—	—	—	—	—	0.18	0.31	0.94	1.81	2.49	2.94	3.46	3.61	3.73	3.53	4.12	3.90	3.79	1.15
5	523.0—520.0	524.2—518.8	—	—	—	—	—	—	—	0.06	0.19	0.41	0.76	1.06	1.45	1.66	1.71	1.71	2.04	2.05	1.86	1.79	0.45
6	512.0—507.6	513.1—506.6	—	—	—	—	—	—	—	—	0.12	0.20	0.32	0.49	0.69	0.79	0.87	0.87	0.83	0.83	0.83	0.78	0.20
7	482.4—480.1	483.4—479.1	0.72	1.08	1.47	1.33	1.57	1.27	1.44	1.43	0.97	0.79	0.54	0.36	0.15	0.12	0.15	0.06	—	—	—	—	0.08
8	476.0—473.4	476.9—472.5	0.17	0.23	0.25	0.24	0.27	0.27	0.29	0.31	0.27	0.27	0.26	0.27	0.25	0.26	0.33	0.24	0.24	0.25	0.26	0.26	0.13
9	469.1—466.6	469.9—465.8	0.93	1.68	1.94	1.92	2.00	1.94	2.02	1.93	1.52	1.16	0.84	0.61	0.31	—	0.28	0.24	0.24	0.24	0.26	0.19	0.11
10	465.3—462.6	466.9—461.0	0.49	0.92	0.96	1.06	1.03	1.02	1.50	1.02	0.84	0.69	0.51	0.39	—	—	—	—	—	—	—	—	0.12
11	462.8—460.2	463.6—459.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.24	0.24	0.27	0.23	0.21	0.25	0.17	0.10
12	444.8—442.0	446.2—440.6	2.64	4.18	5.01	5.30	5.50	5.44	5.30	5.12	3.78	3.10	1.79	1.08	0.34	0.09	0.08	—	—	—	—	—	0.03

1) Bezirk 2 wurde von Fraction I—IX zwischen $\lambda = 599.4$ und 589.0 (corr.), von Fraction X bis zur Endfraction zwischen 598.5 und 589.9 gewählt; ebenso Bezirk 3 von Fraction I—XIV zwischen $\lambda = 593.6$ und 584.1 (corr.), von Fraction XVI bis zur Endfraction dagegen zwischen $\lambda = 592.7$ und 585.0 . Hierfür sind oben die Mittelwerthe der beiderseitigen Grenzen gesetzt.

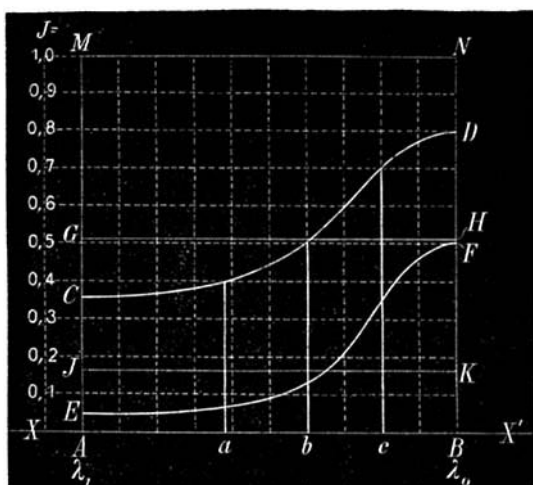
den Spectralbezirk, der von λ_0 bis λ_1 reicht, die mittlere Intensität, so wird diese ausgedrückt durch

$$J_M = \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_1} f(\lambda) d\lambda}{\lambda_1 - \lambda_0}.$$

Wird dann eine Lösung von n facher Concentration in gleich dicker Schicht untersucht (wo n eine beliebige ganze oder gebrochene Zahl sein kann), so soll nach dem Absorptionsgesetz für jeden Werth von λ die Intensität J übergehen in J^n ; also verläuft jetzt die Intensitätscurve nach dem Gesetz $J' = [f(\lambda)]^n$ und die durch den Versuch bestimmbare mittlere Intensität ist

$$J'_M = \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_1} [f(\lambda)]^n d\lambda}{\lambda_1 - \lambda_0}.$$

Liessen sich für Licht einer ganz bestimmten Wellenlänge die Intensitäten i und i' bei beiden Lösungen ermitteln, so würde man die Verhältnisszahl n finden aus $n = \frac{\log i'}{\log i} = \frac{e'}{e}$, wenn e und e' die zu i und i' gehörigen Extinctionscoëfficienten sind. Letzterer Ausdruck ist aber nicht identisch mit $\frac{\log J'_M}{\log J_M}$, auf den man zur Berechnung von n angewiesen ist, sondern kommt demselben je nach den Verhältnissen nur mit geringerer oder grösserer Annäherung nahe. Dies lässt sich durch folgende constructive Ausführung obiger Integrationen leicht veranschaulichen.



Es seien in nebenstehender Figur die Zahlen der Wellenlängen eines reinen Spectrums in irgend einem Maassstabe auf der Linie XX' als Abscissenaxe aufgetragen, so dass die Wellenlänge λ_1 bei A , die Wellenlänge λ_0 bei B liegt. Parallel zu XX' ziehen wir im Abstände = 1 von dieser Linie die Gerade MN . Genannter Abstand $AM = 1$ möge die Intensität des in obige Lösung eintretenden Lichtes repräsentiren. Für die Lösung vom Gehalt = 1

Es seien in nebenstehender Figur die Zahlen der Wellenlängen eines reinen Spectrums in irgend einem Maassstabe auf der Linie XX' als Abscissenaxe aufgetragen, so dass die Wellenlänge λ_1 bei A , die Wellenlänge λ_0 bei B liegt. Parallel zu XX' ziehen wir im Abstände = 1 von dieser Linie die Gerade MN . Genannter Abstand $AM = 1$ möge die Intensität des in obige Lösung eintretenden Lichtes repräsentiren. Für die Lösung vom Gehalt = 1

habe das Licht der Wellenlänge λ_1 nach Durchstrahlung der angewandten Schicht die Intensität $AC = 0.35$, das Licht der Wellenlänge λ , die Intensität $BD = 0.8$ und die Intensitätscurve werde etwa durch die Linie CD dargestellt. Dann findet man die Intensitätscurve für die Lösung von n fachem Gehalt, indem man in einer Anzahl von Punkten a, b, c auf XX' Ordinaten errichtet, die durch deren Längen ausgedrückten Intensitätszahlen zur n ten Potenz erhebt, die so gefundenen Längen auf den betreffenden Ordinaten abträgt und die erhaltenen Punkte durch eine Curve verbindet. Sei beispielsweise $n = 3$ und wir wählen die Ordinaten so, dass ihre Längen 0.4; 0.5 und 0.7 sind, so ist abzutragen: von A aus $(0.35)^3 = 0.043$; von a : $(0.4)^3 = 0.064$; von b : $(0.5)^3 = 0.125$; von c : $(0.7)^3 = 0.343$ und von B : $(0.8)^3 = 0.512$. Die so construirte Curve sei mit EF bezeichnet. Die mittlere Intensität AG für erstere Lösung wird dann gefunden, indem man in solcher Höhe über XX' eine zu dieser parallele Linie zieht, dass das durch dieselbe gebildete Rechteck $AGHB$ gleichen Flächeninhalt mit der Fläche $ACDB$ hat, und ebenso für die zweite Lösung durch Construction des Rechtecks $AJKB$, welches gleichen Flächeninhalt mit der Fläche $AEFB$ hat, was beides durch Zerlegung der durch die Curven begrenzten Flächen in schmale Flächenstreifen und Ausmessung der letzteren, oder auf anderem Wege geschehen kann.

Durch Ausführung der hier angedeuteten Construction in grösserem Maassstabe auf Millimeterpapier wurde für unser Beispiel mit hinreichender Genauigkeit gefunden:

$$AG = J_M = 0.5105 \text{ und } AJ = J_M = 0.1673.$$

Daraus würde sich der relative Gehalt der zweiten Lösung ergeben zu $\frac{\log 0.1673}{\log 0.5105} = 2.66$ statt 3.

Wenn man also durch Vergleichung einer Lösung, die beispielsweise 30 pCt. an absorbirender Substanz enthält, mit einer anderen von 3-fachem Gehalt an der gleichen Substanz die Concentration der zweiten Lösung ermitteln wollte, so würde man auf diesem Wege 79.8 pCt. statt 90 pCt. finden.

Wenn nun auch bei grosser Dispersion und intensiver Beleuchtung des Spectro-Photometers die zu prüfenden Spectralbezirke schmal genug gewählt werden können, damit so grosse Intensitätsunterschiede wie die in obigem Beispiel angenommenen nicht vorkommen, so lässt sich doch ein Urtheil über die Grösse dieses in der Untersuchungsmethode selbst liegenden Fehlers nur schwer gewinnen, so lange die Natur der obigen Functionen $f(\lambda)$ unbekannt ist.

Aus diesen Gründen würde eine genaue Discussion der Tabelle der Extinctionscoefficienten ziemlich nutzlos sein, besonders da die Zahlen selbst sehr unsichere sind, doch kann man daraus, so wie aus

der allgemeinen Beschaffenheit der Spectra, wenn man vorläufig die Krüss-Nilson'sche Theorie als richtig betrachtet, mit einiger Wahrscheinlichkeit das Nachstehende folgern.

1. Von den Bestandtheilen des Praseodidymy gibt ein als Element zu betrachtendes Metall nur einen Absorptionstreifen, dessen Maximum bei $\lambda = 468.9$ liegt.

Dieses Element wollen wir nach jenen Autoren mit Di_7 bezeichnen. Dasselbe war in allen Fractionen enthalten.

2. Die übrigen Bestandtheile des Praseodidymy bilden zwei Gruppen, welche durch den Krystallisationsprocess der Ammoniumdoppelnitrate eine Trennung zu erfahren scheinen. Die eine, welche wir mit Pr_α bezeichnen wollen, giebt die Streifen $\lambda = 596.7$ und 590.0 , die andere mit Pr_β zu bezeichnende die Streifen $\lambda = 481.1$ und 443.9 . Pr_α war sicher enthalten in den Fractionen I bis IX, Pr_β in allen Fractionen.

3. Die übrigen in Fraction VII bis XXIII vorhandenen Absorption zeigenden Erdmetalle erleiden durch den Krystallisationsprocess keine merkliche Trennung von einander. Die ganze Gruppe dieser Metalle, welche die Absorption auf der weniger brechbaren Seite des Spectrums bis $\lambda = 500$ und den Streifen $\lambda = 427.0$ veranlassen, wollen wir der Kürze halber mit Auer von Welsbach's Bezeichnung Nd belegen, während die 1 oder 2 Elemente, welche die Streifen 475.0 und 460.4 geben, unter dem Zeichen X_c zusammengefasst werden sollen.

4. Die Endfraction enthielt ausser sämmtlichen vorstehenden Substanzen eine nicht bedeutende Menge von Componenten des Samariums und anderen Absorption zeigenden Elementen (X_t , Di_x etc.), von welchen letzteren sehr geringe Quantitäten auch in Fraction XIV bis XXIII vorhanden waren; ferner ausser Lanthan eine beträchtliche Menge anderer kein Absorptionsspectrum gebender Erdmetalle, vielleicht Scandium, da nach der Behandlung mit Kaliumsulfat nur dieses Metall der Yttriumgruppe als ein unlösliches Doppelsulfat bildend zurückgeblieben sein konnte.

Um uns eine Vorstellung zu bilden, in welchen procentischen Mengen die einzelnen Elementgruppen in den verschiedenen Fractionen enthalten waren, gehen wir von den Maximalwerthen der Extinctionscoëfficienten in den hauptsächlichsten Bezirken aus und machen folgende Annahmen, wobei sich die Procentzahlen auf 100 Theile des in jeder Fraction gelösten Oxydgemenges, R_2O_3 , beziehen sollen.

Das Oxyd von	ist enthalten in Fraction	mit in Rechnung zu ziehender Absorption in den Bezirken				
Pr_α . .	V bis VIII	in gleicher Menge von y	pCt.	3.		
Pr_β . .	IV > VI	>	>	>	z	7. u. 12.
Di_7 . .	III > VIII	>	>	>	u	9.
Nd . . .	XVI > XXII	>	>	>	v	1., 4. u. 5.
X_c . . .	XIX	> grösster	>	>	w	11.

Dann ergeben sich aus der Tabelle folgende Mittelwerthe der Extinctionscoëfficienten für diese Maximalgehalte:

Oxyd von	Maximalgehalt	Extinctionscoëfficienten in den Bezirken							
		1.	3.	4.	5.	7.	9.	11.	12.
Pr _α . . . y	pCt. . .	—	0.99	—	—	—	—	—	—
Pr _β . . . z	» . . .	—	—	—	—	1.39	—	—	5.41
Di _η . . . u	» . . .	—	—	—	—	—	1.93	—	—
Nd . . . v	» . . .	1.76	—	3.78	1.87	—	—	—	—
X _ε . . . w	» . . .	—	—	—	—	—	—	0.27	—

Der Gehalt der übrigen Fractionen an den einzelnen Componenten muss nach dem Absorptionsgesetz Bruchtheile dieser Maximalgehalte betragen, welche man findet, indem man für jeden Spectralbezirk die betreffenden Coëfficienten durch den entsprechenden maximalen Coëfficienten dividirt, und zwar sollten die so erhaltenen Quotienten für jede Fraction in denjenigen Bezirken einander gleich sein, in welchen die Absorption durch einen einheitlichen Körper oder durch eine Gruppe von Körpern veranlasst wird, die sich gegenüber dem angewandten Trennungsverfahren zusammen wie ein einheitlicher Körper verhalten. Diese Gleichheit der Quotienten tritt für die Pr_β-Gruppe in der That ziemlich deutlich hervor, wenigstens da, wo dieselben sich nicht zu sehr der Einheit oder der Null nähern. So waren für diese Substanz in den Bezirken 7. und 12. folgende Coëfficienten bestimmt worden:

bei Fraction	a		b	
	in Bez. 7	in Bez. 12	$\frac{a}{1.39}$	$\frac{b}{5.41}$
I	0.72	2.64	0.52	0.49
II	1.08	4.18	0.78	0.77
IX	0.97	3.78	0.70	0.70
X	0.79	3.10	0.57	0.57
XI	0.54	1.79	0.39	0.33
XII	0.36	1.08	0.26	0.20

für die Nd-Gruppe ist dagegen die Uebereinstimmung in den Bezirken 1., 4. und 5. eine sehr mangelhafte, so dass bei jeder Fraction die Mittelwerthe aus den 3 Quotienten nur einen ungefähren Schluss auf deren Nd-Gehalt gestatten. Trotz dem gelangt man mit Hülfe dieser Quotienten zur Aufstellung von 5 Gleichungen, aus denen sich für obige 5 unbekannte Grössen Werthe ergeben, die vollkommen im Bereich der Möglichkeit liegen.

Es musste nämlich sein, die Zusammensetzung der Oxyde von:

1. Fraction V und VI: $y + z + u = 100$.
2. » IX: $0.84 y + 0.70 z + 0.78 u + 0.27 v = 100$.
3. » X: $0.80 y + 0.57 z + 0.59 u + 0.49 v = 100$.
4. » XI: $0.66 y + 0.36 z + 0.43 u + 0.65 v = 100 - x$,
wo x den Gehalt an X_ε bedeutet.
5. » XIV: $0.00 y + 0.08 z + 0.16 u + 0.90 v = 100 - 0.89 w$.

Diese Gleichungen, welche sich nicht auf gewöhnliche Art behandeln lassen, da die mit den Unbekannten verbundenen Coëfficienten nur Näherungswerthe darstellen, liefern durch ein umständliches Probirverfahren folgende Werthe, durch welche alle 5 Gleichungen etwa mit gleicher Annäherung erfüllt werden:

$$y = 8, z = 48, u = 44, v = 85, w = 14, x = 3.$$

Daraus ergibt sich nach Anbringung einiger Correcturen ungefähr folgende procentische Zusammensetzung der Oxyde, wobei nur die mit einem * bezeichneten Grössen ganz willkürlich angenommen sind.

100 Thl. Oxyd von Fraction	bestehen aus den Oxyden R_2O_3 von:								
	La	Pr $_{\alpha}$	Pr $_{\beta}$	Di $_{7}$	Nd	X $_e$	Sm, X $_e$ Di $_z$, etc.	Sc?	
I . . .	53	3	24	20	—	—	—	—	
II . . .	21	4	37	38	—	—	—	—	
III . . .	1	7	48	44	—	—	—	—	
IV . . .	*Spur	8	48	44	—	—	—	—	
V . . .	—	8	48	44	—	—	—	—	
VI . . .	—	8	48	44	*Spur	—	—	—	
VII . . .	—	8	47	44	*1	—	—	—	
VIII . . .	—	7	45	41	7	—	—	—	
IX . . .	—	7	36	34	23	—	—	—	
X . . .	—	6	27	26	40	*1	—	—	
XI . . .	—	5	18	19	55	3	—	—	
XII . . .	—	*2	10	13	68	7	—	—	
XIV . . .	—	*Spur	4	7	76	13	*Spur	—	
XVI . . .	—	*Spur	2	4	83	11	*Spur	—	
XVIII . . .	—	—	1	4	85	10	*Spur	—	
XX bis XXII . . .	—	—	1	4	84	10	*1	—	
XXIII . . .	—	—	1	4	85	9	*1	—	
Endfraction . . .	*20 ¹⁾	1	2	2	25	4	*13	33.	

Wenn vorstehende Zahlen einigermaassen der Wahrheit nahe kommen, so mussten zunächst die beiden Streifen der Pr $_{\beta}$ -Gruppe in den Bezirken 7 und 12 etwa die gleiche Beschaffenheit haben bei Fraction I und X, ebenso der Streifen des Di $_{7}$ in Bezirk 9 bei Fraction I und IX, endlich die Streifen der Nd-Gruppe in den Bezirken 1, 4 und 5 etwa die nämliche Beschaffenheit in Fraction IX und der Endfraction, was, wie man aus der Spectraltafel erkennen wird, auch annähernd der Fall war; ferner mussten die Absorptionsstreifen einer bestimmten Fraction in 1 mm dicker Schicht etwa die gleiche Intensität, die gleiche Breite und dasselbe Ansehen haben, wie bei einer

¹⁾ Diese Zahl beruht auf einer sehr reichlichen Schätzung des in der Endfraction zurückgebliebenen Lanthanoxyds.

11 mm dicken Schicht derjenigen Fraction, in welcher der Gehalt an der fraglichen Substanz den 11. Theil des Procentgehaltes der obigen Fraction betrug. Für die Nd-Gruppe war dies auch vollkommen zutreffend: Die 3 Hauptstreifen bei Fraction XXII und XXIII in 1 mm dicker Schicht hatten fast ganz die gleiche Beschaffenheit wie bei Fraction VIII in 11 mm dicker Schicht, auch die Maxime traten in beiden Fällen ganz in gleicher Weise hervor. Für die beiden Streifen der Pr_β-Gruppe war diese Gleichheit bei der 1 mm dicken Schicht von Fraction I und der 11 mm dicken Schicht von Fraction XVI oder XVIII ebenfalls nahezu vorhanden, weniger vollständig jedoch bei Vergleichung von Fraction III bis VI mit Fraction XIV. Nur der Streifen des Di₇ in Bezirk 9 zeigte ein durchaus abweichendes Verhalten, welches auf keine Weise mit dem berechneten Procentgehalt der Lösungen in Einklang zu bringen war.

Bei den Fractionen III bis VIII, die nach der Rechnung nahezu den gleichen Gehalt von etwa 44 pCt. an Di₇ haben mussten, bildete nämlich der Streifen der 1 mm dicken Schicht einen Raum ziemlich schwacher Absorption, der etwa die doppelte Breite und die doppelte Lichtintensität besass, wie bei der 11 mm dicken Schicht der Fractionen XVI und XVIII, deren Procentgehalt doch nicht sehr verschieden sein konnte von $\frac{1}{11}$ desjenigen der obigen Fractionen.

Um über diesen Umstand nähere Aufklärung zu erhalten, wurden daher die folgenden Versuche angestellt.

Vor dem mit einfachem Platinspalt und Rutherford'schem Prisma versehenen Spectroskop wurde ein Objecttisch aufgestellt, auf welchem dicht vor dem Spalt ein die untere Hälfte des letzteren verdeckendes Vergleichsprisma und seitlich daneben ein zweites total reflectirendes Beleuchtungsprisma montirt waren. Zwischen beiden Prismen konnte ein kleines mit 2 planparallelen Glaswänden versehenes Absorptionsgefäss von 10 mm lichter Weite aufgestellt werden und axial zum Collimatorrohr vor das Vergleichsprisma entweder ein gleiches kleines Gefäss oder ein 100 mm i. L. langes Absorptionsrohr, so dass das Licht eines Linnemann'schen Gebläses mit dem von v. Bettendorff¹⁾ angegebenen Zirkonstäbchen gleichzeitig durch die beiden aufgestellten Flüssigkeitsbehälter in das Spectroskop gelangte²⁾.

Von den beiden über einander liegenden Spectren war das durch die untere Spalthelfte entworfene naturgemäss bedeutend lichtschwächer, als das andere (nach einer Reihe von Bestimmungen mit dem Vierordt'schen Doppelspalt war das Intensitätsverhältniss vom hellroth bis Indigo im Mittel = 0.55 : 1), um daher beide Spectra annähernd

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 256, 168.

²⁾ Die Vorrichtung war von Schmidt & Haensch in Berlin in bekannter Sauberkeit ausgeführt.

von gleicher Helligkeit zu haben, wurde ein für alle Mal hinter das axial aufgestellte Gefäß ein Rauchglas, und da dieses nicht ganz genügte, vor ersteres noch eine Spiegelglasplatte gestellt.

Mit diesem Hilfsapparat wurde zunächst die Frage einer nochmaligen Prüfung unterzogen, ob die Aenderung der Concentration einer Lösung bei gleichzeitiger proportionaler Aenderung der Dicke der durchstrahlten Schicht im entgegengesetzten Sinne von irgend welchem Einflusse sei auf die Beschaffenheit der Absorptionsstreifen, obwohl bereits Crookes¹⁾ bei einer Reihe besonders zu diesem Zweck angestellter Versuche keinen merklichen Einfluss einer solchen Aenderung aufzufinden vermochte. Dazu wurden einerseits die Spectra einer 1 cm dicken Schicht der Normallösung von Fraction V und der zehnfach verdünnten gleichen Lösung in 10 cm dicker Schicht, und andererseits die Spectra der ebenso vorgerichteten Lösungen von Fraction XXIII mit einander verglichen. In beiden Fällen war in den über einander gelagerten Spectren nur an zwei Stellen ein geringer Unterschied zu bemerken, deren eine merkwürdiger Weise gerade die nächste Umgebung der Natriumlinien ist. Die verdünnten Lösungen zeigten nämlich hier eine etwas schwächere Absorption, als die concentrirten, wodurch bei ersteren der Pr_{α} -Streifen $\lambda = 590.0$ etwas verschmälert und die beiden Maxima der *Nd*-Gruppe $\lambda = 586.5$ und 583.2 weniger intensiv erschienen. Die andere Abweichung betraf die entgegengesetzte Grenze der letzteren Streifengruppe: bei der verdünnten Lösung von Fraction XXIII erstreckte sich die Absorption mit steilerem Abfall um etwa $0.5 \mu\mu$ weniger weit nach violett zu, als bei der concentrirten. Ob aber diese Differenzen in der That der Verdünnung zuzuschreiben sind und nicht vielmehr durch Temperatur- oder andere Einflüsse bedingt wurden, bliebe noch festzustellen. Im Uebrigen fielen in den verglichenen Spectren durchweg Linie für Linie haarscharf zusammen und die Stärke aller Streifen war absolut die gleiche.

Wir wollen deshalb zur bequemeren Ausdrucksweise das Product aus Concentration in die Schichtdicke als optische Concentration eines Körpers (gleich viel welchen Aggregatzustandes) bezeichnen und im Anschluss an das C. G. S. System von demjenigen Körper sagen, er habe die optische Concentration $c_o = 1$, welcher in 1 cm 1 g absorbirender Substanz enthält und in 1 cm dicker Schicht zur Untersuchung gelangt. Als absorbirende Substanzen betrachten wir hier die als Nitrate in Wasser gelösten Oxyde R_2O_3 der Erdmetalle; demnach bezieht sich die obige Tabelle der Extinctionscoefficienten auf Lösungen der optischen Concentration $c_o = 0.1$ und die Spectratabel auf solche von $c_o = 0.11$.

1) Journ. chem. soc. 318, 255.

Es wurden nun die Lösungen von Fractionen XXII und XXIII als nahe gleich zusammengesetzt mit einander zu einer Fraction vereinigt, welche von jetzt ab als Fraction XXII bezeichnet werden soll, aus der Mischung eine Normallösung hergestellt, ein abgemessener Theil der letzteren in ganz gelinder Wärme concentrirt und auf das halbe frühere Volum verdünnt. Durch Verdünnung dieser Doppelt-Normallösung, so wie der übrigen Normallösungen im Messcylinder wurden dann die Lösungen der gewünschten Concentration erhalten und mit diesen die unten angegebenen Vergleichen vorgenommen, deren Resultate auf Tafel II und III — siehe Tafel II und III auf Seite 592 und 593 — in üblicher Weise durch Intensitäts- oder richtiger Extinctionscurven nach Schätzung der Dunkelheit an den betreffenden Stellen der Spectra dargestellt sind. Hierbei mag eine Ordinatenhöhe von 5 mm etwa einem Extinctionscoefficienten = 1 entsprechen.

Ueber die Beurtheilung der Stärke der Absorptionsstreifen sei es erlaubt, an dieser Stelle einige Worte einzuschalten. Bei solchen Streifen, welche einen breiteren Raum von annähernd constanter Lichtintensität enthalten, sind die Extinctionscoefficienten ohne Zweifel für jene Beurtheilung maassgebend, und zwar kann auf Grundlage des Fechner'schen Gesetzes für ein mittleres Auge, das Helligkeitsunterschiede von $\frac{1}{20}$ wahrzunehmen vermag, also einen Absorptionsstreifen eben noch als solchen erkennen wird, wenn seine Lichtintensität 0.98 von derjenigen der nächsten Umgebung beträgt, entsprechend den gebräuchlichen Bezeichnungen folgende Scala der Extinctionscoefficienten aufgestellt werden, welche man für die obige Gattung von Streifen durch die Erfahrung bestätigt finden wird:

Bezeichnungen	Uebrig gebliebene Lichtstärke	Relative Reizgrösse	Extinctions- coefficient
Grenzen der Wahrnehmbarkeit	0.980	1	0.0088
sehr schwach	0.494	1.983	0.3062
ziemlich schwach	0.249	3.934	0.604
ziemlich stark	0.125	7.800	0.900
fast sehr stark	0.063	15.470	1.198
sehr stark	0.032	30.680	1.496

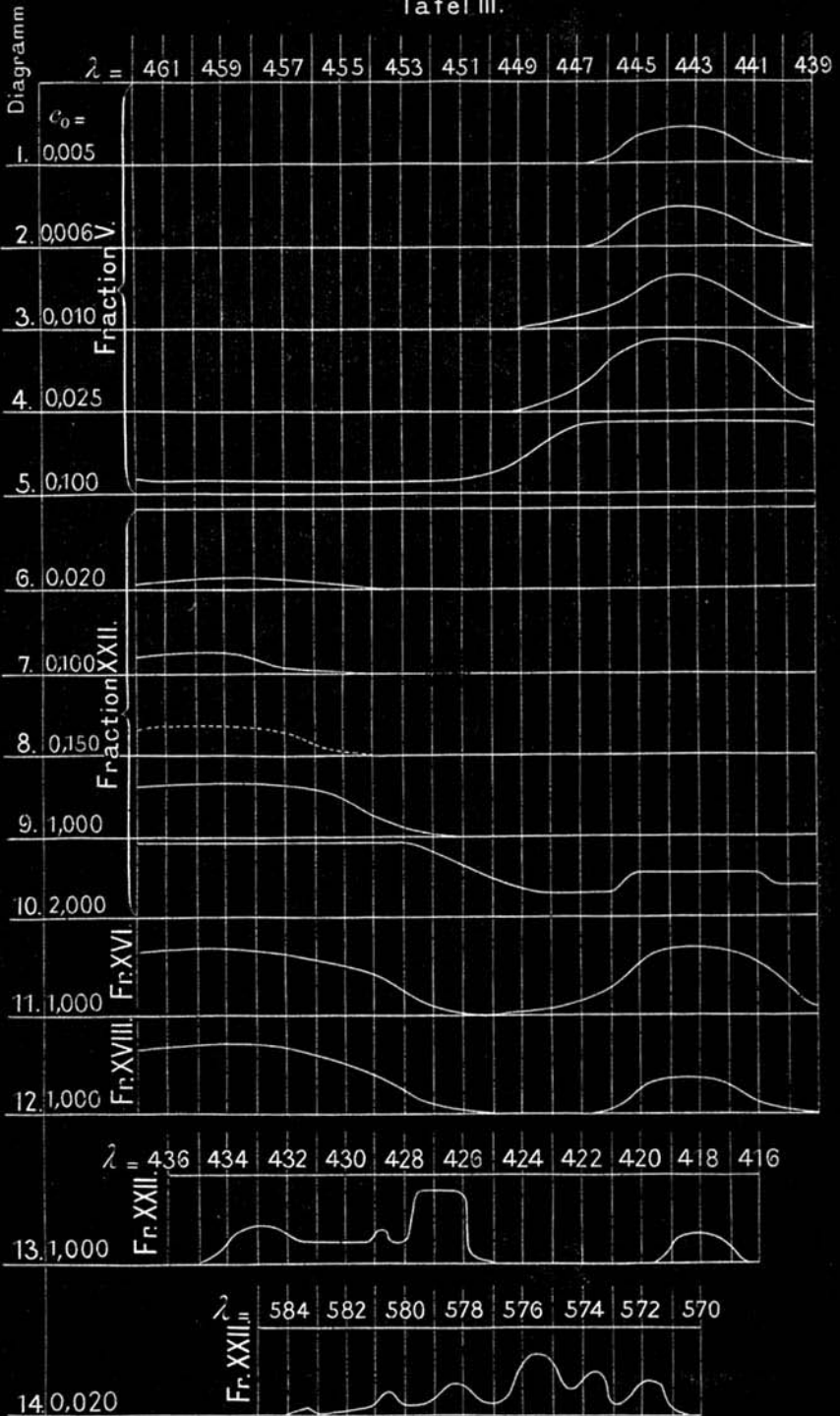
Wie man sieht, betragen die den Bezeichnungen entsprechenden Lichtstärken sehr nahe $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{16}$ und $\frac{1}{32}$ der ursprünglichen.

Für die Streifen mit einem oder mehreren stark hervortretenden Maximis erscheint es indess noch fraglich, ob das Auge deren Stärke nach den Extinctionscoefficienten an den einzelnen Stellen zu schätzen vermag. Die in den erwähnten Curven angesetzten Werthe scheinen nicht gerade dafür zu sprechen.

Tafel II.



Tafel III.



Die angestellten Vergleichen waren folgende:

Versuchs- No.	Fraction V	mit	Fraction XXII	Tafel II und III Diagramme
1.	bei $c_0 = 0.010$		bei $c_0 = 0.100$	3 und 7
2.	» » = 0.025		» » = 1.000	4 « 9
3.	» » = 0.025		» » = 0.150	4 » 8
4.	» » = 0.005		» » = 0.020	1 » 6
	Fraction V	mit	Fraction XVI	
5.	bei $c_0 = 0.025$		bei $c_0 = 1.000$	4 » 11
	Fraction V	mit	Fraction XVIII	
6.	bei $c_0 = 0.025$		bei $c_0 = 1.000$	4 » 12
7.	» » = 0.006		» » = 1.000	2 » 12.

Ausserdem sind auf Tafel II und III noch folgende Theile der Spectra von Fraction XXII dargestellt:

In Diagramm 10 der hauptsächlich in Frage kommende Theil im Blau und Violet bei einer optischen Concentration von 2,000; in Diagramm 13 die Details der früher erwähnten charakteristischen Streifengruppe im Roth so wie der Streifen im äussersten Violet bei $c_0 = 1.000$; endlich in Diagramm 14 das Aussehen der beiden starken Maxima im dunkeln Roth, so wie der Maxima im *D*-Streifen, wie sie im Spectrum einer 1 cm dicken Schicht der 5 fach verdünnten Normallösung bei Zirkonlicht erschienen. Das 7. Maximum $\lambda = 586.5$ dieses Streifens wird erst bei stärkerer Concentration sichtbar, bei welcher die übrigen Maxima nicht mehr so deutlich gesondert erscheinen.

Ein Blick auf diese Diagramme genügt, um zu erkennen, dass mehrere der früher in Bezug auf die 3 Streifen $\lambda = 481.1, 468.9$ und 443.9 gemachten Voraussetzungen falsch waren. Die Absorption in den entsprechenden Bezirken 7, 9 und 12 soll daher im Einzelnen etwas näher betrachtet werden.

1. Absorption in Bezirk 7. Aus Diagramm 9 (Tafel II) ist zu entnehmen, dass die in den letzten Fractionen früher bei Petroleumlicht und $c_0 = 0,110$ beobachtete äusserst schwache Absorption gar nicht durch einen Gehalt an der gleichen Substanz bedingt wurde, wie die starke Absorption in den ersten Fractionen, sondern wahrscheinlich durch denjenigen Körper, welchem der Streifen $\lambda = 475.0$ zukommt. In den Fractionen XVI und XVIII war dagegen sicher noch jene Substanz der $Pr\beta$ -Gruppe enthalten und wir sehen dem entsprechend aus Diagramm 11 und 12 deutlich, wie sich hier beide Absorptionen über einander lagern.

2. Absorption in Bezirk 9. Wenn die Absorption in diesem Bezirk bei allen Fractionen durch den gleichen Körper veranlasst

wurde, und die obigen Procentzahlen auch ganz falsch berechnet waren, so musste doch bei schrittweiser Verminderung der optischen Concentration von Fraction V und gleichzeitiger Vergrösserung derjenigen von Fraction XXII irgendwo ein Punkt eintreten, in welchem der Streifen bei beiden Lösungen die gleiche Stärke und die gleiche Breite hatte. Dies war aber nicht der Fall. Bei Versuch 3 (Diagramm 4 und 8) besaßen die Streifen in ihrem mittleren Theile etwa die gleiche Stärke, ebenso bei Versuch 4 (Diagramm 1 und 6); aber der Streifen von Fraction V hatte im ersteren Falle gegenüber dem Streifen von Fraction XXII mehr als die doppelte, und im letzteren sogar fast die 3fache Breite. Um diese Erscheinung zu erklären, könnte man annehmen, dass die Absorption dieser oben mit D_{17} bezeichneten Substanz durch die Anwesenheit einzelner in Fraction XXII enthaltener Körper, etwa der X_e Gruppe in so bedeutender Weise modificirt wird. Nun hat man aber bei den Lösungen der seltenen Erden bisher niemals eine solche gegenseitige Beeinflussung der Absorptionsstreifen beobachtet und auch bei dieser Untersuchung zeigte sich nirgends eine solche. Ueberdies wurde noch der folgende Versuch angestellt, bei welchem keine Spur einer derartigen Beeinflussung zu bemerken war: Zwischen die beiden Prismen des Objectisches wurden hinter einander zwei der 1 cm-Gefässchen in den Weg der Lichtstrahlen geschaltet, deren eines die Normallösung von Fraction IV und deren anderes die Normallösung von Fraction XIX enthielt; andererseits wurden je 5 ccm dieser Lösungen im Messcylinder mit einander vermischt, die Mischung auf 50 ccm verdünnt und damit das 10 cm-Rohr gefüllt. Auch hier konnte in den beiden Spectren nur an den zwei oben erwähnten Stellen ein Unterschied im gleichen Sinne, aber mit noch grösserer Deutlichkeit wahrgenommen werden; sonst erwiesen sich beide Spectra in jeder Beziehung als absolut identisch. Die einzig mögliche Erklärung ist daher die, dass die Absorption in der Umgebung des Maximums $\lambda = 468.9$ bei den ersten und letzten Fractionen durch zwei verschiedene Körper verursacht wurde. Von diesen enthielten die ersten Fractionen sicher nur den einen und die letzten entweder nur den andern, oder höchstens noch Spuren des ersteren, die mittleren Fractionen aber beide Körper. Die Diagramme 11 und 12 haben in dieser Region auch in der That dasjenige Ansehen, wie es durch Uebereinanderlagerung beider Absorptionen entsprechend dem verschiedenen Procentverhältniss beider Körper in Fraction XVI und XVIII hervorgerufen werden muss.

Die Frage, ob die Lage des Absorptionsmaximums dieser beiden Substanzen eine etwas verschiedene sei, konnte wegen der diffusen Grenzen des Streifens der Praseodidymgruppe und der dadurch ausserordentlich erschwerten genauen Fixirung jener Lage nicht sicher entschieden werden, doch scheint aus den zahlreichen Messungen so

viel hervorzugehen, dass bei letzt genanntem Streifen das Maximum um etwa $0.1-0.2 \mu\mu$ weiter nach Violet hin liegt als das Maximum des anderen. Wir wollen daher vorläufig für den Körper der Praseodidymgruppe das Maximum bei $\lambda = 468.9$ und für den in den letzten Fractionen enthaltenen bei $\lambda = 469.0$ annehmen.

3. Absorption in Bezirk 12. In den Spectren der Normallösungen der letzten Fractionen von $c_0 = 0.110$ waren bei Petroleumlicht an der Stelle dieses Streifens schwache Spuren von Absorption bemerkt worden, bei Zirkonlicht konnte aber eine solche bei Fraction XXII selbst bei $c_0 = 1.000$ nicht aufgefunden werden. Erst bei einer optischen Concentration von 2.000 trat neben der sehr bedeutenden allgemeinen Absorption bei $\lambda = 443.9$ der in Diagramm 10 (Tafel III) verzeichnete schwache Streifen auf. Es ist aber nicht ganz sicher, ob dieser Streifen wirklich durch einen Gehalt an Pr_β bedingt wurde, oder vielmehr zur Klasse jener Streifen, wie $\lambda = 479.8$ und 428.8 gehört, welche erst bei sehr starker optischer Concentration in der Nähe anderer Streifen (hier 460.4) gewissermaassen als secundäre Maxima¹⁾ zum Vorschein kommen. Jedenfalls konnte der etwaige Gehalt von Fraction XXII an Pr_β , wie aus Nachfolgendem ersichtlich wird, nur ein ganz minimaler sein.

In Fraction XVIII, $c_0 = 1.000$ (Diagramm 12, Tafel III) documentirte sich der Gehalt an Pr_β schon mit vollster Deutlichkeit, und zwar hatte der Streifen sehr nahe dieselbe Stärke und Breite wie bei Fraction V, $c_0 = 0.005$ (Diagramm 1). Dies beweist, dass, wenn der Gehalt der Normallösung von Fraction V an Pr_β 48 pCt. betrug, derjenige der Normallösung von Fraction XVIII $\frac{0.005}{1.000} \cdot 48 = 0.24$ pCt. statt des früher angenommenen Gehaltes von 1 pCt. betragen musste. Endlich hielt bei Fraction XVI, $c_0 = 1.000$ (Diagramm 11) der Streifen nach Stärke und Breite etwa die Mitte zwischen den Streifen von Fraction V in Diagramm 3 und 4, folglich musste der Gehalt der Normallösung zwischen $\frac{0.010}{1.000} \cdot 48 = 0.48$ und $\frac{0.025}{1.000} \cdot 48 = 1.2$ pCt. liegen, also etwa 0.8 pCt. statt der oben berechneten 2 pCt. betragen.

Wir müssen demnach folgern, dass es zur sicheren Identificirung eines Absorptionsstreifens nicht in allen Fällen genügt, mit den in unseren Laboratorien gebräuchlichen spectrometrischen Vorrichtungen die Lage seiner Maxima zu bestimmen, sondern dass dazu auch unter Umständen die Feststellung der Aenderungen nöthig ist, welche die Intensitätsverhältnisse des Streifens bei wechselnder optischer Concentration der Lösung erleiden.

¹⁾ Ob diese der spurweisen Gegenwart anderer Erden ihren Ursprung verdanken, müssen spätere Untersuchungen lehren.

Mit vorstehenden Resultaten steht nun auch der Gang der Quotienten, welche den relativen Gehalt der Lösungen ausdrücken, in ziemlich guter Uebereinstimmung. Der Uebersichtlichkeit halber sind diese Quotienten in den Bezirken 7, 9 und 12 in Folgendem zusammengestellt, unter Fortlassung derjenigen, welche wegen fehlerhafter Bestimmung der Extinctionscoëfficienten absurde Werthe darstellen:

Quotienten in	Fractionsnummern									
	I.	II.	IV. bis VI.	IX.	X.	XI.	XII.	XIV.	XVI.	XVIII.
Bezirk 7	0.52	0.78	1	0.70	0.57	0.39	0.26	0.11	0.08	0.11
» 9	0.47	0.86	1	0.78	0.59	0.43	0.31	0.16	—	0.14
» 12	0.49	0.77	1	0.70	0.57	0.33	0.20	0.06	0.02	0.01

Die Quotienten in Bezirk 9 sind, abgesehen von Fraction II, wo vermuthlich auch eine sehr fehlerhafte Bestimmung vorliegt, in den ersten Fractionen bis Fraction VIII als wesentlich gleich zu betrachten mit den Quotienten in Bezirk 7 und 12; bei den späteren Fractionen sind dieselben wegen Hinzutretens der Absorption des zweiten Körpers mit dem Streifen $\lambda = 469.0$ stets höher als die beiden anderen. Wir sind daher berechtigt, jenen ersten Körper mit dem Streifen $\lambda = 468.9$ der Pr_β -Gruppe hinzuzurechnen, während der zweite Körper dem Charakter seines Absorptionsstreifens nach mit zu der X_e -Gruppe gerechnet werden kann.

Bezeichnen wir daher jetzt die Elementgruppe

mit den Streifen 596.7 und 590	durch Pr_α ,
» » » 481.1, 468.9 und 443.9 . . .	» Pr_β ,
» » » 479.8, 475.0, 469.0 und 460.4 .	» X,
» » » 462.7, 450.0, 433.0, 418 und 403	» Sm, u. s. w
» allen übrigen Streifen	» Nd,

so erhalten wir als richtigeren Ausdruck der Zusammensetzung der einzelnen Fractionen folgende Zahlen:

100 Theile Oxyd } von Fraction }	bestehen aus den Oxyden R_2O_3 von						
	La	Pr_α	Pr_β	Nd	X	Sm, u. s. w.	Sc?
I.	53	3	44	—	—	—	—
II.	21	4	75	—	—	—	—
III.	1	7	92	—	—	—	—
IV.	Spur	8	92	—	—	—	—
V.	—	8	92	—	—	—	—
VI.	—	8	92	Spur	—	—	—
VII.	—	8	91	1	—	—	—

100 Theile Oxyd } von Fraction }	bestehen aus den Oxyden R ₂ O ₃ von						
	La	Pr _α	Pr _β	Nd	X	Sm, u. s. w.	Sc?
VIII.	—	7	86	7	—	—	—
IX.	—	7	70	23	—	—	—
X.	—	6	52	40	2	—	—
XI.	—	5	34	55	6	—	—
XII.	—	2	20	68	10	—	—
XIV.	—	Spur	7	76	17	Spur	—
XVI.	—	Spur	1	83	16	Spur	—
XVIII.	—	—	0.5	84	14.5	1	—
XX. bis XXIII.	—	—	—	85	14	1	—
Endfraction	20	1	1	25	7	13	33

Es erübrigt nun noch darzuthun, wie das nachgewiesene Zusammenfallen je eines Absorptionsstreifens verschiedener Körper die Herren Krüss und Nilson zu Fehlschlüssen führen konnte.

Dies kann am besten durch ein einfaches Beispiel geschehen. Zu dem Zweck wollen wir gemäss dem früher Gesagten die Stärke der Absorptionsstreifen durch ihre Extinctionscoëfficienten ausdrücken und zugleich durch den Platz, an welche wir die Zahl setzen, die Lage des Streifens im Spectrum andeuten.

Gesetzt also, ein Element *A*, von welchem 100 Theile in der Volumeinheit der in einem bestimmten Absorptionsgefäss untersuchten Lösung enthalten sind, habe bei *a* einen Streifen vom Coëfficienten 3, bei *b* einen zweiten vom Coëfficienten 1, und ein anderes Element *B*, wenn ebenfalls 100 Theile desselben in der Volumeinheit der ebenso untersuchten Lösung enthalten sind, bei *b* und *c* die beiden Streifen vom Coëfficienten 2.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
100 <i>A</i>	3	1	—
100 <i>B</i>	—	2	2

Dann wird eine Mischung, die beispielsweise in der Volumeinheit 30 Theile *A* und 70 Theile *B* enthält, folgende drei Streifen zeigen:

$$\begin{aligned}
 \text{bei } a \text{ den Streifen vom Coëfficienten } & \frac{30}{100} \cdot 3 & = 0.90, \\
 \text{» } b \text{ » » » » » } & \frac{30}{100} \cdot 1 + \frac{70}{100} \cdot 2 & = 1.70, \\
 \text{» } c \text{ » » » » » } & \frac{70}{100} \cdot 2 & = 1.40.
 \end{aligned}$$

In dieser Weise liefern folgende Mischungen je drei Streifen mit den an den betreffenden Stellen angegebenen Extinctionscoëfficienten:

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
5 <i>A</i> + 95 <i>B</i>	0.15	1.95	1.90
30 <i>A</i> + 70 <i>B</i>	0.90	1.70	1.40
50 <i>A</i> + 50 <i>B</i>	1.50	1.50	1.00
70 <i>A</i> + 30 <i>B</i>	2.10	1.30	0.50
95 <i>A</i> + 5 <i>B</i>	2.85	1.05	0.10

Wie hieraus zu ersehen ist, ändert sich mit jeder Aenderung des Mengenverhältnisses beider Substanzen auch das Intensitätsverhältniss der 3 Streifen, und doch sind es nicht 3, sondern nur 2 Elemente, die in all' diesen Mischungen vorkommen.

Die oben angeführten Fälle von Uebereinanderlagerung der Absorption verschiedener Körper stehen nun bei den Nitratlösungen der seltenen Erden durchaus nicht vereinzelt da. So fällt der Erbiumstreifen $\lambda = 523.1$ (nach Krüss und Nilson) mit in den Raum der so ausserordentlich starken Absorption in der Umgebung der Streifen 525.7 und 521.9 der Neodidymgruppe, die charakteristische Thuliumlinie 465.0 (nach Krüss und Nilson) liegt im Bereich des Samariumstreifens 463.2 (nach Krüss und Nilson), der letztere Streifen überdeckt theilweise den neu beobachteten Streifen 460.4 u. s. w. Dies legt die Vermuthung nahe, dass die Herren Krüss und Nilson ausser in den Fällen, bei welchen die beiden Streifen 468.9 und 469 betheiligte waren, auch in einigen anderen Fällen die Absorption ein und demselben Körper zugeschrieben haben, wo letztere in Wirklichkeit durch verschiedene Körper veranlasst wurde.

Daher dürfte die Theorie dieser Forscher bei einer Revision ihres umfangreichen Beobachtungsmaterials im angedeuteten Sinne vielleicht noch manche Einschränkung erfahren und dabei könnte es sich möglicher Weise auch herausstellen, dass kein Grund vorliegt, die hier zuletzt als Pr_β -Gruppe bezeichnete Substanz als aus verschiedenen Elementen zusammengesetzt zu betrachten.

Charlottenburg, im Januar 1892.