

und die Glasröhren waren vorher auf 28° erwärmt und die Apparate kamen während der Versuche in einen Wärmeschrank von 28° zu stehen.

Tab. V. Je 1 g Dauerhefe, 3,4 g Rohrzucker, 7 ccm Wasser, 0,07 ccm Toluol, 28°

Nr.		gaben Kohlendioxyd					
		5 ccm	10 ccm	15 ccm	20 ccm	25 ccm	30 ccm
		nach Stunden (1 <sup>25</sup> bedeutet z. B. 1 Std. 25 Min.)					
I	Aceton-Dauerhefe	0 <sup>55</sup>	1 <sup>25</sup>	2 <sup>00</sup>	2 <sup>40</sup>	3 <sup>20</sup>	3 <sup>55</sup>
	Alkohol-Aether-Dauerhefe	3 <sup>30</sup>	3 <sup>50</sup>	4 <sup>05</sup>	4 <sup>25</sup>	5 <sup>00</sup>	5 <sup>35</sup>
II	Aceton-Dauerhefe	1 <sup>15</sup>	1 <sup>45</sup>	2 <sup>10</sup>	2 <sup>40</sup>	3 <sup>10</sup>	4 <sup>00</sup>
	Alkohol-Aether-Dauerhefe	3 <sup>05</sup>	3 <sup>35</sup>	4 <sup>25</sup>	5 <sup>00</sup>	5 <sup>35</sup>	6 <sup>35</sup>

Die Aceton-Dauerhefe hatte demnach schon in 55 Minuten bzw. 1¼ Stunde 5 ccm Kohlendioxyd entwickelt, wozu die Alkohol-Aether-Dauerhefe über 3 Stunden benötigte.

### 389. R. Marc: Zur Kenntniss des Terbiums.

[Mittheilung aus d. anorg.-chem. Laborat. der techn. Hochschule zu München.]  
(Eing. am 5. Juni 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Von sämtlichen bisher beschriebenen seltenen Erden ist die Existenz der Terbinerde am meisten bestritten worden. Während namentlich französische Autoren, wie Maignac<sup>1)</sup>, Lecoq de Boisbaudran<sup>2)</sup>, Delafontaine<sup>3)</sup> u. A., für dieselbe eintreten, wird sie von Anderen, wie Bahr und Bunsen<sup>4)</sup>, Krüss und Hofmann<sup>5)</sup>, in Frage gezogen. Die Atomgewichte, die von den einzelnen Autoren für das Terbium angegeben werden, weichen unter einander wesentlich ab. So geben an:

Delafontaine 142,5, Marignac 161,  
Lecoq de Boisbaudran 159,48, Crookes 148,5—149,5.

Als Characteristica werden angegeben: gelbe Farbe, die im Wasserstoffstrom verschwindet, farblose Salze, kein Absorptionsspec-

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. 14, 247.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 102, 395, 483.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 134, 99; 135, 188.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 137, 11.

<sup>5)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 4, 27.

trum. Nur Delafontaine giebt an, dass die Salze des Terbiums bisweilen schwach amethystfarben seien und dass die Salzlösungen ein Spectrum besässen, welches aus folgenden 3 Banden bestehen soll:

- $\lambda$  522,
- » 497?
- » 495 stark.

Krüss und Hoffmann begründen, dass das gelbe Oxyd, welches von Marignac und Lecoq als Terbium angesprochen wird, kein einheitlicher Körper ist. Sie zerlegten eine nach Angaben dieser beiden Autoren hergestellte gelbe Erde mit dem Atomgewicht 158.4, die sich den von Marignac und Lecoq angewandten Trennungsmethoden gegenüber als unzerlegbar erwies, mit Hülfe einer neuen Trennungsmethode in eine Reihe, deren Anfangsglied das Atomgewicht 152.4, deren Endglied das Atomgewicht 163 besass.

Es ist uns nun gleichfalls gelungen, eine Erde, die den von den oben genannten Autoren für Terbium angesprochenen Präparaten entsprach und ein Atomgewicht 158 besass, mittels eines besonderen Trennungsverfahrens in eine Reihe von 4 Gliedern zu zerlegen, deren Anfangs- und End-Glied die Atomgewichte 152 resp. 161 besassen. Eingehendere Untersuchungen haben mich jedoch dazu geführt, dieses Resultat anders zu deuten, als Krüss und Hofmann dies gethan haben. Meine Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen.

1. Das Terbiumoxyd besitzt eine intensiv ockerbraune Färbung.
2. Die bisher von früheren Autoren für Terbium angesprochenen Erden sind Gemenge von Yttria mit einer anderen, bedeutend schwereren, farblosen, spectrumfreien (wahrscheinlich Ytterbium), welche durch geringe Mengen von Terbiumoxyd gefärbt sind.
3. Das Terbium bildet 2 Oxydationsstufen, von denen die höhere gefärbt, die niedere farblos ist (ähnlich wie Praseodym).
4. Dem Terbium kommt wahrscheinlich ein Absorptionsspectrum zu, welches in der Hauptsache aus der Bande  $\lambda$  464—461 besteht.

Mein Material bestand aus helleren Oxyden, die von Dr. A. Weiss bei der Darstellung von Didym aus Monazit mittels der Chromsäuremethode von Muthmann und Böhm<sup>1)</sup> abgeschieden wurden, und zwar hatten sie sich in den letzten Fractionen angereichert. Die Oxyde zeigten eine gelbe Färbung und liessen im Absorptionsspectrum Banden des Erbiums, Neodyms und Samariums erkennen. Nachdem aus denselben durch Behandlung mit Kaliumsulfat nach der Methode von Bettendorf<sup>2)</sup> Neodym und Samarium entfernt worden waren, wurde der Rest, der nur noch die Banden des Erbiums zeigte, mit Ammoniak fractionirt, wobei sich die aus den Laugen erhaltenen Oxyde von Fraction zu Fraction dunkler und schliesslich tief ocker-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 42—49 [1900].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 270, 376.

braun färbten, während das Erbiumspectrum aus ihnen immer mehr verschwand und gleichzeitig in ihnen eine neue Bande  $\lambda$  464—461 sichtbar wurde und an Intensität zunahm. Nach einer ausserordentlich langen Reihe von Fractionen ist es mir gelungen, fast das gesammte Erbiumspectrum zu entfernen, während die Bande  $\lambda$  454—449 noch ziemlich stark und die Banden  $\lambda$  640, 536 und 522 nur noch schwach zu sehen waren. Diese 4 Linien sind nach Soret für das Holmium charakteristisch. Die Bande  $\lambda$  464—461 war deutlich zu sehen.

Frappirend war die dunkle Farbe des Materials; da dasselbe nach spectroscopischen Befunden vollständig frei von Didym war, so musste die Farbe von einer anderen Erde herrühren. Das Terbium wurde bisher nur als dunkelgelb beschrieben. Da aber die Art der Darstellung aus dem Erbium-Holmium-Material mittels Ammoniaks auf Terbium schliessen liess, so war anzunehmen, dass dasselbe in einem höheren Grade der Reinheit vorliege. Es wurde daher das Atomgewicht dieser Fraction bestimmt. Es betrug 158 für  $R_2O_3$ .

Diese Zahl war also ähnlich der von früheren Autoren — Marignac und Lecoq — für das Terbium angegebenen, was bei der starken Verschiedenheit der Färbung der Materialien eigenthümlich erschien.

Ich versuchte nun, ob durch weiteres Fractioniren mit Ammoniak eine Veränderung im Atomgewicht 158 stattfinden würde. Dies war jedoch nicht der Fall. Ich versuchte deshalb darauf, mit Oxalsäure zu fractioniren. Dies geschah in der Weise, dass in einem Kölbchen zu der sehr stark salzsauren concentrirten Lösung der Erden heisse concentrirte Oxalsäure zugesetzt wurde, bis eben eine leichte Trübung entstand und der Kolben rasch abgekühlt wurde, sodass sich ein äusserst feiner krystallinischer Niederschlag von Oxalaten bildete. Auf diese Weise gelang es mir, durch vier solcher Fractionen die Erde so zu zerlegen, dass das Anfangsglied das Atomgewicht 161.18, das Endglied das Atomgewicht 151.93 besass. Diese Zerlegung entspricht also, wie bereits eingangs erwähnt wurde, der durch Krüss und Hofmann ausgeführten.

Die Farbe des Oxyds in den Fractionen 1 und 4 war annähernd unverändert geblieben. Dieser Umstand im Verein mit dem, dass die Erden Marignac's und Lecoq's bei gleichem Atomgewicht gelb waren, liess darauf schliessen, dass die gefärbte Erde nicht von grossem Einfluss auf das Atomgewicht des Präparates sein konnte, d. h. dass sie in demselben nur in geringer Menge enthalten sei. Diese Annahme fand in den folgenden Thatsachen eine weitere Bestätigung.

Bereits Lecoq<sup>1)</sup> hatte die Superoxydbildung des Terbioms beobachtet und die Menge der in Superoxyd übergehenden Erde be-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 359, 483.

stimmt. Diese Menge betrug nach seinen Angaben je nach der Art der Calcination 0.71—0.69 pCt. der gesammten Erde.

Ich beobachtete beim Auflösen meiner Präparate in Salzsäure eine Chlorentwickelung und benutzte dieses Verhalten, um auf titrimetrischem Wege die Menge der Superoxyd bildenden Erde zu bestimmen. Beim Innehalten gewisser, weiter unten ausgeführter Bedingungen gelang es mir hierbei, annähernd constante Resultate zu erzielen, und zwar waren dieselben für die Erde mit dem Atomgewicht 158 folgende:

- I. 0.9795 g Oxyd: 0.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.00056 \text{ g O} = 0.058 \text{ pCt. O}$ ,  
 II. 0.7040 g Oxyd: 0.59 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.00047 \text{ g O} = 0.066 \text{ pCt. O}$ .

Nimmt man nun an, dass die Superoxydbildung nach der Formel  $\text{R}_2\text{O}_3 + \text{O} = \text{R}_2\text{O}_4$  vor sich geht, so erhält man, wenn man für R den von mir bestimmten Werth 158 einsetzt für die Menge der Superoxyd bildenden Erde 1.37 pCt. und 1.56 pCt., also im Durchschnitt ca. 1.48 pCt., d. i. ungefähr die doppelte Menge, wie sie Lecoq für seine dunkelsten Erden ermittelte.

Die beträchtliche Abweichung in den beiden Bestimmungen erklärt sich aus dem eigenthümlichen Verhalten der Erden bei der Calcination, von der gleichfalls weiter unten die Rede sein wird.

Im Wasserstoffstrom wurden die braunen Erden entfärbt; wenn nun die braune Farbe von dem Gehalt an Terbium herrührte, so musste durch Entfärbung im Wasserstoffstrom ein Gewichtsverlust eintreten, der dem durch Titration ermittelten Gehalte an Superoxyd entsprach. Nachdem eine, gleichfalls weiter unten zu besprechende, passende Methode ermittelt war, wurden von dem Material mit dem Atomgewicht 151.93 Bestimmungen durch Titration und im Wasserstoffstrom ausgeführt; dieselben zeigten eine genügende Uebereinstimmung:

Das Mittel aus den Bestimmungen durch Titration betrug 0.073 pCt. O, durch Reduction 0.069 pCt. O, woraus sich die Mengen der superoxydirten Erde für das ermittelte Atomgewicht 151.93 auf 1.68 pCt. resp. 1.58 pCt. berechnet. Diese Resultate bestätigten meine Annahme, dass der färbende Körper nur in geringer Menge — ca.  $1\frac{1}{2}$  pCt. in meinem Fall — in den fraglichen Materialien enthalten ist und auf das Atomgewicht desselben keinen bedeutenden Einfluss ausübt.

Dass eine so geringe Menge eine so intensive Färbung hervorruft, ist nichts Ungewöhnliches.

Setzt man z. B. zu Ytria 2 pCt. Eisenoxyd, löst, fällt und verglüht sie gemeinschaftlich, so erhält man ein tief rothbraun gefärbtes Gemenge. Ebenso färben 1—2 pCt. Praseodymoxyd Kalk unter denselben Bedingungen intensiv braun.  $\frac{1}{10}$  pCt. Braunstein ertheilen dem Kalk noch eine deutlich braune Farbe. Ebenso verhält sich  $\frac{1}{10}$  pCt. Praseodym, während diese Mischung in 10-procentiger Lösung und

5 cm dicker Schicht kein Spectrum mehr erkennen lässt. Dies ist wohl der Grund, warum frühere Forscher die dem Terbium zukommende Bande  $\lambda$  464—461 nicht beobachtet haben.

Die wasserhaltigen Salze meiner Terbiumpräparate waren übereinstimmend mit den Beobachtungen Delafontaine's gefärbt, nur muss man die Farbe eher als fleischfarben bezeichnen. Vermuthlich ist die Farbe der Terbiumsalze selbst sehr intensiv, ähnlich wie dies bei den Praseodymsalzen der Fall ist, welche in einer Menge von 1—2 pCt. die Salze farbloser Erden mit ungefähr der gleichen Intensität färben.

Wir kommen nun auf das Verhalten der terbiumhaltigen Präparate zurück und haben die Methoden, die zur Titration und Bestimmung im Wasserstoffstrom dienen, zu beschreiben.

Die Präparate entwickeln beim Uebergiessen mit Salzsäure im trockenen oder schwach angefeuchteten Zustande Chlor. Sind sie dagegen in viel Wasser aufgeschlemmt, so tritt eine merkbare Chlorentwicklung erst dann ein, wenn sie zum Kochen erhitzt werden.

Zur Titration verfuhr ich folgendermassen:

Die trockenen Oxyde wurden mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet und sodann einige Kubikcentimeter einer Mischung von concentrirter Salzsäure und Jodkaliumlösung zugegeben und eine Stunde unter Lichtabschluss stehen gelassen. Hierauf wurde das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titirt.

Eine Schwierigkeit bot das Verhalten der Erde beim Verglühen, indem das Gewicht bald ein wenig zu, bald ein wenig abnahm und nur bei äusserst starkem Erhitzen sich annäherungsweise Konstanz erzielen liess.

Zur Bestimmung des Terbiumsuperoxyds durch Reduction im Wasserstoffstrom konnte die gewöhnliche Methode, nämlich die Oxyde in einem Schiffchen zu erhitzen, nicht wohl angewendet werden, da das reducirte Oxyd begierig Feuchtigkeit anzieht, und während des Herausnehmens aus dem Rohr und des Wägens stark an Gewicht zunimmt. Es liess sich aber bei längerer Einwirkung des Wasserstoffs auch im Rose-Tiegel vollständige Reduction erzielen. Ich führte daher die Bestimmungen in einem Rose-Tiegel aus, welcher in ein gut verschliessbares Wägegläschen passte. Der Tiegel wurde mit dem Wägegläschen gewogen. Nach ausgeführter Reduction liess man im Wasserstoffstrom vollständig erkalten, vertrieb den Wasserstoff durch einen Strom sorgfältig getrockneter Luft und verschloss den Tiegel sofort im Wägegläschen. Um Fehler zu vermeiden, musste auch beim Wägen des Tiegels vor der Reduction derselbe mit getrockneter Luft gefüllt werden. Während der Reduction musste der Tiegel mit dem Bunsen-Brenner stark erhitzt werden. Bei mässiger Wärme erfolgt eigenthümlicherweise Entfärbung unter Ge-

wichtszunahme, was jedenfalls dadurch zu erklären ist, dass das bei der Reduction entstandene Wasser sofort unter Bildung eines Hydrates gebunden wird.

Die Zunahme beginnt gleichzeitig mit der Veränderung der Färbung bei 250° und wächst bis 350°. Bei dieser Temperatur fand keine Gewichtszunahme mehr statt. Bei Rothglut beginnt die Abnahme; bei heftiger Rothglut wird das Gewicht constant. Das Maximum der Zunahme betrug 0.0089 pCt., das Maximum der Abnahme 0.07 pCt.

Für die Oxydation genügt Glühen an der Luft, doch muss man, um constante Werthe zu erhalten, mit einem guten Gebläsebrenner glühen. Beim Verglühen im Sauerstoffstrom fand eine weitere Gewichtszunahme nicht statt. Die Bestimmungen mussten mit einer ziemlich bedeutenden Menge Material — nicht unter 3 g —, ausgeführt werden, da sonst die Zunahmen nicht im Bereich der Wägbarkeit lagen.

Die Stellung der seltenen Erden im System ist stets eine Frage gewesen, die nur für wenige, wie Scandium, Yttrium und Lanthan mit einiger Sicherheit gelöst worden ist.

Wie ich während meiner Arbeit beobachtet habe, scheint es, dass die übrigen Erden nach dem Atomgewicht in gewisse Gruppen zusammengefasst werden können, ähnlich wie dies bei der 9. Gruppe des periodischen Systems der Fall ist. Die folgende Darstellung soll dies erläutern.

I. schwächer basisch als Yttria:

Ytterbium	Holmium Erbium	Terbium
173	164 (166 — 160)	?

II. stärker basisch als Yttria:

Gadolinium	Samarium Neodym	Praseodym
156	150    143	140

Vergleicht man die Eigenschaften je zweier über einander stehender Elemente, so findet man folgendes:

Ytterbium	} Oxyd farblos	kein Spectrum
Gadolinium	} farblose Salze	
Holmium	} Oxyd gelb	Absorptionsspectrum
Samarium	} hellgelbe Salze	
Erbium	} Oxyde rosa und taubengrau	Absorptionsspectrum
Neodym	} rothe Salze	
Terbium	} Oxyde intensiv braun	Absorptionsspectrum
Praseodym	} gefärbte Salze	

bilden 2 Oxydationsstufen.

Das Verhalten der Oxyde beim Fractioniren bestätigt gleichfalls die Gruppierung.

Zerlegt man ein rohes Material mittels Kaliumsulfat in zwei Theile sodass ungefähr die Hälfte als Doppelsalz ausfällt, die andere in Lö-

sung bleibt, so wird man die Reihe I hauptsächlich in der Lösung, die Reihe II hauptsächlich in den Krystallen auffinden. Für die Reihe II sind die Löslichkeiten der Doppelsalze in gesättigter Kaliumsulfatlösung von Delafontaine<sup>1)</sup> bestimmt worden und betragen ca.:

1 : 150—200	für Gadolinium (Ya)	Kaliumsulfat
1 : 2000	»	Samarium
fast unlöslich	»	Didym

Anmerkung: Auch Bettendorf<sup>2)</sup> bestimmte die Löslichkeit des reinen Gadoliniums in gesättigter Kaliumsulfatlösung, indem er die Erden in Form einer concentrirten neutralen Nitratlösung in gesättigtes Kaliumsulfat eintrug und 3 Tage stehen liess. Er fand auf 100 Volumtheile Lösung 0.76 g Oxyd. Ich habe gleichfalls reines Gadolinium (Atomgewicht 156.33) dargestellt und mich hierzu der Kaliumsulfatmethode bedient; ich liess jedoch die Kaliumsulfatlösung nicht stehen, sondern schüttelte sie auf einer Schüttelmaschine drei Tage lang unausgesetzt. Hierbei erwies sich die Löslichkeit als bedeutend geringer. Dieselbe betrug in 500 cem Kaliumsulfatlösung 0.44, 0.45, 0.47, 0.47, 0.46, also im Mittel 0.46 g, was also eine Löslichkeit von weniger als 1 : 1000 bedeutet. Man sieht daraus, dass sich bei ruhigem Stehen stark übersättigte Lösungen bilden.

Deutlich ersieht man die Reihenfolge auch aus der Geschwindigkeit, mit welcher die Doppelsalze aus gesättigter Kaliumsulfatlösung ausfallen. Sofort fällt Praseodym, Neodym, nach 10—24 Stunden Samarium und erst nach mehrtägigem Schütteln fällt Gadolinium.

Die Kaliumdoppelsulfate der I. Reihe hingegen sind in Kaliumsulfat äusserst leicht löslich. Für ihre Aufeinanderfolge ist ihr Verhalten gegen Ammoniak charakteristisch. Die Reihenfolge ihrer Basicität ist, soweit man aus der Veränderung der Atomgewichte und den Spectren in den einzelnen Fractionen schliessen kann: Ytterbium, Erbium, Holmium, Terbium.

Wenn der Analogieschluss erlaubt ist, so möchte ich aus obiger Tabelle für das Terbium auf das Atomgewicht 157 schliessen.

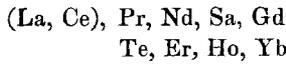
Vor Kurzem ist eine Arbeit von Biltz<sup>3)</sup> erschienen, in welcher er vorschlägt, die Elemente der 9. Gruppe in die 8. Gruppe einzureihen, indem man jedesmal die drei zusammengehörigen Elemente mit dem Zeichen des bekanntesten unter ihnen und einem vorgesetzten X bezeichnet. So wäre XFe das Zeichen für die Elemente (Mn, Fe) Co, Ni, XPd für Ru, Rh. Pd. Ebenso empfiehlt er die Elemente der seltenen Erden zusammenzufassen und zwar in folgender Form: (La, Ce) Pr, Nd und mit XCe zu bezeichnen. Er erwähnt, dass sich mit der Zeit wohl auch auf diese Weise eine Möglichkeit finden lassen würde, die übrigen Elemente der seltenen Erden in das periodische System einzureihen. Die oben von mir erwähnte Gruppierung nun

<sup>1)</sup> Compt. rend. 90, 221.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 270, 376.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 562 [1902].

scheint die Möglichkeit einer solchen Zusammenstellung zu bieten. Man würde demnach die folgenden beiden Gruppen:

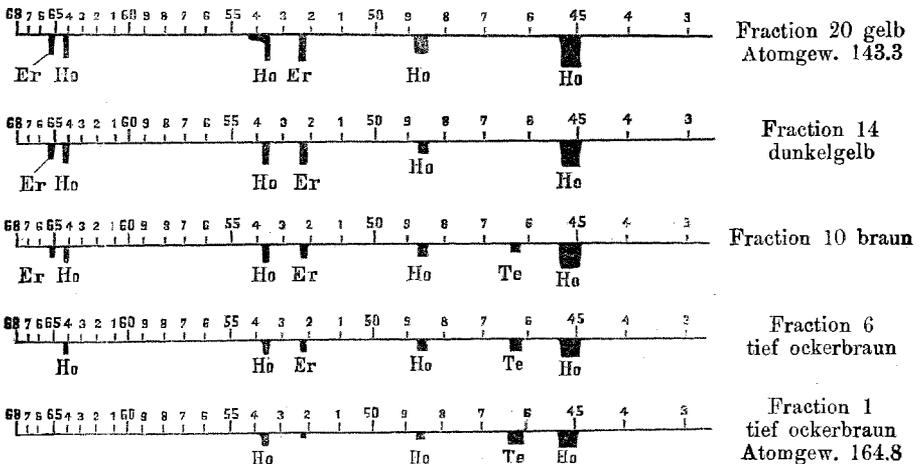


mit den Atomgewichten

(138, 140), 140, 143, 150, 156  
(157?), 164, 173  
(160—166)

als XCe und XEr bezeichnen und an die Stelle des Lanthans und des Ytterbiums setzen müssen. Ob das Cer thatsächlich, wie Biltz annimmt, nicht zwischen Zirkon und Thor in die 4., sondern in die 3. Gruppe gehört, mag dahingestellt bleiben.

Wenn man nun von den vorstehend angeführten Gesichtspunkten aus die von uns beschriebene terbiumhaltige Erde betrachtet, so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass dieselbe aus einem Gemisch von Ytterbinerde und Yttria besteht, welches durch 1½ pCt. Terbiumoxyd gefärbt ist. Leider war das Material vorläufig nicht hinreichend, um eine Isolirung der Ytterbinerde zu gestatten. Dagegen konnte ich durch eine Reihe von 20 Fractionen die gesammte Menge der terbiumhaltigen Erde, im Ganzen 12 g, so zerlegen, dass das Anfangsglied das Atomgewicht 164.8, das Endglied das Atomgewicht 143.3 besass. Die Spectren der Fractionen 1, 6, 10, 14, 20 wurden untersucht und sind in der angefügten Tabelle wiedergegeben. Die Fraction 1 hatte



das schwächste Holmium-Spectrum, während die Linie  $\lambda$  464—461 darin am stärksten entwickelt war. Gleichzeitig war diese Fraction am dunkelsten gefärbt. Die Fraction 19 war verhältnissmässig hell gefärbt und zeigte das Holmium-Spectrum ziemlich stark, daneben

zwei Erbiumbanden, dagegen kaum eine Andeutung der Bande  $\lambda$  464—461. Die Spectren der anderen Fractionen lagen dazwischen.

Bekanntlich hat Cleve in einer Arbeit über Erbinerden<sup>1)</sup> noch eine dritte Componente des Erbiums beschrieben, welche er »Thulium« benannte und die das Atomgewicht 171 haben soll. Ich habe mit einer grossen Anzahl verschiedener Erbiummaterialien spectral-analytische Vergleiche angestellt und eine lange Reihe von Fractionen untersucht, aber nichts entdecken können, was auf die Anwesenheit einer dritten Componente im alten Erbium schliessen liesse. Ich glaube daher, dass das Thulium Cleve's gleichfalls ein durch wechselnde Mengen von Holmium und Terbium verunreinigtes Gemisch von Ytterbium-Yttrium war, ebenso wie das in die II. Reihe obigen Systems gehörige Decipiumoxyd wohl als ein Gemisch von Gadoliniumoxyd-Yttria, gefärbt durch Praseodym, zu betrachten ist. Dass Philippium und Soret's X mit Holmium, Mosandrium mit Terbium identisch sind, ist bereits von Lecoq de Boisbaudran<sup>2)</sup> erwiesen. Was das neuerdings von Demarçay<sup>3)</sup> angekündigte Europium anlangt, welches derselbe durch sein Kathodoluminescenz-Spectrum characterisirt, so erledigt sich dasselbe durch die kürzlich von uns bekannt gemachten Erfahrungen über Kathodoluminescenz-spectren<sup>4)</sup>.

390. E. Knoevenagel und W. Cremer:  
Synthesen in der Pyridinreihe (V. Mittheilung)<sup>5)</sup>.

Ueber die Einwirkung  
von Malonester und Malonamid auf Aminoacetylaceton.

(Eingegangen am 23. Juni 1902.)

Im April 1898 theilten Knoevenagel und Fries in diesen Berichten (31, 767) Versuche mit über die Einwirkung von Malonester auf  $\beta$ -Aminocrotonester bei Gegenwart von Natriumalkoholat. Unter Abspaltung von 2 Mol. Alkohol entstand aus einem Molekül Malonsäureester und einem Molekül Aminocrotonsäureester ein Dioxypicolincarbonsäureester. Es blieb nur fraglich, ob an der Alkoholabspaltung

<sup>1)</sup> Compt. rend. 91, 328, 331.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 89, 516.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 132, 1484.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 34, 2460 [1901].

<sup>5)</sup> Frühere Mittheilungen über den gleichen Gegenstand von E. Knoevenagel mit: I. A. Fries, diese Berichte 31, 761 [1898]; II. A. Fries, ebenda 31, 767; III. W. Ruschhaupt, ebenda 31, 1025; IV. R. Brunswig, ebenda 35, 2172 [1902].