

Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle. II.¹

Von Dr. **Bohuslav Brauner.**

Fellow of Owens College, Manchester.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1882.)

A. Historische Einleitung.

Im August 1881 habe ich an die kaiserliche Akademie meine erste den obigen Titel tragende Abhandlung eingeschickt. Dieselbe ist am 19. August (unter Nr. 688, 1881) in Wien angekommen und wurde in der Sitzung vom 6. October vorgelegt (s. Anzeiger v. d. D.). Eine Abtheilung dieser Abhandlung trug die Überschrift: „Über das Lanthan und ein viertes Ceritmetall.“ Ich habe darin chemische und physikalische Gründe für die Existenz eines im Cerit neben Cer, Lanthan und Didym vorkommenden Elementes angeführt, habe aber die Veröffentlichung dieser Abtheilung aus dem Grunde verschoben, weil mir die Darstellung der genannten neuen Erde, welche ich vorläufig mit „Z“ bezeichnet habe, im reinen Zustande noch nicht gelungen war, und ich unerwarteter Weise noch Ende October Gelegenheit fand, meine Untersuchungen darüber ungestört fortzusetzen.

Unterdessen habe ich Herrn Cleve in Upsala, mit dem ich schon früher über verwandte Gegenstände die Ehre hatte zu correspondiren, einige neue von mir gemachte und von den seinigen auffallend verschiedene Beobachtungen über das Didym (vgl. weiter unten sub C) mitgetheilt und erhielt darauf am 5. Juni l. J. zur Antwort, dass sich Herr Cleve in Folge meiner Mittheilung veranlasst findet, seine neuen Beobachtungen über das Didym der Pariser Akademie vorzulegen. Herr Cleve findet nämlich im Cerit eine neue Erde, welche er vorläufig als Diß

¹ S. Monatshefte für Chemie III. 1—60.

bezeichnet. Nach seiner Privatmittheilung zeichnet sich dieselbe wenigstens durch eine starke Linie im Funken-Spectrum aus. Dieses Di β soll das Didym in vielen Mineralien begleiten. Aus einer Lösung von Di, Di β und La wird durch Ammoniak zuerst das Didym, nachher das Di β und zuletzt das Lanthan gefällt. Das Di β bildet ein schwerlösliches Formiat- und Kaliumdoppelsulfat. Eine Beimischung dieser Erde im gewöhnlichen Didym erniedrigt das Atomgewicht des letzteren. Zur Trennung des Di und Di β benutzt Herr Cleve die von Marignac (siehe weiter unten) herrührende, aber, wie es scheint, seitdem in Vergessenheit gerathene Methode der partiellen Zersetzung der Chloride durch Erhitzen.

So weit die Mittheilung des Herrn Cleve.

In Folge dessen sehe ich mich veranlasst, meine mehrere Jahre fortgesetzten und vor mehr als neun Monaten der kaiserlichen Akademie mitgetheilten, doch damals nicht veröffentlichten Beobachtungen über denselben Gegenstand nunmehr darzulegen, welche wie man sieht, mit den Beobachtungen des Herrn Cleve vollständig übereinstimmen. Denselben folgen neue, seitdem ausgeführte und dasselbe Thema betreffende Untersuchungen. Zunächst sei es mir aber erlaubt, einen kurzen historischen Überblick dieses Gegenstandes zu geben.

Andeutungen eines vierten Ceritmetalls.

Mehrere Chemiker, welche die Ceritmetalle zum Gegenstande ihres Studiums gemacht hatten, haben im Cerit Andeutungen eines vierten Elementes gefunden oder durch ihre Untersuchungen die Frage nach der Existenz einer vierten Erde im Cerit angeregt.

Mosander¹ bemerkt 1843 in seiner berühmten Abhandlung über das Lanthan und Didym, dass man aus der wechselnden Menge des Krystallwassers beim Didymsulfat schliessen könne, es sei eine Doppelverbindung; doch könne er nicht mit Bestimmtheit sagen, ob das begleitende Oxyd Lanthan sei oder ein anderes.

¹ Mosander, Pogg. Ann. LX. 297:

Watts¹ machte bald darauf die merkwürdige Beobachtung, dass das Lanthansulfat, welches doch in warmem Wasser bedeutend weniger löslich ist als Didymsulfat, bei Überschuss des letztgenannten Salzes in einer Lösung der gemischten Sulfate zuletzt aus der Mutterlauge krystallisirt.

Marignac² erwähnt 1853 in seinen Untersuchungen über das Didym am Schluss (S. 175 und 176), er habe von Anfang an die Idee gehabt, dass das Didym ein Gemisch zweier Körper sei, von denen der eine vielleicht Lanthan sein könne. Zwei Beobachtungen sprächen dafür: die partielle Oxydation des Didyms und der Wassergehalt des Sulfats: $3(\text{DiO} \cdot \text{SO}_3) + 8\text{HO}$. Doch waren alle Versuche, das Didym in zwei Körper zu zerlegen, erfolglos, so dass er schliessen könne, das Didym ($\text{Di} = 143.7$) enthalte neben Spuren von Lanthan kein fremdes Oxyd, sondern sei völlig homogen. Die von ihm benutzten Methoden waren unter Anderem partielle Fällung mit Ammoniak, sowie Zerlegung des Nitrats oder Chlorids durch Hitze und Behandeln mit einer zur Auflösung des gebildeten basischen Salzes unzureichenden Menge von Wasser. Ich halte es für geboten auf die letzteren zwei von Marignac herrührenden Methoden zur Trennung der seltenen Erden als Beitrag zur Geschichte ihrer Trennungsmethoden hier zum ersten Mal aufmerksam zu machen.

Wolf³ führte 1867 in Bunsens Laboratorium Atomgewichtsbestimmungen des Ceriums aus. Er fand aber ein sehr niederes Atomgewicht im Gegensatz zu früheren Beobachtern. Da dasselbe bei weiterer Reinigung des Materials von 138.56 bis 136.99 abgenommen hatte, selbst wenn das Cer absolut frei von Didym war, so vermuthet Wolf, dass die erheblich niedere letzte Zahl auf der Elimination eines fremden nicht dem Didym angehörenden Oxyds beruhe, dessen Atomgewicht höher ist als 137.

Für das Atomgewicht des Didyms wurden von einander ziemlich abweichende Zahlen gefunden. So fanden Hermann,⁴

¹ Watts Q. J., Chem. Soc. II. 131.

² Marignac, Ann. chim. phys. (3) XXXVIII. 148—177.

³ Wolf, The American Journ. (Silliman) (II). Vol. XLIV. S. 53—62.

⁴ Hermann, Journ. pract. Chemie. LXXXII. 385.

Zschiesche¹ und Erk² die Zahlen $Di = 142.4$, 142 und 142.5 . Aber selbst die von Marignac gefundene Zahl $Di = 143.7$ differirt von der Cleve'schen³ Zahl $Di = 147.2$ (richtiger 146.81 bis 147.39 , wenn $S = 32.074$) um 3.5 Einheiten. Dagegen kommt die von mir früher gefundene Zahl $Di = 146.6$ der Cleve'schen sehr nahe.

Man könnte desshalb geneigt sein, die Differenzen der obigen Atomgewichtsbestimmungen durch die Anwesenheit eines dem Didym ähnlichen Elementes mit kleinerem Atomgewicht zu erklären. Dasselbe liesse sich von dem von Frerichs und Smith⁴ angewandten Didymoxyd (mit dem Atomgewicht ($Di = 144$) vermuthen, da nur 75 p. C. desselben zu Di_2O_5 oxydirt waren.

Neuerdings behandelten die Herren Delafontaine,⁵ Lecoq de Boisbaudran⁶ und Soret⁷ die Frage, ob das Didym des Cerits ein zusammengesetzter Körper sei oder nicht. Auch Cleve⁸ hält dies nicht für unmöglich. Doch wurde diese Frage in der Weise erledigt, dass nur das Didym des Samarskits Absorptionslinien zeigt, die fremden Erden angehören, da nach Lecoq de Boisbaudran und Cleve das Absorptionsspectrum des reinen Didyms aus dem Cerit mit dem aus Samarskit, Orthit und Gadolinit vollkommen identisch ist. Ferner fanden J. L. Smith und Lecoq de Boisbaudran,⁹ dass die in der relativen Lage und Intensität der Absorptionsstreifen des Didyms aus dem Cerit zuweilen eintretenden Veränderungen davon abhängen, ob man eine neutrale oder saure Lösung der Salze anwendet.

In seiner späteren Untersuchung über die Absorptionsspectra der seltenen Erden lässt Soret¹⁰ diesen Gegenstand unerledigt.

¹ Zschiesche, Journ. pract. Chem. CVII. 65,

² Erk, Zeitschr. f. Chem. (2). VII. 106.

³ Cleve, Bihang till K. Svensk Akad. Handl. Bd. 2. Nr. 8.

⁴ Frerichs und Smith, Lieb. Ann. CXCI. 331.

⁵ Delafontaine, C. r. LXXXVII. 634.

⁶ Lecoq, C. r. LXXXVIII. 322.

⁷ Soret, C. r. LXXXVIII. 422.

⁸ Cleve, Bull. Soc. Chim. XXXI. 197.

⁹ Lecoq und J. L. Smith, C. r. LXXXVIII. 1167.

¹⁰ Soret, Archives (3) IV. 261.

Lecoq¹ hingegen gibt an, dass alle Didympräparate, die er untersuchte, den Absorptionstreifen $\lambda = 400.75$ besaßen, mit Ausnahme eines einzigen reinsten, von ihm dargestellten Präparates. Vier Streifen ($\lambda = 480, 463.5, 417, 400.75$) die im Didym des Samarskits vorkommen, schreibt er dem von ihm und anderen Chemikern unabhängig von einander entdeckten und von Lecoq Samarium genannten Elemente zu.

Jetzt will ich zu den von mir selbst angestellten Versuchen übergehen.

B. Ältere Versuche zum Nachweis eines vierten Ceritmetalls.

Alle angeführten Umstände liessen es wünschenswerth erscheinen, die oben angedeutete Frage experimentell zu untersuchen. Zu einer Untersuchung in diesem Sinne wurde ich im Winter 1878—1879 zur Zeit meines Aufenthaltes in Heidelberg von Herrn Professor Bunsen veranlasst. Nach seinem Vorschlage habe ich mein Versuchsmaterial (Erden aus dem Cerit) in eine Anzahl Fractionen zerlegt, um darin nach einem möglicherweise vorhandenen neuen Element systematisch zu suchen.

In den folgenden Zeilen theile ich die Beobachtungen mit, durch welche die Existenz einer vierten Erde im Cerit nachgewiesen wurde, und zwar sind dieselben *a*) chemischer, *b*) physikalischer Natur.

a) Beobachtungen chemischer Natur.

Aus den nach Ausscheiden des Lanthans als Sulfat erhaltenen Mutterlaugen wurde Didymsulfat in wohlausgebildeten rosenrothen Krystallen erhalten. Ohne dieselben durch Umkrystallisiren weiter zu reinigen, wurde ihre Lösung durch Oxalsäure gefällt und das daraus erhaltene Oxyd nach der früher beschriebenen Methode in Superoxyd verwandelt. Dabei wurden folgende Zahlen erhalten:

¹ Lecoq, C. r. LXXXIX. 212.

<u>Peroxyd</u>	<u>Oxyd</u>	<u>Differenz</u>	<u>Peroxyd-Sauerstoff¹ auf 100 R₂O₃</u>
0·2263 Grm.	0·2155 Grm.	0·0108	5·01
0·1747	0·1664	0·0089	5·37
0·2221	0·2093	0·0128	6·12
0·0888	0·0837	0·0051	6·19
0·1791	0·1685	0·0106	6·29
0·1772	0·1664	0·0108	6·49
0·2001	0·1869	0·0132	7·06

Nachdem dasselbe Material durch Fractionirung mit Oxalsäure zerlegt wurde, gaben die zu erst niedergefallenen und demnach didymreichsten Fractionen das folgende Resultat:

<u>Peroxyd</u>	<u>Oxyd</u>	<u>Differenz</u>	<u>O auf 100 R₂O₃</u>
0·2152	0·2045	0·0107	5·24
0·2638	0·2508	0·0132	5·27
0·2489	0·2358	0·0131	5·56
0·4843	0·4566	0·0277	6·07
0·1971	0·1856	0·0115	6·20
0·0651	0·0609	0·0042	6·09

Diese Zahlen sind kleiner als die mit gewöhnlichem krystallisiertem Sulfat erhaltenen, und daraus geht hervor, dass das letztere neben Didymsulfat das Sulfat einer anderen, mit Didym isomorphen Erde enthält. Diese Erde findet sich in den farblosen, fast didymfreien, zuletzt mit Oxalsäure gefällten Fractionen, und daraus wurde ein Superoxyd von sehr hohem Sauerstoffgehalt erhalten:

<u>Peroxyd</u>	<u>Oxyd</u>	<u>Differenz</u>	<u>O auf 100 R₂O₃</u>
0·2406	0·2208	0·0198	8·97

Das aus der letzten (farblosen) Fraction erhaltene hellbraune Superoxyd löste sich in verdünnter Salpetersäure mit hellgelber, beinahe grünlicher Farbe auf, und dieses Verhalten könnte auf einen Gehalt von Cerium hindeuten. Während aber Ceroxyd bei der Reduction im Wasserstoff schwarz wird und sich an der Luft

¹ Alle diese Zahlen sind noch als etwas zu niedrig (circa um 1 Perc.) zu betrachten, da sie nach der Methode der Reduction im Wasserstoff erhalten wurden. (S. vorige Abh. S. 18.)

wieder oxydirt,¹ nimmt das genannte Peroxyd bei derselben Temperatur im Wasserstoff blendend weisse Farbe an, ohne sich später an der Luft zu verändern. Die gelbe Farbe der Lösung des aus obigem Peroxyd erhaltenen Nitrats verschwindet zuweilen schon bei mässigem Erwärmen.

Das Gemenge von „Lanthan- und Didymoxyd“, wie es nach völliger Abscheidung des Cers aus dem Cerit erhalten wird, liefert ebenfalls ein Peroxyd von hohem Sauerstoffgehalt:

<u>Peroxyd</u>	<u>Oxyd</u>	<u>Differenz</u>	<u>Sauerstoff</u>
0·2022	0·1881	0·0141	7·49.

Dieser Sauerstoffgehalt lässt sich weder auf Rechnung des Didyms noch auf die des Lanthans bringen, da darin von ersterem nur 50 Percent vorhanden sind, das Lanthan aber unter denselben Umständen kein Superoxyd mit so hohem Sauerstoffgehalt bildet, wie aus folgendem Versuch hervorgeht:

<u>Peroxyd</u>	<u>Oxyd²</u>	<u>Differenz</u>	<u>O auf 100 La₂O₃</u>
0·4418	0·4298	0·0120	2·79.

Der Versuch wurde mit durch mehrfache Krystallisation des Sulfats gereinigtem Lanthanoxyd angestellt, und man ist berechtigt zu schliessen, dass auch das so bereitete Oxyd ein Gemisch ist.

Schon aus diesen Versuchen könnte man auf die Existenz einer vierten Erde schliessen. Auf dieselbe wurden nun die zwischen Lanthan und Didym befindlichen Antheile geprüft. Eine eingehendere Untersuchung nach dieser Richtung hin ist meines Wissens bisher nicht ausgeführt worden.

Die nach Abscheidung des Lanthans als Sulfat gewonnenen Antheile wurden in Oxyde und Nitate und die letzteren bei ziemlich hoher Temperatur in ein Gemisch von Peroxyden verwandelt. Dieses Gemisch wurde mit einer kalten Lösung von salpetersaurem Ammoniak fractionirt erschöpft. Die Lösungen

¹ 1·4421 Grm. CeO₂ lieferten bei der Reduction im Wasserstoff und Wägen des gebildeten Wassers 0·0153 Grm. H₂O, woraus O = 0·94 Percent. Beim Berühren mit Luft nahm das so erhaltene schwarze Pulver unter Selbsterhitzung wieder Sauerstoff auf, so dass der ganze Gewichtsverlust nur 0·0021 Grm. = 0·15 Percent betrug.

² Rein weiss.

der einzelnen Theile wurden mit Oxalsäure gefällt, in Oxyde verwandelt, wieder erschöpft u. s. w. und von einer Reihe so erhaltener Fractionen die Atomgewichte bestimmt, wie folgt:

<u>Oxyd</u>	<u>Sulfat</u>	<u>Atomgewicht für R'''</u>
0·7325 Grm.	1·2735 Grm.	138·63
0·7640	1·3270	138·99
1·6033	2·7814	139·45
0·4982	0·8641	139·96
1·8216	3·1511	140·57
0·6940	1·1985	141·22

Die ersten Fractionen enthielten noch Lanthan und lösten sich in Ammoniumnitrat leicht auf. Bei den weiteren nahm aber die Löslichkeit mit wachsendem Atomgewicht ungemein rasch ab, und erst in den letzten Fractionen kamen wieder schwache Didymstreifen zum Vorschein.

Auch das durch wiederholtes Umkrystallisiren erhaltene didymfreie Lanthansulfat ist, wie schon bemerkt, nicht homogen. Es lässt sich durch weitere Krystallisation in zwei Antheile trennen, von denen das unlösliche Sulfat in unbedeutenden, längen, dünnen Nadeln, das lösliche aber in prachtvollen glasglänzenden Säulen krystallisirt, obwohl beide Arten von Krystallen $9H_2O$ enthalten. Trennt man solches rohe Lanthansulfat nach Überführung in das Oxyd- und Peroxydgemenge durch successive Behandlung mit Ammoniumnitrat in eine Anzahl Fractionen, so enthalten die ersten Lösungen das wahre Lanthan vom Atomgewicht 138·88¹ (vgl. S. 28 meiner citirten Ahhandlung), dessen

¹ Bei weiterer Reinigung des Lanthans fand ich später die folgenden Zahlen für dessen Atomgewicht

<u>Oxyd</u>	<u>Sulfat</u>	<u>Atomgewicht des La</u>
0·7850	1·3658	138·34
2·3500	1·7417	138·06
2·1052	3·6633	138·28
1·0010	1·7411	138·45
1·3807	2·4021	138·36
1·5275	2·6588	138·18
	Mittel	138·28

Da das Atomgewicht des Lanthans innerhalb so weiter Grenzen variiert, so geht daraus die Nothwendigkeit neuer Bestimmungen hervor.

Sulfat bei 15° C. das specifische Gewicht von 3·544 und 3·545 besitzt.

Bei den später erhaltenen weniger basischen Fractionen wächst das Atomgewicht wie folgt:

<u>Oxyd</u>	<u>Sulfat</u>	<u>Atomgewicht</u>
1·1669	2·0227	139·81
1·0358	1·7951	139·85
1·6038	2·7770	140·19.

In diesen Fractionen war kein Didym zugegen, im Funken-spectrum zeigten diese Antheile dagegen schon fremde, nicht dem Lanthan angehörige Linien. Ich glaube, dass man durch die Anwesenheit einer Erde mit höherem Atomgewicht beim Lanthan die etwas höheren, von Cleve¹ für das Atomgewicht dieses Elementes gefundenen Zahlen 139·11—139·65 (im Mittel 139·31 wenn $S = 32·074$) erklären könnte.

Andererseits wurden die didymhaltigen Fractionen in das Peroxyd verwandelt und das letztere mit kaltem Ammonium-nitrat zur Befreiung von Lanthan fractionirt erschöpft. Die darin ungelösten Antheile besaßen folgende Atomgewichte:

<u>Oxyd</u>	<u>Sulfat</u>	<u>Atomgewicht</u>
1·2968	2·2328	142·64
1·9013	2·5490	143·14
0·9341	1·5035	143·35
0·5642	0·9664	143·96.

Sie liessen sich aber durch wiederholte partielle Behandlung mit Ammoniumnitrat in einen an Didym reicheren Niederschlag und eine farblose Lösung trennen. Die letztere enthielt eine Erde² vom Atomgewicht circa 141 z. B.

<u>Oxyd</u>	<u>Sulfat</u>	<u>Atomgewicht</u>
0·9460	1·6362	140·63.

Obwohl sich das Lanthanoxyd vom Didympentoxyd durch seine weit (etwa 29mal) grössere Löslichkeit in Ammonium-nitrat unterscheidet, so haben meine mehrere Monate lang fort-

¹ Cleve, Bihang etc. Bd. 2. Nr. 7. S. 31.

² Dieselbe war durch Behandeln mit Kaliumsulfat von Yttrium befreit.

gesetzten Versuche, auf dieses Verhalten eine directe Trennungsmethode zu begründen, zu keinem günstigen Resultat geführt. Dies habe ich damals nur durch gleichzeitige Gegenwart der vierten Ceriterde, welche das Lanthan- und Didymoxyd begleitet, erklärt. Diese Erde bleibt nämlich beim Didym-superoxyd ungelöst zurück. Da beide Sulfate sowohl das $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$, als auch das $\text{Di}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ mit dieser farblosen Erde verunreinigt sein können, so vermuthete ich, dass diese Erde zwei Sulfate, das eine mit $8\text{H}_2\text{O}$, das andere mit $9\text{H}_2\text{O}$ bildet. Der hohe Gehalt des rohen Didymsulfats mit $8\text{H}_2\text{O}$ an dieser farblosen Erde lässt sich weder auf das Zusammenkrystallisiren der nicht isomorphen Sulfate $\text{Di}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ noch auf blosse „Verunreinigung“ mit Lanthan zurückführen.

b) Beobachtungen physikalischer Natur.

Im Anschluss an die eben angeführten Experimente untersuchte ich das Funkenspectrum verschiedener Antheile der Erden aus dem Cerit.

Bei diesen Versuchen benützte ich eine fünfzellige Grove'sche Batterie, einen Funkeninductor von 30 Ctm. Länge und 12 Ctm. Durchmesser und erzeugte den Funken nach Einschalten einer Leydener Flasche mit Hilfe des von Bunsen construirten Funkenapparats zwischen Kohlenspitzen, die mit dem zu prüfenden Chlorid getränkt waren. Das Funkenspectrum wurde mit Hilfe eines Steinheil'schen Spectroskops mit einem Prisma beobachtet und die empirische Scala dieses Apparates auf Fig. I der meiner ersten Abhandlung beigefügten Tafel, mit der Wellenlängenscala verglichen. Da die Chloride vieler Erdmetalle nur ganz schwache Linien im Funkenspectrum zeigen, so habe ich bei meinen Versuchen auch die allerschwächsten von den unter diesen Bedingungen überhaupt sichtbaren Linien aufgezeichnet. Zunächst wurden die Linien mit Ausschluss der Luftlinien notirt und nachher aus denselben alle Linien des Lanthans, Cers und Didyms eliminirt.

Zu dieser Untersuchung benutzte ich besonders die folgenden Fractionen:

1. die aus dem didymfreien Lanthan durch partielle Fällung mit Ammoniak oder Oxalsäure zuerst niederfallenden, oder,

- was dasselbe ist, Fractionen welche zurückbleiben, wenn man solches Lanthanoxyd durch Behandeln mit einer kalten Lösung von Ammoniumnitrat beinahe vollständig auflöst;
2. die aus beinahe lanthanfreiem Didym erhaltenen letzten Fällungen mit Ammoniak, oder ersten Lösungen in Ammoniumnitrat;
 3. Erden, welche niederfallen, wenn man das schon sehr cerarme, aus Lanthan- und Didymnitrat bestehende Gemenge mit pulverisirtem Magnesit kocht, um die letzte Spur von Cerium zu entfernen;
 4. fällt man die Sulfate der intermediären, zwischen Lanthan und Didym befindlichen Fractionen zur völligen Entfernung des Lanthans und partieller Beseitigung des Didyms (welche dabei ungelöst zurückbleiben) bei Gegenwart von viel Wasser (etwa 600—800 CC.) mit einer wässerigen Lösung von Kaliumsulfat, so bleibt ein bedeutender Theil der Erden in Lösung, der erst durch vollständige Sättigung mit festem Kaliumsulfat gefällt wird, wobei nur sehr wenig Yttererde in Lösung zurückbleibt. Der jetzt erhaltene Rückstand ist, da er etwas Didym enthält, schwach rosenroth, das Funken-spectrum der daraus dargestellten Erden enthält aber eine Anzahl neuer, keinem bekannten Ceritmetall gehörigen Linien. Alle in dieser Fraction beobachteten Linien sind auf Fig. VII der citirten Tafel durch daruntergestellte Punkte bezeichnet. Der Anblick der Zeichnung zeigt aber, dass einige davon (nicht alle) dem Yttrium angehören;
 5. eine Erde, welche durch partielle Fällung der intermediären cerhaltigen Fractionen mit Ammoniak erhalten wurde. Dieselbe enthielt neben einigen Cerlinien eine Anzahl von dem letzteren Element nicht angehörigen Linien. Andere Cerlinien oder Gruppen wurden im Spectrum dieser Fraction nicht beobachtet, obwohl sie sich in Säuren mit gelber Farbe löste.
 6. Das durch Fällung als Oxalat dargestellte ganz lanthanfreie Didymoxyd zeigt, im Funken-spectrum geprüft, 78 (mit den von mir benutzten Spectroskop sichtbare) Linien, von denen bei weiterer Reinigung 18 völlig verschwinden.

Die in den angeführten Fractionen beobachteten Linien, welche keinem bisher bekannten Ceritmetall angehören, habe ich, um Raum zu sparen, auf der meiner ersten Abhandlung beigefügten Tafel, Fig. VIII, alle zusammen gezeichnet, ohne aber aus dem schon angeführten Grunde, ihren Ursprung ausführlicher zu erklären.

Was das Absorptionsspectrum anbelangt, so habe ich zwar, beim Vergleich der intermediären Fractionen mit denen des Didyms, öfters bemerkt, dass, bei gleicher Intensität des Hauptstreifens im Gelb ($\lambda = 590-568$) einige Streifen im Blau (besonders $\lambda = 449-443$) in der ersteren intensiver werden; dieses Verhalten suchte ich mir aber als durch die Gegenwart von Lanthan etc. bedingt, zu erklären, gerade wie sich (vgl. oben) die relative Intensität der Absorptionsstreifen des Didyms im Samarskit ändert, wenn fremde Erden zugegen sind. Brechbarere Strahlen als $\lambda = 410$ konnte ich entweder nur mit Mühe oder überhaupt gar nicht mehr beobachten.

Das oben Mitgetheilte habe ich schon vor längerer Zeit gefunden. Obwohl mir die Darstellung des vierten Ceritoxys in reinem Zustande noch nicht gelungen war, so geht doch aus den angeführten chemischen und physikalischen Beobachtungen seine Existenz ganz unzweifelhaft hervor. Meine ursprüngliche Absicht, die von mir gemachten Beobachtungen über diese Erde erst nach völliger Ausarbeitung des Gegenstandes zu veröffentlichen, muss ich jetzt aufgeben, nachdem Herr Cleve ebenfalls seine noch nicht beschlossenen Untersuchungen über denselben Gegenstand der Pariser Akademie mitgetheilt hat.

Mit der Weiterbearbeitung dieses Themas war ich jedoch seit Anfang November 1881 von neuem beschäftigt und erlaube mir einige von meinen weiteren Beobachtungen in den nachfolgenden Zeilen mitzutheilen.

C. Neue Versuche.

Um ein neues Ceritmetall mit Erfolg zu untersuchen und dasselbe von den schon bekannten Ceritmetallen genau unterscheiden zu können, war es zunächst nöthig, die letzteren in ihrem reinsten Zustande kennen zu lernen und insbesondere eine

gründliche Revision ihrer Atomgewichte auszuführen. Ich habe mich zur Lösung der Aufgabe in diesem Sinne entschlossen, obwohl es mir nicht entgangen war, dass dieselbe mit einem bedeutenden Aufwand von Zeit und Energie verknüpft ist, und ich mich der Gefahr aussetze, die Veröffentlichung meiner bisherigen Beobachtungen über das vierte Ceritmetall zu meinem eigenen Nachtheil zu verschieben. Zunächst wendete ich meine Aufmerksamkeit dem Didym zu.

Atomgewicht des Didyms.

Durch Verarbeitung von neuen Quantitäten Cerit erhielt ich rohes Didymoxalat. Dasselbe wurde mit verdünnter Schwefelsäure so lange ausgekocht, bis die Lanthanlinien im Funkenspectrum vollständig verschwunden waren, und nachher zur Entfernung der noch beigemengten farblosen Erde, welche ich jetzt übereinstimmend mit Herrn Cleve, als Diß bezeichnen will, wiederholt mit verdünntem Ammoniak fractionirt gefällt, bis das letzte Product möglichst homogen war.

Die Beseitigung von letzten Spuren von Cerium ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, doch bei ihrer Anwesenheit bleibt das Didymoxyd selbst beim stärksten Glühen rostfarben bis hellbraun und eignet sich desshalb nicht zur Atomgewichtsbestimmung. Das Oxyd wurde mit Wasser gekocht und verdünnte Salpetersäure aus einer Bürette tropfenweise zugefügt. Bei Gegenwart von wenig Cerium löst sich das Oxyd selbst in der äusserst verdünnten Säure vollständig auf. Durch Versetzen mit einer kleinen Menge Ammoniak wird das Cer zusammen mit etwas Didym als basisches Ceroxydnitrat gefällt und durch mehrmalige Wiederholung desselben Verfahrens mit der abfiltrirten Lösung endlich alles Cer entfernt.

Zur Entfernung von spurenweise vorhandenen Erden, welche löslichere Doppelsulfate bilden, wurde das Nitrat in viel Wasser gelöst und durch Einhängen von Krusten schwefelsauren Kalis das Didym als Kaliumdoppelsulfat ausgefällt. Nach Kochen des letzteren mit Kalilauge wurde das erhaltene Hydroxyd in Salpetersäure gelöst und die Fällung mit Kaliumsulfat noch dreimal wiederholt. Das zuletzt erhaltene Hydroxyd wurde mit wässriger

Ameisensäure gekocht, wobei schon ein Theil des Didyms neben den letzten Antheilen von $\text{Di}\beta$ in Lösung ging, der unlösliche Theil geglüht, gelöst, durch Fällen mit Ammoniak von Spuren von Kali und durch Schwefelwasserstoff von Schwermetallen befreit. Nach Verjagung des Schwefelwasserstoffes und Zusatz von Bromwasser wurde das Didym aus der kochenden Lösung mit reiner Oxalsäure gefällt. Das durch Glühen des Oxalats erhaltene Oxyd ist rein hellaschgrau und darf nicht einen Stich ins Bräunliche besitzen.

In der folgenden Tafel führe ich das Resultat der Atomgewichtsbestimmungen an, welche mit diesem reinsten bisher dargestellten Didym ausgeführt wurden.

	<u>Oxyd</u>	<u>Sulfat</u>	<u>Perc. Di_2O_3</u>	<u>Atomgewicht</u>
<i>A</i>	1·9069	3·2593	58·506	145·36
<i>B</i>	0·7695	1·3148	58·526	145·50
<i>C</i>	0·9631	1·6459	58·515	145·42
<i>D</i>	0·9054	1·5477	58·500	145·31
<i>E</i>	1·0974	1·8749	58·531	145·53
Mittel			58·515	145·42

A bezieht sich auf die ganze Quantität der Erde, ohne sie in einzelne Antheile zu verwandeln ($\text{Di} = 145\cdot36$).

Die Erde wurde ferner in Salpetersäure gelöst und mit Ammoniak partiell gefällt. *B* (145·50) ist das Atomgewicht des zuerst niederfallenden, *D* (145·31) des in Lösung gebliebenen Antheiles.

Nach Vereinigung der Lösungen der beiden Sulfate von *B* und *C*, sowie von Lösungen des ursprünglichen Sulfates (*A*) wurden dieselben mit viel Wasser (etwa 700 CC.) verdünnt und die Lösung partiell mit Kaliumsulfat gefällt. Die Atomgewichtsbestimmung des zuerst niederfallenden Antheiles *C* ergab die Zahl 154·42 und nach Ausfällung der gelösten Antheile durch vollständige Sättigung der Lösung mit festen Kaliumsulfat wurde eine Erde *E* mit dem Atom 154·53 erhalten.

Da die Atomgewichte der gefällten Antheile *B* und *C* einerseits von den in der Lösung bleibenden *D* und *E* andererseits nicht merklich differiren, wie es der Fall sein müsste, wenn das benutzte Didym eine bedeutendere Menge von $\text{Di}\beta$ enthielte, so

kann man annehmen, dass das untersuchte Material schon ziemlich homogen war. Als Mittel aller fünf Bestimmungen ergibt sich für das Atomgewicht des Didyms die Zahl $Di = 145.42$ (für $O = 16$, $S = 32.074$) oder 145.28 (für $O = 16$, $S = 32$). Ich muss annehmen, dass die von mir gefundene Zahl von allen bisher ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen dem wahren Atomgewicht des Didyms am nächsten kommt, besonders da sie mit der Zahl $Di = 145.2$ (unzweifelhaft für $O = 16$, $S = 32$) vollständig übereinstimmt, welche nach Soret¹ von Marignac für das reinste Didym aus dem Samarskit nach Abscheidung aller fremden Erden gefunden wurde.

Erklärung des früher gefundenen Atomgewichtes.

In meiner ersten Untersuchung (l. c.) habe ich für das Atomgewicht des Didyms die Zahl 146.6 gefunden. Um mich zu überzeugen, in welcher Beziehung das damals von mir benutzte Material zu dem jetzigen, a fortiori viel reinerem, steht, habe ich die noch in meinem Besitze befindlichen Didympräparate von voriger Darstellung durch Fractioniren mit verdünntem Ammoniak bearbeitet und so die zuerst niederfallenden Antheile entfernt. Der in Lösung bleibende (später fällbare) Rest wurde zur Atomgewichtsbestimmung verwendet und das folgende Resultat erhalten:

<u>Oxyd</u>	<u>Sulfat</u>	<u>Perc. Di_2O_3</u>	<u>Atomgewicht</u>
0.9750	1.6663	58.512	145.40

Diese Zahl fällt mit dem oben gefundenen Mittel vollständig zusammen und beeinflusst dasselbe bei neuer Berechnung des Mittels gar nicht.

Aus diesem Versuche geht hervor, dass die höhere Zahl $Di = 146.6$ auf die Anwesenheit einer fremden Erde beim Didym zurückzuführen ist, welche das wahre Atomgewicht desselben erhöht, aber durch wiederholte Fällung mit Ammoniak wenigstens zum grössten Theile beseitigt werden kann, da sie

¹ Soret, C. r. LXXXVIII. 422.

durch dieses Reagens vor dem Didym gefällt wird. Ohne dieselbe vorläufig für eine neue Erde erklären zu wollen, möchte ich sie der Kürze halber als „Di γ “ bezeichnen.

Durch die Anwesenheit dieser Erde beim Didym liessen sich ebenfalls die bedeutend höheren, von Cleve für das Atomgewicht des Didyms gefundenen Zahlen ($Di = 146.8-147.4$) erklären. Das Di γ besitzt jedenfalls ein höheres Atomgewicht als 145.4, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass dasselbe sogar mehr als $Di = 146.6$ beträgt. Das Di γ scheint auch in dem, aus dem Gemenge der Lösungen von Lanthan- und Didymnitrat durch Kochen mit Magnesit zur Entfernung des Ceriums erhaltenen Niederschlage enthalten zu sein, da im Funkenspectrum der aus letzterem erhaltenen Erden neue Linien vorkommen. Aus meinem zur obigen Atomgewichtsbestimmung benutzten Didym habe ich, bei der Befreiung von Cer durch wiederholte Fällung mit Ammoniak, den grössten Theil von Di γ unzweifelhaft zu gleicher Zeit entfernt, kann aber nicht annehmen, dass mir schon jetzt die vollständige Beseitigung desselben aus meinen Didympräparaten gelungen ist, so dass ich die Zahl $Di = 145.4$ noch als ein der wahren Zahl allerdings schon sehr nahes Maximum betrachte.

Erde mit niederem Atomgewicht.

Die von Herrn Cleve jetzt als Di β bezeichnete und mit der von mir oben (siehe Abth. B) angeführten unzweifelhaft identische Erde, kommt in meinem Didym ($Di = 145.4$) entweder gar nicht oder nur in sehr kleiner Menge vor, da mir ihre Existenz bei meinen Versuchen wohl bekannt war und ich mir die grösste Mühe genommen hatte, dieselbe durch das oben beschriebene Verfahren so weit als möglich aus meinen Didympräparaten zu beseitigen. Diese Erde erscheint aber in den nach Ausfällung des Didyms ($Di = 145.4$) erhaltenen und wiederholt mit K_2SO_4 behandelten lanthan- und yttriumfreien Mutterlaugen wieder, da aus denselben bei neuer Fractionirung mit Ammoniak eine, allerdings stark didymhaltige Erde mit niederem Atomgewicht erhalten wurde, wie aus den folgenden Bestimmungen hervorgeht:

<u>Oxyd</u>	<u>Sulfat</u>	<u>Perc. R₂O₃</u>	<u>Atomgewicht</u>
1·3565	2·3231	58·391	144·56
1·7396	2·9793	58·389	144·54
1·8133	3·1087	58·330	144·13
1·1146	1·9148	58·210	143·30

Das Di β war unzweifelhaft auch in den älteren Präparaten von Marignac, welche die Zahlen:

Di = 143·40, 143·53, 143·82, 143·84, 143·99, im Mittel 143·71
(wenn O = 16, S = 32·074)

ergeben haben, sowie denen von Hermann, Zschiesche und Erk:

Di = 142·4, 142 und 142·48

vorhanden.

Über die Stellung des Di β unter den Elementen lässt sich bisher Nichts sagen; da aber sein Äquivalent ungefähr 47 beträgt, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das vierfache oder fünffache Multiplum dieser Zahl (188 oder 235) das wahre Atomgewicht des Di β vorstellt.

Schluss.

Aus dem Angeführten wird ersichtlich, dass jetzt die Chemie des Didyms beinahe eben so complicirt wird, wie die Chemie des Erbiums, da sich das „Erbium“ von Bahr und Bunsen bekanntlich später als ein Gemenge der folgenden Erden erwies: 1. das wahre Erbium, 2. Terbium, 3. Ytterbium, 4. Scandium, 5. Holmium, 6. Thulium, sowie noch anderer, wenig bekannter Erden. Aus der von mir ausgeführten Untersuchung der Funken-spectra der Ceriterden geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Zahl der neuen im Cerit vorkommenden Erden keineswegs schon erschöpft ist.

Aus diesem Grunde müssen auch die Untersuchungen über das höhere Oxyd des Didyms vom Neuen aufgenommen werden, um zu entscheiden, inwiefern die von mir aufgestellte Formel Di₂O₅ durch die Anwesenheit kleiner Mengen fremder Erden beeinflusst wird. Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes wird jetzt

nach directen Methoden ausgeführt werden müssen, um die den indirecten Methoden anhaftenden Fehler vollständig zu beseitigen.

Ich besitze eine bedeutende Quantität von Didympräparaten, mit deren systematischer Zerlegung ich eben beschäftigt bin und hoffe über das Resultat mit der Zeit referiren zu können. Ich will nur bemerken, dass Herr Cleve die Freundlichkeit hatte, mir vorzuschlagen, dass wir Beide unsere schwierigen Untersuchungen über das Didym ungestört weiter fortsetzen sollen.

Zum Schlusse glaube ich es kaum hervorheben zu müssen, dass ich keineswegs die Absicht habe, Herrn Cleve gegenüber Prioritätsansprüche zu erheben, da aus dem oben Angeführten mit hinreichender Klarheit hervorgeht, dass wir Beide die obige Entdeckung des Diß ganz unabhängig von einander gemacht haben.

Owens College, Manchester, 12. Juni 1882.
