

Die Zerlegung des Didyms in seine Elemente.

Von Dr. Carl Auer v. Welsbach.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

I. Theil.

(Mit 2 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juni 1885.)

Die Endergebnisse meiner Untersuchungen über die Gruppe der Metalle der seltenen Erden behandle ich, soweit sie der Wissenschaft unbekannt oder wenig bekannte Gebiete berühren, in einer Reihe gesonderter Publicationen, um den allgemeiner interessirenden Theil jener Arbeiten leichter zugänglich zu machen.

Ein neues Trennungsverfahren der fractionirten Krystallisation der Lanthan- und Didymammoniumdoppelnitrate in stark salpetersaurer Lösung, wobei sich diese Körper sehr different verhalten, machte es möglich, nicht nur das Lanthan dem Didym nach wenigen Operationen vollständig zu entziehen und ersteres zum grossen Theile rein zu erhalten, wobei jede beliebige Menge mit fast gleichbleibender Mühewaltung verarbeitet werden konnte, sondern auch das Didym selbst in seine specifischen Bestandtheile zu zerlegen. Nach mehrhundertfacher Wiederholung des Trennungsverfahrens lagen die gewonnenen Elemente in reichlichem Masse und in reinem Zustande vor.

Die Absorptionsspectren der Verbindungen dieser Elemente sind Theile des für das Didym bisher als charakteristisch geltenden Absorptionsspectrums. Werden diese Elemente in gewissem Percentsatz vereinigt, so tritt sowohl die Farbe der Lösung, wie das ursprüngliche Spectrum des Didyms unverändert wieder auf.

Das Didymspectrum ist sonach in gewissem Sinne die Summe der Absorptionsspectren der neuen Elemente.

Das das Didym auszeichnende Emissionsspectrum gehört einem einzigen Körper an, dessen sämtliche intensive Absorptionsstreifen mit den Bändern der glühenden Erde coincidiren.

Die Funkenspectren der neuen Elemente sind glänzend und diese sind in ähnlicher Weise gewissermassen Theile des Didymfunkenspectrums.

Die Verbindungen der beiden neuen, bisher rein dargestellten Elemente sind von verschiedener Färbung. Die des ersten, dem Lanthan am nächsten stehenden Elementes sind rein und intensiv lauchgrün, die des letzten, dem Lanthan am fernsten stehenden prachtvoll rein rosa oder amethystfarben.

Das letztere Element bildet die Hauptmenge der „Zerlegungselemente“ des Didyms.

Die bei diesen Arbeiten angewendeten Methoden zur Erzeugung, Fixirung der Spectren u. s. f. finden sich in meinem der Akademie der Wissenschaften in Kürze zu übergebenden Arbeiten „Beiträge zur Spectralanalyse“.

Das obenerwähnte Trennungsverfahren gründet sich auf die geringere Löslichkeit des Lanthansalzes und auf die grosse gradatim bedeutend ansteigende Löslichkeit der Ammoniumdoppelnitrate der Didymelemente in salpetersaurer Lösung. Während ersteres in Salpetersäure fast unlöslich und luftbeständig ist, ist das davon differenteste Salz, wenn es schon durch Eindampfen bis zur Syrupconsistenz zum Erstarren gebracht worden ist, ausserordentlich reichlich löslich und namentlich bei Gegenwart von ein wenig Salpetersäure überaus hygroskopisch.

Das Ammonium kann in diesen Verbindungen ersetzt werden durch: Na, K, Li, Mg.

Die Natriumverbindung eignet sich vorzüglich zur letzten Reinigung der gewonnenen leicht löslichen, als Ammondoppelsalze nur mehr schwer krystallisirbaren Producte. Die Verbindungen der anderen Elemente eignen sich zur Trennung der Didymelemente nicht.

Als Rohmaterial nimmt man ein Gemenge von Didym und Lanthannitrat, wie es etwa durch Verarbeitung des Cerits erhalten werden kann, keinesfalls das nach allen bisherigen Verfahren mehr oder weniger mühsam herzustellende reine Didymsalz; die Gegenwart des Lanthans erleichtert die Trennung um Vieles. Man muss mit sehr reichem Material beginnen. Ich habe etwa $2\frac{1}{2}$ Kilogr. der gemengten Nitate in Arbeit genommen. Eine vorhandene kleine Menge von Ceronitrat schadet hiebei nicht.

Die Lösung des Nitratgemenges wird mit der entsprechenden Quantität Ammoniumnitrat versetzt, mit Salpetersäure (ungefähr ein Zehntel concentrirter Salpetersäure) angesäuert und in einer geräumigen Porzellanschale soweit eingedampft, bis sich auf der angeblasenen Oberfläche kleine Kryställchen auszuscheiden beginnen. Dann gibt man noch etwas Wasser zu. Man mag das bei lanthanreichen Lösungen auch für die späteren Operationen als Regel nehmen. Weitere allgemeine Directiven sind für alle Processe nicht zu geben, da sich die Löslichkeitsverhältnisse auch bei fast unveränderter Farbe der Lösung oder der Krystalle im Verlaufe der ganzen Untersuchungsreihe ändern. Wichtig ist es, dass nach dem Krystallisationsprocesse schöne, aus fast ausgebildeten Krystallen bestehende Drusen gewonnen werden. Einige Übung ist da nöthig.

Man lässt die Lösungen immer ungefähr 24 Stunden krystallisiren.

Nach dem Abgiessen der Mutterlauge bringt man die Krystalle auf einen grossen Trichter und wäscht mit ein wenig concentrirter Salpetersäure nach; man gibt die Waschlöslichkeit der Mutterlauge zu und diese wird neuerdings eingedampft. Es ist zweckmässig, in die fast erkaltete Lösung Kryställchen einer früheren oder späteren fast gleichwerthigen Fraction einzuwerfen, um der namentlich bei an didymreichen Fractionen möglichen starken Übersättigung vorzubeugen. Man wiederholt das Eindampfen der jeweilig restirenden Mutterlauge etwa 6—8mal, man erhält so 6—8 Fractionen, sie bilden die erste Reihe. Die ersten enthalten fast alles La, die letzten fast alles Di. Die erste Fraction ist blass rosafarben, die späteren sind successive intensiver gefärbt.

Die Absorptionsspectren zeigen noch keine nennenswerthe Veränderung. Man krystallisirt nun aus der Mitte aus, gibt die

erste Fraction zur ersten der früheren Reihe und fährt so fort, Producte gleichen Gehaltes vereinigend. So entwickelt sich eine Zwischenreihe. Beginnt dann mit dem Umkrystallisiren der vereinigten Fractionen, und zwar krystallisirt man aus der Mutterlange der ersten, die zweite und sofort.

Die ersten Antheile werden nach wenigen Reihen wasserhell: Lanthan. Diese Lanthanpräparate wurden zurückgestellt. Die letzten Fractionen der Reihen enthalten neben den das Didym begleitenden, sehr interessanten Elementen der Yttergruppe kein Lanthan mehr. Schon während der nächsten Reihen beginnen sich die ersten Antheile der Lanthanfraction gelblich-grün zu färben. Die Didymfractionen werden etwas blässer. Man vereinigt diese letzten Antheile immer wieder und wieder, bis zuletzt eine kleine Menge erhalten wird, die das Krystallisationsvermögen verloren hat.

Bei diesem Stadium des Trennungsprocesses will ich etwas verweilen, um eine eingehende Besprechung einiger Präparate der fünften Reihe etwa zu geben und nehme Bezug auf die in Tafel I, Fig. 1, gegebene Zeichnung des Absorptionsspectrum des Didymnitrates in Lösung. Die Zeichnung stimmt im Wesentlichen mit jener von Bunsen aufgenommenen überein. Das Nitrat war früher mit Hilfe des Oxydverfahrens gewonnen worden und war so gut wie rein.

Die Absorptionsspectren der äussersten Glieder der angesprochenen Reihe sind bereits auffallend verschieden geworden.

Die am Anfange stehende Fraction zeigt ausserordentlich verstärkt die Absorptionsbänder in Blau Scala 146—148 nahe der Sonnenlinie *F* und Scala 156—159, jenen in Violett Scala 179—185.

Die Absorptionsstreifen im Gelb und Grün sind viel schwächer geworden, waren an Intensität den eben angeführten weit nachstehend. Die am Ende der Reihen stehende Fraction zeigt alle jene Bänder sehr schwach, welche die erst besprochene charakterisirten, jene, welche dort erblassten, traten hier als mächtige Streifen auf.

Die Salze der ersteren waren schmutzig gelbgrün, jene der letzten schön rosafarben.

Feinheit in diesen Spectren, wie auch Absorbitionsstreifen anderer Elemente mögen erst später besprochen werden.

Alle Spectren wurden unter den gebotenen Vorsichtsregeln untersucht.

Obwohl durch alle bisherigen Beobachtungen die Möglichkeit, dass die in Rede gestandenen Spectren etwa Variationspectren des Didyms seien, fast ausgeschlossen erschien, so unterliess ich es doch nicht, die verschiedenen denkbaren Fälle eingehender zu verfolgen. Ich fasse hier in gedrängter Kürze die wichtigeren Resultate zusammen.

Das Absorptionsspectrum der Nitate ist identisch mit jenem der Doppelnitate. Eine Lösung der farblosen (La) Producte einer der ersten Reihen wurde mit einem Tropfen der letzten Mutterlauge versetzt — das Spectrum blieb unverändert.

Die Gegenwart anderer Erden, wie Ceronitrat, äussert in keiner Weise Einfluss auf die besprochenen charakteristischen Streifen.

Salpetersäure aber verändert die Spectren in nachhaltiger Weise. Die Influenz dieses Agens ist so gross, dass in den zuletzt erhaltenen Mutterlaugen die oben hervorgehobenen nur mehr schwach auftretenden Streifen im Blau ganz ausgelöscht werden können. In jener Lösung, in welcher diese Bänder überaus intensiv sind, bekommen sie bei Zusatz von concentrirter Salpetersäure ein verschwommenes, undeutliches Gepräge.

Die zu diesen im Gegensatze stehenden Streifen werden nur wenig verändert.

Stark verdünnte Salpetersäure ist ohne störenden Einfluss auf das Spectrum. Es ist desshalb geboten, bei Untersuchungen dieser Spectren die überschüssige Salpetersäure zu entfernen, oder mit Wasser zu verdünnen; man macht gewöhnlich letzteres, da die Lösungen in einer Concentration vorliegen, die selbst bei ganz kurzer Schichte jede Feinheit in Lage und Art der Absorptionsbänder verlöschen würde.

Alle zur Untersuchung genommenen Fractionen enthielten nur seltene Erden.

Nach diesen Ergebnissen war über die Möglichkeit der Zerlegung des Didyms in seine Elemente kaum mehr ein Zweifel berechtigt.

Aber von da an führte ein unendlich mühseliger Weg zum Ziel.

Was ich über die Fortsetzung des Trennungsverfahrens bis zur 15. Reihe, einschliesslich der zahlreichen Zwischenreihen, zu sagen habe, lässt sich in Weniges zusammenfassen. Die Quantität der reinen Lanthanfractionen wird immer geringer; es ist fast die Gesammtmenge des im Rohmaterial enthalten gewesenen Lanthans gewonnen.

Die Grünfärbung der ersten auf die Lanthanfractionen folgenden Fractionen dieser Reihen wird immer intensiver und reiner; es fällt trotz zahlreicher Operationen immer schwerer, daraus farblose Producte zu gewinnen.

Der eine Theil der Absorptionsstreifen in den ersten Fractionen der letzten Reihen des Didyms ist fast verschwunden. Die mittelstehenden Fractionen sind mischfarbig; die Lösungen zeigen einen Stich ins Röthlichgelbe, das Absorptionsspectrum zeigt im Blau und Violett bei nur centimeterlanger Schichte zollbreite Absorptionsbänder; die Streifen im Grün treten immer mehr und mehr zurück.

Die Krystallisationen dieser Reihen werden wie früher mit concentrirter Salpetersäure ein wenig gewaschen.

Das Fractioniren am anderen Ende dieser Reihen hat den Zweck, die nicht mehr deutlich krystallisirbaren Antheile anzureichern.

Die fast syrupdicke Mutterlauge wird mit der Pumpe von dem Krystallaggregat abgesaugt. Es lässt sich in dieser Weise nach vielen Reihen eine nicht unbeträchtliche Menge gewinnen. Die letzten krystallinen Ausscheidungen können mit Salpetersäure nicht mehr gewaschen werden, da sie darin sehr reichlich löslich sind, auch ist diesen Fractionen eine sehr grosse Hygroscopicität eigen.

Die Absorptionsstreifen, welche die Fractionen am Anfange der Reihen charakterisieren, sind fast verschwunden. Eine Reihe anderer im Didym nicht existirender Bänder tritt hier auf; jene des Samariums und Decipiums sind deutlich erkennbar. In diesen Fractionen ist auch die Gesammtmenge der übrigen Yttererden enthalten.

Nach der 15. Reihe habe ich die in der Mitte stehenden Fractionen dieser Reihen zurückgestellt und spätere Fractionen ähnlicher Zusammensetzung mit diesen vereinigt.

Diese Producte sind überaus löslich in verdünnter Salpetersäure und krystallisiren in schönen, wohlausgebildeten Krystallen. Sie sind prachtvoll rosenroth gefärbt und wären nach den bisherigen Ansichten reines Didymsalz.

Die weiteren Trennungen der Anfangsglieder der Reihen, die fast farblosen Producte werden natürlich immer zurückgestellt und finden weiter keine specielle Erwähnung mehr, wurden nun bis zur 20. Reihe fortgesetzt.

Die ersten Fractionen waren rein lauchgrün; obwohl noch lanthanhältig, war deren Absorptionsspectrum in centimeterdicker Schichte ausserordentlich intensiv. Es bot den gleichen Anblick, wie jenes in Figur 2, Tafel I gezeichnete.

Zu dieser wie in den folgenden Fractionen liess sich bereits neben dem Funkenspectrum des Lanthans ein anderes glänzendes Spectrum erkennen.

Eine später folgende Fraction war gelbgrün; sie zeigte einen sehr schwachen Absorptionsstreifen im Grün, die übrigen Streifen waren bei gleichem Percentgehalt der Lösung an Salz und gleich langer Absorptionsschichte noch intensiver wie bei den eben besprochenen Fractionen.

Eine der nach diesen folgenden Fractionen war blassrosa und zeigte intensiver, neben den Absorptionsstreifen der früheren Glieder, die Streifen im Gelb und Grün. Die Gesammtmenge entsprach etwa dem 20. Theil der in Arbeit genommenen Erden.

Die nachfolgenden Zwischenreihen hatten den Zweck, das ganze vorhandene Material in diese drei Hauptfractionen zu vereinigen und die kleine Menge Cer, die sich hier anhäuften und aus einer früheren Verarbeitung stammte, zu entfernen.

Es gibt da nur einen einzigen exacten Weg. Das Abscheidungs mittel ist die stark carbonathältige Erde selbst. Man erhält das Cer in einer auch in Wasser völlig unlöslichen Verbindung.

Es würde mich in dieser Arbeit zu weit führen, wollte ich Einzelheiten des neuen Verfahrens angeben, umso mehr als es da auf manchen Kunstgriff ankommt, weil die Cerabscheidung umso schwieriger gelingt, je weniger das Gemenge von Didymelementen enthält. Ich hoffe es später einmal in seiner allgemeinen Form nachtragen zu können.

Interessant ist die Färbung anderer als der erwähnten Verbindungen der Körper dieser Fractionen.

Die Oxalate des ersten Theiles waren grün, des zweiten gleichfalls, aber etwas stärker, die des letzten Theiles unrein weiss mit einem Stich ins Gelblichgrüne. Die Farbe der in geringer Menge vorhandenen rosafarbenen Oxalate eines Theiles der Didymelemente ist der Grünfärbung des anderen Elementes fast complementär.

Die Erden der grüngefärbten Antheile waren braunkohlenschwarz. Nach der bisher gegebenen Darstellung des Trennungsprocesses halte ich es für unnöthig, der zahlreichen Operationen, welche von da an bis zur völligen Reindarstellung des in diesen Fractionen in reichlicher Menge enthaltenen Elementes noch nöthig waren weiter speciell zu gedenken. Sie hatten gleichzeitig den Zweck, über die Frage der weiteren Zerlegbarkeit der erhaltenen Präparate zu entscheiden. Die Beantwortung fiel in negativem Sinne aus. Trotz aller Bemühungen war eine Umgestaltung des Spectrums jener Fractionen nicht mehr hervorrufbar.

Es ist daher in hohem Grade wahrscheinlich, dass in diesen Endproducten (die frei waren von jeder Spur von Lanthan, und fast frei von jeder Spur der anderen durch intensive Absorptionsspectren ausgezeichneten Elemente des Didyms) die Verbindung eines der wahren Elemente des Didyms vorlag.

Ich will nun vorerst den Verlauf des Trennungsprocesses der am anderen Ende der Reihen stehenden Fractionen beschreiben, welche mit der Reindarstellung des zweiten Elementes endigen, um dann die wichtigsten Eigenschaften der neugewonnenen Körper im Zusammenhalte derselben zu geben.

Durch Fortsetzen des Fractionirens der letzten krystallinischen Ausscheidungen nach der 15. Reihe etwa, wurde die Menge jener schon oben besprochenen, am Ende der Reihen stehenden Körper vermehrt.

Nachdem die erhaltene Quantität etwa den 20. Theil der angewendeten Erden betrug, wurden diesem Producte vorerst die Yttererden entzogen.

Die Lösung mit Oxalsäure, in in meinen früheren Arbeiten wiederholt besprochener Weise gefällt, die fast trockenen Oxalate in der Platinschale geglüht.

Die Erde ist mässig geglüht, schmutziggelb und wird heftig geglüht grauweiss, ohne später weiter diese Farbe zu verändern. Die salpetersaure Lösung derselben ist rein rosafarben.

Die Yttererden werden nach dem Oxydverfahren durch die basisch salpetersauren Salze abgetrennt. Auf Details kann ich an dieser Stelle nicht eingehen, umso mehr, als ich schon früher einmal in ähnlichen Fällen genauere Angaben mittheilte. Nach dreimaliger Fällung war die rückständige Mutterlauge frei von jeder Spur von Yttererden.

Aus diesen Fractionen muss man eine Reihe bilden, um namentlich in der letzten Fällung enthaltene beträchtliche Mengen jenes Didymelementes zurückzugewinnen. Die gewonnenen von Didymelementen freien, basisch salpetersauren Salze sind überaus interessante Präparate, deren eingehende Besprechung ich in meiner Arbeit über Samarium und verwandte Elemente geben werde.

Nach diesen Trennungen zeigte das gewonnene Präparat nur mehr schwach noch die Absorptionstreifen des Samariums und fast unverändert einen jener Streifen, die die Lösungen des anderen Elementes charakterisiren. Das gewonnene $\frac{Di}{2}$ ist also schon ziemlich rein geworden.

Die Fortsetzung des Trennungsverfahrens in der bisherigen Weise ist nicht mehr möglich, da auch der ytterterdefreie Körper nicht recht krystallisirbar ist. Man bedient sich nun der Natrium- oder Natriumammoniumdoppelsalze. Dieselben werden leicht und schön, aber meist klein krystallisirt erhalten und lassen sich wiederum mit etwas Salpetersäure waschen; sie sind prachtvoll amethystroth gefärbt.

Man bildet aus den Fractionen in gleicher Weise eine Reihe wie früher. Wieder waren sehr zahlreiche Operationen nöthig um endlich ein Präparat zu erhalten, das ich als rein betrachten durfte. Nähere Angaben wären interesselos. Gleichzeitig mit der Durchführung dieses Verfahrens wurde ein anderes zur Reindarstellung erfolgreich zur Anwendung gebracht. Nachdem aus den Rückständen durch vielfaches Wiederholen der bekannten Operationen neuerdings eine nicht unbeträchtliche Menge ziemlich reinen Materials abgetrennt worden war, wurden die letzten in

Lösung immerhin nicht undeutlich noch die Absorptionsstreifen von Fig. 2 zeigenden Antheile, um demselben das energische Krystallisationsvermögen zurückzugeben, mit etwa ein Drittel reinen Lanthansalzes versetzt. Es gelang so durch Wiederaufnahme des Krystallisationsverfahrens nach mehreren Reihen gleichfalls in nicht unbeträchtlicher Menge ein fast reines Präparat zu gewinnen.

Obwohl sich im Spectrum dieser Präparate (bei einigermaßen langer Schichte, so dass die charakteristischen Absorptionsstreifen ihre deutliche Structur längst verloren hatten), deutlich erkennbare fremde Linien vorfanden, so ist bei der grossen Empfindlichkeit dieser Reaction die Genauigkeit der übrigen Bestimmungen nicht nennenswerth alterirt. Die in Rede stehenden Absorptionsstreifen sind in der Zeichnung des so gewonnenen Körpers natürlich nicht registrirt; sie sind allem Anscheine nach nicht etwa identisch mit den Streifen des oben besprochenen Elementes. So war es denn endlich gelungen, jenen im Grossen und Ganzen durch die zweite Hälfte der Absorptionsstreifen Didyms ausgezeichneten Körper zu erhalten und damit den Nachweis der Zerlegung des Didyms in seine Elemente endgiltig zu erbringen. Das Absorptionsspectrum desselben erleidet in seinen charakteristischen Bändern bei weiterem Fractioniren keine Veränderung mehr. Ich ging bei den Bestrebungen, dieses festzustellen, so weit, dass ich trotz mehrerer Reihen schliesslich nur wenige Gramme der Erde in Lösung als Mutterlauge erhielt und habe dies bei den einzelnen Reindarstellungen wiederholt.

Ich wende mich nun einer Besprechung der Eigenschaften der gewonnenen Elemente zu.

Die Absorptionsspectren der Nitate dieser Elemente in wässriger Lösung finden sich auf Taf. I zusammengestellt.

Fig. 2 und 3 stellt sie dar, erzeugt mittelst einer concentrirteren Lösung, Fig. 4 und 5 in stark verdünnter Lösung. Fig. 6 und 7 gibt das Krystalspectrum der beiden Ammoniumdoppelnitate bei approximativ gleichem Absorptionsvermögen und Fig. 8a und b das Absorptions- und Emissionsspectrum des Oxydes des in Fig. 3, 5 und 7 charakterisirten Elementes. Es ist natürlich, dass zum Vergleiche nur das Absorptionsspectrum des Oxydes Anwendung finden kann.

Fig. 1.

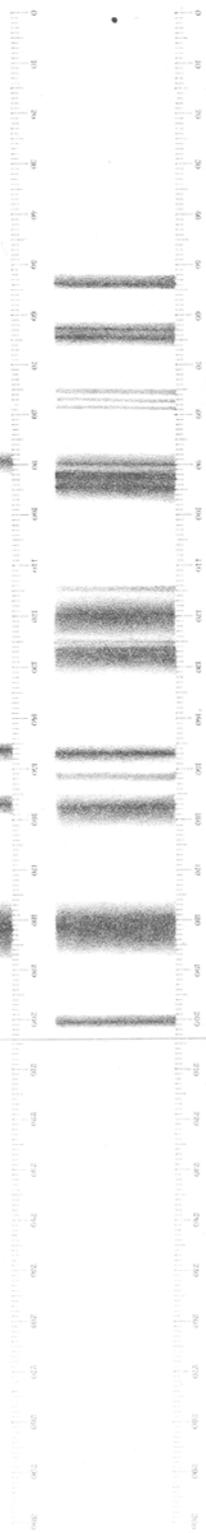


Fig. 2.

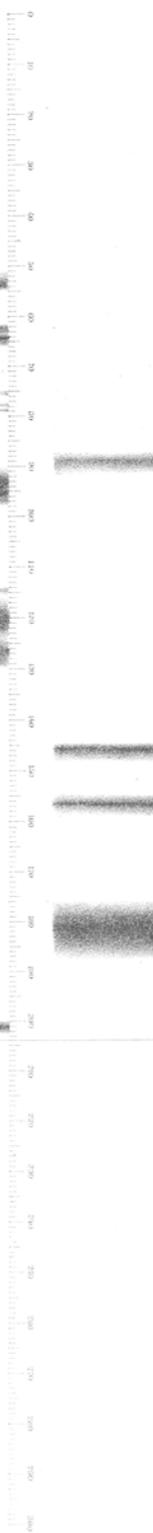


Fig. 3.



Fig. 4.



Fig. 5.



Fig. 6.

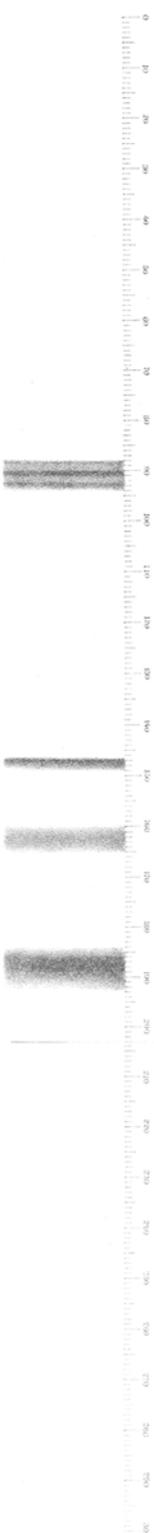


Fig. 7



Fig. 8 a



Fig. 8 b



Fig. 9



Fig. 10



Mit Ausnahme des in Fig. 2 und 3 gezeichneten Absorptionsbandes im Gelb nahe der Na-Doppellinie Scala 90 bedürfen diese Zeichnungen kaum einer weiteren Erklärung. Das in Fig. 1, wie erwähnt, dargestellte Didymspectrum lässt ohneweiters erkennen, dass es annähernd die Summe der Absorptionsstreifen der beiden neuen Elemente enthält.

Die Streifen im Gelb von überaus verschiedener Intensität und ganz anderer Structur liegen nahe nebeneinander, sich wenig übergreifend. Ich mache in dieser Beziehung noch auf das Spectrum verdünnter Lösungen und das Krystalspectrum der gleichen Verbindungen der beiden Körper aufmerksam.

Ein Emissionsspectrum besitzt nur jenes Element, das in seinem Äusseren so nahe dem Didym steht. Das Absorptionsspectrum der neuen Erde, im reflectirten Lichte aufgenommen, coincidirt in allen Streifen vollkommen mit dem Emissionsspectrum des Didyms oder des neuen Elementes. Es ist variabel, wie das des Didyms; durch Zusatz einer Spur von Erbinerde lässt es sich in ein völlig anderes verwandeln. Um Irrthümern vorzubeugen, hebe ich hervor, dass dieses Spectrum mit Ausnahme einer Andeutung im Grün sonst keine Linie der beiden Körper enthält. Es ist charakterisirt durch eine scharf begrenzte, relativ intensive Linie im Roth und mehrere Bänder im Gelb. Es ist das Verbindungsspectrum. Die Gegenwart von Yttrium ist günstig. Durch Zugabe von Phosphorsäure wird beim Glühen diese Verbindung wieder zerstört und nun tritt das vom Oxydspectrum wenig verschiedene Phosphatspectrum beider Körper auf.

Die Funkenspectren kann ich eingehender erst hier erwähnen, da die Wiedergabe zahlreicher, während der Trennung gemachter Beobachtungen bei der complicirten Art dieser Spectren sehr erschwert ist.

Die mit Hilfe der neuen Funkenapparate erzeugten Funkenspectren werden nach einer neuen Manier gezeichnet; diese Diamant- oder Asphaltzeichnungen werden ohne mikrometrische Messung und ohne Schätzung des Abstandes mit der grössten Genauigkeit an jener Stelle des Beobachtungsfernrohres aufgenommen, an der das Bild entsteht. Diese Spectralmikrozeichnungen sind leicht im grossen Maßstabe reproductionsfähig und erleichtern in sehr

vollkommener Weise die spectralanalytische Untersuchung. Da indess eine eingehendere Besprechung, ohne welche ein völliges Verständniss solcher reproducirter Spectren nicht möglich ist, an dieser Stelle mir nicht statthaft erscheint, so lege ich dieselben dieser Arbeit nicht bei und füge, um eine annähernde Vorstellung der Spectren der beiden neuen Elemente zu ermöglichen, eine in Bunsen'scher Manier entworfene Zeichnung der hellsten Liniengruppen bei. Die oben erwähnten Tafeln finden in der citirten Spectralarbeit ihre eingehende Besprechung; dem zweiten Theile dieser Untersuchung werde ich sie dann einverleiben können.

Die Funkspectren haben eine sehr grosse Ähnlichkeit. Beide sind ausserordentlich linienreich. Das Spectrum desjenigen Elementes, dessen Absorptionsspectrum in Fig. 2 gegeben ist, findet sich auf Taf. II, Fig. 9; es ist glänzender als das des anderen Elementes. Diesem ersteren Spectrum ist eine auffallende Gruppe im Grün charakteristisch. Gruppen im Gelb und Blaugrün sind weniger markant.

Das zweite Element besitzt gleichfalls eine helle Gruppe im Grün, daneben bemerkenswerthe Gruppen im Gelb und Blau. Sein Spectrum ist in Fig. 10, Taf. II gezeichnet. Die Wellenlänge der Funkenlinien werde ich später veröffentlichen.

Die chemische Ähnlichkeit der beiden Elemente ist in den meisten Fällen überaus gross, die grösste, die man zwischen Elementen bisher kennen gelernt hat. Dasjenige, das durch die Absorptionsbänder im brechbareren Theile des Spectrums gekennzeichnet ist, bildet ein Nitrat, das etwas weniger leicht basisch wird, als das Nitrat des anderen Elementes. Wollte man daraufhin eine Trennung der beiden Körper bewirken, müssten die Fällungen viele tausendmal wiederholt werden.

Wie schon erwähnt, bildet das eine Element grüne Salze und grüne Lösungen, während das andere reine rosafarbene Lösungen und prachtvoll amethystfarbene Salze gibt, beide Reihen leiten sich von der Sesquioxydstufe ab.

Dies gilt voraussichtlich für alle Verbindungen, mit Ausnahme der Oxyde, natürlich nicht immer in gleich grosser Masse. Die Oxyde dieser Körper sind sehr interessante Verbindungen und in diesen ist der schärfste Unterschied der beiden Elemente in chemischer Beziehung gelegen.

Das Oxyd des immer zuerst besprochenen Elementes, das durch heftiges Glühen des Nitrates, Oxalates etc. im Platintiegel gewonnen wird, ist dunkel-, fast schwarzbraun und besitzt die allgemeinen Eigenschaften der Superoxyde. Es löst sich in verdünnter Schwefelsäure unter reichlicher Entwicklung von Sauerstoff u. dgl. mehr. Es ist leicht reducirbar zu grünlich-weißem Sesquioxyd.

Die Untersuchung des höheren Oxydes, welche nach Bunsen's jodometrischer Methode vorgenommen wurde, ergab nach Bestimmung des Atomgewichtes aus dem Sesquioxyde annähernd die Formel: M_4O_7 .

Über alle diese Verhältnisse werde ich später noch eingehend berichten.

Das glänzend schwarzbraune Oxyd zeigt folgendes sehr charakteristisches Verhalten. Erhitzt man ein Klümpchen der Erde in der Reductionszone des Bunsenbrenners, so wird es grünlichweiss. Stellt man nun den Luftzutritt ab und lässt die Erde im Leuchtgasstrom erkalten, wobei sie ihre helle Färbung behält, denn es hat sich das Sesquioxyd gebildet, so kann man sie nicht so schnell durch die oberen Theile des Brenners führen, ohne dass sie nicht wenigstens oberflächlich in die sauerstoffreichere Stufe des schwarzbraunen Oxyds überginge. Die Farbenveränderung tritt also fast plötzlich ein. Mit verdünnter Schwefelsäure wie anderen Säuren behandelt, löst sich das Sesquioxyd schon in der Kälte zu schön grüner Flüssigkeit mit den charakteristischen Absorptionsspectren.

Das Oxyd des anderen Elementes zeigt diese Veränderlichkeit in seinen Oxydationsstufen nicht. Heftig geglüht, ist es blau, aber nicht lebhaft gefärbt und verändert seine Farbe beim Glühen in keiner Zone. Etwas verunreinigt wird es matter gefärbt, zuletzt ist es nur mehr aschgrau. Es löst sich wie das erste sehr leicht in Säuren und trägt den Charakter der Sesquioxyde dieser Gruppe.

Beiden Oxyden ist das Vermögen des Sauerstoffübertragens gemeinsam, besonders aber kommt diese Eigenschaft dem ersten zu. Glüht man eine etwas dichte Perle desselben in der Flamme, dreht rasch ab und wieder auf, so dass der Leuchtgasstrom mit

Luft gemengt die Perle bespült, so glüht sie in intensivster Weise weiter und bringt das Gemenge in einiger Höhe von der Ausflussöffnung alsbald zum Entflammen.

Da sonach die exacte Zerlegung des Didyms in mehrere Elemente realisirt ist, so schlage ich vor, die Bezeichnung Didym nunmehr ganz zu streichen und beantrage, für das erste Element, entsprechender Grünfärbung seiner Salze und seiner Abstammung die Benennung:

Praseodym mit dem Zeichen Pr

und für das zweite, als das „neue Didym“, die Benennung:

Neodym mit dem Zeichen Nd.

Aus den Atomgewichtsbestimmungen, die in allen Einzelheiten nach Bunsen ausgeführt wurden, ergaben sich als vorläufige Werthe für Praseodym = $143 \cdot 6$, für Neodym = $140 \cdot 8$, wobei dem entsprechenden Oxyd die allgemeine Formel M_2O_3 zukommt.

Die dargelegten Eigenschaften der beiden Elemente klären viele bei dem Didym bisher einander so widersprechenden Ergebnisse der chemischen Untersuchung desselben genügend auf.

Ich habe im Laufe meiner Darlegung von mehr als von diesen beiden Elementen gesprochen. Es bezog sich dies zum Theil auf merkwürdige Beziehungen der Absorptionsspectren der Präparate der Neodymreihe. Es lassen sich diese Erscheinungen nur weiter verfolgen mit Hilfe grosser Spectralapparate mit starker Dispersion; ich werde darauf, im Falle bestimmter Resultate, in meiner Publication über die Wellenlängen der Funkenlinien der neuen Elemente zurückkommen. Heute schon darüber zu berichten, wäre verfrüht; so viel nur lässt sich bestimmt sagen, dass, sollte die weitere Untersuchung auf diesem Gebiete den Beweis der Existenz neuer Körper erbringen, diese nur in minimen Quantitäten im Didym zugegen sind.

Nicht betont habe ich ferner das eigenthümliche Verhalten des Lanthans während der letzten Reihen. Es ist kaum daran zu zweifeln, dass dieser Körper früher oder später, wie jetzt das Didym, sein „Zwillingsbruder“, aus der Reihe der Elemente scheiden wird.

An dieser Stelle sage ich Herrn Prof. A. Lieben und seinem Assistenten Herrn Dr. S. Zeisel für die freundliche Fürsorge, mit der sie meine Arbeiten unterstützten, meinen besonderen Dank.
