

# Die Zerlegung des Ytterbiums in seine Elemente

(Nachtrag)

von

**C. Auer v. Welsbach,**

w. M. k. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Jänner 1913.)

Einige Jahre nach dem Erscheinen meiner ersten Abhandlung über die Zerlegung des Ytterbiums ließ ich die aus den ersten Trennungsprozessen im Jahre 1905 zurückgestellten Aldebaranium- und Cassiopeiumfraktionen wieder in Arbeit nehmen.

Sie wurden entsprechend ihrem Gehalte und der Trennungstendenz des Verfahrens zunächst zu einer neuen, aus 30 Gliedern bestehenden Reihe zusammengestellt. Die Anfangsglieder dieser Reihe bestanden aus den Cp-armen, die Endglieder aus den Cp-reichsten Fraktionen.

Nach 40 Reihen etwa war die Trennung soweit vorgeschritten, daß die Anfangs- und Endglieder der Reihe als rein bezeichnet werden konnten. Von da ab wurden in regelmäßigen Zwischenräumen unter fortlaufender spektroskopischer Kontrolle die rein gewordenen Fraktionen abgestellt.

Anfangs verlief der Trennungsprozeß überaus langsam. Später aber, nach ein paar Hundert Reihen etwa, trat eine auffällige Beschleunigung ein. Die Zahl der von den reinen Ad-Fraktionen zu den reinen Cp-Fraktionen führenden Glieder der Reihe nahm stetig ab. Mit der 300. Reihe waren fast zwei

Drittel des im Ausgangsmaterial enthalten gewesenen Cp rein abgeschieden worden.

Da es mir bei der optischen Prüfung der, gegen die 300. Reihe zu, abgestellten Anfangsfractionen schien, als ob neben dem Ad-Spektrum noch andere bisher nicht beobachtete Linien auftauchten, ließ ich die Reihe abstellen, um die gewonnenen Fractionen einer genauen chemischen und spektroskopischen Prüfung unterwerfen zu können. Das Abstellen begann mit der 307. Reihe und endigte, indem mit jeder neuen Reihe die erste Krystallfraction ausgeschieden wurde, mit der 320. Reihe. Unter diesen Fractionen fanden sich mehrere, die fast nur aus Ammonoxalat bestanden.

Der Cp-Gehalt der 1. Fraction der 308. Reihe betrug optisch geschätzt ungefähr 3%. Dann aber stieg er rasch an. In der 1. Fraction der 311. Reihe war er schon 30%, in der 1. Fraction der 314. Reihe 60%, der 317. Reihe 99% und in der 1. Fraction der 320. Reihe 100%.

In der gleichen sprunghaften Weise nahm der Ad-Gehalt ab.

Es war naheliegend, dieses ganz räthelhafte, mit den bisher gewonnenen Erfahrungen in direktem Widerspruche stehende Verhalten dem Einflusse eines zwischen Ad und Cp stehenden Körpers zuzuschreiben. Allein die spektroskopische Prüfung der Fractionen lieferte hierfür, wie ich vorgreifend bemerken will, keine bestimmten Anhaltspunkte. Es bleibt somit zurzeit unaufgeklärt.

## Die Darstellung der reinen Salze.

### a) Cassiopeium.

Die Krystallfractionen wurden in Wasser, die Sedimente, die sich in den Mutterlaugen während des langen Stehens abgeschieden hatten, in den Laugen selbst in der Hitze gelöst und diese Lösungen mit Salpetersäure vorsichtig gefällt; hierauf mit so viel Wasser verdünnt, daß die Lösungen während des Erkaltens noch saures Ammonoxalat fallen ließen. Das war wichtig zu beachten, weil die Ammonoxalate der seltenen Erden, namentlich jene des Cp und Ad nur in einer, saures

Ammonoxalat in Übersättigung enthaltenden Lösung nicht oder nur in Spuren löslich sind.

Die Niederschläge wurden mit kochendem Wasser aufgenommen, die Lösung mit etwas Salpetersäure versetzt, klären gelassen, dann filtriert und nach dem Trocknen zu Oxyd verglüht.

Hierbei gewann ich folgende Mengen:

aus den Laugen der Reihen 42 bis 146 .....	3·4 g (Cp 1)
aus den Endfraktionen und Laugen der nächsten hundert Reihen .....	18·2 g (Cp 2)
aus den Fraktionen bis zur 300. Reihe.....	8·7 g (Cp 3)
aus den Laugen bis zur 320. Reihe .....	6·2 g (Cp 4).
In den Krystallfraktionen der 308. bis 320. Reihe dürften noch enthalten sein .....	<u>12·0 g</u>
	Zusammen ... 48·5 g.

Sonach waren in dem in Arbeit genommenen Ytterbiumoxyd, dessen Menge, wie erinnerlich, sich auf rund 500 g belief, nur etwa 10% Cassiopeiumoxyd enthalten.

Alle die oben angeführten Cp-Präparate ließen unter sich, soweit das Cp-Spektrum in Betracht kam, keine spektralen Unterschiede erkennen. Sie waren, wie die chemische Prüfung zeigte, alle mit ein wenig Ca, etwas SiO<sub>2</sub> und einer Spur, durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbarer Körper verunreinigt.

Die Verarbeitung dieser verschiedenen Cp-Präparate erfolgte getrennt. Zunächst nahm ich die mit Cp 1 bezeichnete Partie in Arbeit. Der Gang sei im folgenden kurz geschildert.

Das Oxyd wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung eingengt und der Rückstand bis zur Stickoxydentwicklung erhitzt. Die Schmelze war trüb. In Wasser gelöst, gab sie eine trübe Lösung und eine geringe Menge eines flockigen Niederschlages, der sich auf Zusatz von etwas Salpetersäure nicht veränderte; filtriert und mit Wasser gewaschen, trat keine Trübung auf (Th = 0). Spektralprüfung des Niederschlages: SiO<sub>2</sub>!; Th = 0.

In die angesäuerte Nitratlösung wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach 16 Stunden schied sich daraus eine

geringe Menge eines bräunlichen Sulfides ab. Nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes wurde die Lauge mit Ammonitrat versetzt, hierauf mit Ammoniak bis zur Bildung einer flockigen Trübung gefällt und dann gekocht, der Rückstand nach 24 Stunden filtriert, in Salpetersäure gelöst, neutralisiert und mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gekocht.

Spektralprüfung der Fällung: Cp!; Th = 0.

Die Cp-Nitratlösung wurde dann kochend mit ausgekochtem verdünnten Ammoniak gefällt. Ein Teil des reinen Hydrates wurde in Salpetersäure gelöst und das Nitrat geschmolzen.

Das Funken- und Bogenspektrum dieses Cp-Präparates wurde von F. Exner und E. Haschek sowie von J. M. Eder und E. Valenta genau gemessen. Die ersteren berichteten darüber in ihrem Standardwerk: »Die Spektren der Elemente bei normalem Druck«, 1912, Verlag Franz Deutike, Leipzig-Wien, die letzteren in ihrem großen Werke: »Atlas typischer Spektren«, 1911, Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien.

Die aus der Mitte der Reihen stammende Hauptmenge (Cp 2) bestimmte ich für die Ermittlung des Atomgewichtes. Die Verarbeitung dieses Anteils erfolgte in ähnlicher Weise wie bei Cp 1. Doch war diesmal die Abscheidung der Kieselsäure, obwohl dieses Präparat weniger davon enthielt als Cp 1, nicht völlig gelungen. Das ein wenig Kieselsäure enthaltende Cp-Hydrat wurde in Salpetersäure gelöst, die erkaltete Lösung mit Schwefelsäure in geringem Überschusse versetzt, eingedampft und schließlich abgeraucht. Hernach wurde die erkaltete Masse in kaltem Wasser gelöst, die Lösung von der darin suspendierten Kieselsäure durch Filtration getrennt und die klare Cp-Lauge nach Ansäuern mit Salpetersäure mit glührückstandsfreier Oxalsäure gefällt.

Die Mutterlauge der Cp-Oxalatfällung wurde verdampft und abgeraucht; der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit Salpetersäure versetzt und mit Oxalsäure gefällt. Die Mutterlauge dieser zweiten Cp-Oxalatfällung wurde abermals eingedampft und der Rückstand dann verglüht. Die

Spektralprüfung des Residuums ergab: Cp, etwas Ca, Na und Spuren von Zn und Mn.

Durch heftiges Glühen des Oxalates in einer keine flüchtigen Metalle enthaltenden Platinschale wurde das Cp-Oxyd als rein weißes Pulver gewonnen. Spektralprüfung: Cp, rein. Ad = 0; Alkalien und Calcium = 0.

Zur spektroskopischen Prüfung auf Ca mußten, nebenbei bemerkt, Kupferkathoden genommen werden, weil das gewöhnliche käufliche Platin, als Pol verwendet, für sich schon, und zwar zumeist sehr deutlich die charakteristischen Linien des Ca im Blau und Violett zeigte.

Dieses Cp-Oxyd war, wie eine neuerliche Prüfung ergab, wider Erwarten noch immer mit Spuren von Kieselsäure verunreinigt. Es wurde nochmals in Salpetersäure gelöst, die klare Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Überschusse versetzt und langsam eingeengt. Hierbei schied sich das Sulfat in schönen, glasklaren Krystallen aus.

Die Mutterlauge, die nur mehr wenig Sulfat enthielt, wurde abgossen und die Krystalle wiederholt mit heißem Wasser gewaschen. Das wasserfreie Cp-Sulfat in möglichst wenig Wasser gelöst, gab nun eine völlig klare Lösung. Sie wurde mit glührückstandsfreier Oxalsäure gefällt, das Oxalat sorgfältig gewaschen und hernach verglüht:  $\text{Cp}_2\text{O}_3$ ; rein.

Dieses Oxyd verwendete ich zur Atomgewichtsbestimmung, worüber ich unten berichte.

---

Die unangenehmen Erfahrungen, die ich bei der Verarbeitung der nach dem Ammonoxalatprozeß gewonnenen seltenen Erden, namentlich in bezug auf deren Verunreinigung durch Kieselsäure gemacht hatte, bestimmten mich, die weiteren Verarbeitungen nach einem anderen zweckmäßigeren Verfahren vorzunehmen.

Dieses neue Verfahren gründet sich darauf, daß die Erdsulfate, die bekanntlich sehr schön und mutterlaugefrei krystallisieren, in kalter verdünnter Salpetersäure-Schwefelsäure sehr schwer löslich sind, während die Verunreinigungen, wie Kalk, Kieselsäure, Platinmetalle und dergleichen mehr, darin

mehr oder weniger leicht löslich sind. Je nach der zu verarbeitenden Menge und je nach dem Grade der Reinheit der Erden wählt man verschiedene Ausführungsformen, von denen ich einige im folgenden kurz besprechen will.

Cp 3; 8·7 g. Das Oxyd wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung filtriert, mit 6  $cm^3$  Schwefelsäure allmählich versetzt und erhitzt. Das ausgeschiedene Sulfat wurde gewaschen, wasserfrei gemacht, dann in Wasser gelöst und zuletzt die Lösung langsam eingeengt. Das gebildete Cp-Sulfat erwies sich als völlig rein. Alle Verunreinigungen waren in der ersten Mutterlauge geblieben.

#### b) Aldebaranium.

Zur Darstellung der Ad-Salze dienten die ersten Fraktionen der Reihen 61 bis 115. Sie enthielten insgesamt 210 g Aldebaranerde, die wiederum mit etwas Ca, SiO<sub>2</sub> usw. verunreinigt war.

Das Oxyd wurde in einer geräumigen Platinschale mit Wasser angefeuchtet, dann mit konzentrierter Salpetersäure angerührt und in der Wärme gelöst; die Lösung mit Wasser verdünnt, erkalten gelassen, filtriert und mit 180  $cm^3$  Schwefelsäure unter leichtem Umrühren versetzt, dann wurde sie am Wasserbade allmählich bis zur beginnenden Krystallisation erhitzt. Fünf Sechstel des in Lösung gewesenen Ad-Salzes schieden sich als Sulfat von der Formel  $Ad_2(SO_4)_3 + 8 aq$  ab. Dieses Salz wurde mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über der freien Flamme, doch unterhalb Rotglut, entwässert. In kaltem Wasser gelöst, lieferte es eine klare Lösung. Durch vorsichtiges Erhitzen wurden daraus in mehreren Anteilen schön krystallisierte, reine Sulfate gewonnen. Die Krystalle der zweiten Ausscheidung wurden zur Atomgewichtsbestimmung benutzt.

Bei weiterem Eindampfen der ersten Sulfatmutterlauge schied sich nochmals etwas Sulfat aus. Es gab mit Wasser eine trübe Lösung, aus der nach längerem Stehen eine geringe Menge eines weißen Niederschlags ausfiel; wie die spektroskopische Untersuchung zeigte, bestand er hauptsächlich aus Barium und Blei.

Ich wende mich nun zur Besprechung der aus den Reihen 296, 303 und 306 gewonnenen Fraktionen. Sie lieferten zusammen  $10\cdot6\text{ g}$  Oxyde. Mit Salpetersäure übergossen, lösten sie sich sehr rasch. Die Lösung, die anfangs tiefgelb war, wurde beim Kochen alsbald farblos. Die erkaltete, ziemlich gesättigte Lösung zeigte bei  $3\cdot5\text{ cm}$  langer Schichte ein schwaches Absorptionsband im Gelbgrün, nahe dem entsprechenden Bande des Nd.

Ich stellte die Erde zunächst rein dar. Die Lauge wurde verdünnt, mit  $5\text{ cm}^3$  Schwefelsäure versetzt und erwärmt. Beim Erscheinen der ersten Kryställchen wurde das Erhitzen unterbrochen und die Lauge in der Kälte krystallisieren gelassen. Es bildeten sich allmählich prachtvolle Krystalle des wasserhaltigen Sulfats. Sie wurden gewaschen und auf reinem Filtrierpapier getrocknet. Das reine Sulfat zeigte ein ähnliches Absorptionsspektrum wie die Nitratlösung. Durch weiteres Eindampfen der ersten Mutterlauge wurden noch einige Krystallausscheidungen erhalten, die durch Umkrystallisieren gereinigt wurden. Die Endlauge wurde eingedampft und dann abgeraucht. Sie hinterließ nur wenig Rückstand, der in Wasser bis auf eine leichte Trübung löslich war. Das Filtrat zeigte kein Absorptionsspektrum.

Ein Teil der ersten Sulfatausscheidung wurde geröstet, in Wasser gelöst und in die Lösung, die völlig klar war, nach dem Ansäuern Schwefelwasserstoff eingeleitet; es erfolgte keine Fällung. Das aus der Sulfatlauge dargestellte Oxalat zeigte insbesondere im feuchten Zustande sehr scharf das Absorptionsband im Gelb. Das Oxalat wurde verglüht, die schwach gelb gefärbte Erde in Salpetersäure gelöst. Die Lösung, die anfangs gelb war, wurde später von selbst farblos. Sie zeigte, halbgesättigt, bei  $30\text{ mm}$  langer Schichte deutlich das charakteristische Band im Gelb:  $\lambda = 582$ . Sie wurde eingedampft und das Nitrat geschmolzen. Ich bezeichne dieses Präparat mit »Ad 5«.

Zur sicheren Feststellung der elementaren Natur des Aldebaraniums wie auch zur leichteren Erkennung des den Ad-Fractionen anscheinend beigemengten Körpers war es

notwendig, jene Anteile des Ad zur Untersuchung heranzuziehen, die den zu untersuchenden Fraktionen möglichst fern standen. Das waren jene Anteile des Ad, die trotz vielfacher Trennungen in den Er-Tu-Fraktionen verblieben waren und die sich schließlich in den Mutterlaugen und Endfraktionen der Tu-Reihen angesammelt hatten.

Alle diese Fraktionen lieferten fast reine Ad-Präparate. Eines dieser kann als eine Art Standardpräparat gelten, denn es lag den Messungen von F. Exner und E. Haschek sowie jenen von J. M. Eder und E. Valenta über das Ad-Spektrum zugrunde. Ich bezeichne es mit »Ad 1«.

### Die spektroskopische Untersuchung.

Zur exakten Wertung aller im Laufe dieser Schilderung erwähnten Präparate photographierte ich deren Gitterspektren unter gleichen Versuchsbedingungen einzeln auf hochempfindliche, sehr dünne Bromplatten, schnitt dann aus diesen Spektrogrammen schmale Streifen aus, reihte sie unter Voranstellung des Pt-Spektrums, mit Cp 1 beginnend, lagerichtig aneinander und verglich sie direkt mit der Lupe.

Hierbei ergab sich, daß keines der Präparate als völlig rein bezeichnet werden konnte. Denn in den Spektren der Cp-Präparate traten noch die intensivsten Linien des Ad, in jenen der Ad-Präparate aber noch die stärksten Linien des Cp deutlich auf. Selbst Ad 1, das den Cp-Fraktionen so fernstand, enthielt noch ein wenig Cp.

Ich zog daher auch noch jene Ad-Fraktionen zur Untersuchung heran, die gegen die Mitte der Tu-Reihen zu standen. Ich wählte sie aus der in der Trennung am weitesten vorgeschrittenen Tu-Ammonoxalatreihe. Sie seien bezeichnet mit »Ad-Tu 1, Ad-Tu 2 und Ad-Tu 3«. Alle diese Fraktionen waren frei oder fast frei von Cp. Sie enthielten Tu in ansteigender Menge, Ad-Tu 1 wenig, Ad-Tu 3 ziemlich viel, etwa 40%. In diesem letzteren Präparate waren schon alle Tu-Elemente enthalten. Ich reihte die Spektren dieser Fraktionen den anderen an.

Aus dieser Reihe von Spektrogrammen konnte nun ohne weiteres festgestellt werden, daß die charakteristischen Linien



der Spektren des Cassiopeiums und des Aldebaraniums von Präparat zu Präparat in fast völlig gleichmäßiger Weise beziehungsweise abnahmen, das heißt keinen nennenswerten partiellen Intensitätsschwankungen unterlagen.

Die elementare Natur dieser beiden Körper war sonach außer Frage gestellt.

Ad 5, dessen Spektrum noch alle stärkeren Cp-Linien enthielt, konnte gewissermaßen als Endglied, Ad-Tu 2, das durch die Gesamtmenge der abgeschiedenen Ad-Salze von Ad 5 getrennt war, als Anfangsglied der Reihe der Ad-Präparate gelten.

Ein zwischen Ad und Cp stehender Körper mußte sich also in Ad 5 in viel reichlicherem Maße finden als in Ad-Tu 2.

Die Spektren dieser beiden Fraktionen waren mithin auf die Intensitätsunterschiede ihrer Linien zu prüfen.

Um derartige Prüfungen möglichst rasch und sicher ausführen zu können, ist es zweckmäßig, die zu vergleichenden Spektren einschließlich des Pol-Spektrums unter sorgfältiger Wahl der Expositionszeit in schmalen Streifen direkt so übereinander zu photographieren, daß bestimmte Bezirke aller Spektren gleichzeitig überblickt und in jedem Spektrum genaue Wellenlängenmessungen vorgenommen werden können.

Solche Messungen, von denen ich im Laufe meiner Arbeiten sehr viele zu machen hatte, seien in der Folge, der Kürze halber, »Vergleichsmessungen« genannt.

Vergleichsmessung 1: Pt—Ad 5—Ad-Tu 2. Bezirk 2700 bis 3400. Im Spektrum von Ad 5 traten, von den Cp-Linien natürlich abgesehen, tatsächlich eine Reihe ziemlich intensiver Linien auf, die in Ad Tu 2 schwach oder nahezu verschwunden waren. Einige dieser seien im folgenden angeführt, wobei ich bemerke, daß diese Wellenlängen um jeder Verwirrung in Zukunft vorzubeugen, teilweise nach den Tabellen von Exner und Haschek korrigiert worden sind:

2741·82	2927·99	3014·60	3254·40
65·67		17·70	61·63
72·70		47·18	3309·50

Ich verglich nun Cp 1 und Ad 5. Bezirk 2700 bis 3400. Belichtungszeit 180 Sek.

Vergleichsmessung 2: Pt—Cp 1—Ad 5.

Die Intensität der stärksten Cp-Linien war im Ad 5-Spektrum  $i = 1$ , die der Ad-Linien im Cp 1-Spektrum  $i = 2$ , Ad-Linie 3289·50,  $i = 10$ .

Es fanden sich 1. Linien, die in beiden Spektren fast gleich stark waren:

2621·24

2821·25

97·02.

2. Linien, die im Ad-Spektrum ungefähr dreimal so stark als im Cp-Spektrum waren:

2653·85

2750·60

2946·40

70·70

3005·85.

Auch diese Linien schienen für das Vorhandensein eines oder mehrerer Mittelelemente zu sprechen und man hätte danach erwarten dürfen, daß sie mit den aus Vergleichsmessung 1 ermittelten wenigstens teilweise übereinstimmen würden. Das aber war sonderbarerweise nicht der Fall.

Vergleichsmessung 3: Pt—Cp 1—Ad-Tu 2. Bezirk 2700 bis 3300.

In diesen beiden Spektren traten einige fast gleichstarke gemeinsame Linien 2821·25 und 2851·23 auf, von denen die erste sich auch in der Messung 2 fand.

Da Ad-Tu 2, wie oben erwähnt, einen ziemlich beträchtlichen Tu-Gehalt besaß und es demzufolge nicht leicht war, die Ad-Linien stets in ganz gleicher Stärke zu erhalten, so schien es mir geboten zu sein, diese Aufnahmen unter Verwendung eines weniger Tu-reichen Präparates zu wiederholen. Ich wählte hierzu, als ich mich etwa  $1\frac{1}{2}$  Jahre später wieder diesen Arbeiten widmen konnte, Ad-Tu 1, dessen Gehalt an Tu nur ein sehr geringer war.

Vergleichsmessung 4: Pt—Cp 1—Ad 5—Ad-Tu 1. Bezirk 6500 bis 2600. Belichtungszeit 180 Sek.

Die typischen Ad-Linien der Spektren Ad 5 und Ad-Tu 1 waren von gleicher Intensität.

Wider alles Erwarten zeigten diese beiden Spektren, auch in bezug der übrigen Ad-Linien keine bemerkenswerten Unterschiede. Auch »gemeinsame« Linien konnte ich nicht entdecken.

Dieser spektroskopische Befund sprach demnach gegen die Annahme eines dritten zwischen Cp und Ad stehenden Ytterbiumelementes. Allerdings hat auch dieses Resultat nur eine bedingte Geltung, da es ja leicht möglich wäre, daß der fragliche Körper nur ein schwaches und wenig charakteristisches, erst bei langer Belichtungszeit hervortretendes Funkenspektrum besäße.

Angesichts der oben erwähnten, so verschiedenen und widerspruchsvollen Ergebnisse unterließ ich es vorläufig, weitere Versuche in dieser Richtung zu machen.

Nicht unerwähnt möchte ich es an dieser Stelle lassen, daß auch Exner und Haschek bei ihren Arbeiten über die Spektren der Ytterbiumelemente zu diskrepanten Resultaten kamen.

So fanden sie bei ihren ersten Bestimmungen, die mit den älteren, weniger reinen Präparaten ausgeführt worden waren, daß in den Spektren von Cp und Ad mehrere Linien — im Bogenspektrum 5, im Funkenspektrum 3 — mit fast gleicher Intensität auftraten, sonach als gemeinsame aufzufassen waren.<sup>1</sup> Bei ihren neuen Messungen<sup>2</sup> dagegen, die sich auf die reinsten bis jetzt gewonnenen Präparate beziehen, fanden sie solche Linien nicht mehr; den früher als gemeinsam bezeichneten Linien kamen nun ganz andere Intensitätswerte zu.

Dafür aber traten nun in beiden Spektren wechselweise Linien gleicher Wellenlänge auf, die viel geringere Intensitätsunterschiede aufwiesen, als alle übrigen.

Es waren durchweg ziemlich schwache Linien.

<sup>1</sup> Exner und Haschek, Zur Spektroskopie der seltenen Erden. Diese Sitzungsber. Bd. CXIX, Abt. IIa (1910).

<sup>2</sup> Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. Wien (1912).

Überblickt man alle die im vorstehenden mitgeteilten merkwürdigen Ergebnisse: die sprunghafte Trennungstendenz im letzten Stadium des Scheidungsprozesses; das sonderbare chemische Verhalten der Mittelfractionen, das spektroskopisch keine befriedigende Aufklärung fand; die krassen Diskrepanzen der spektroskopischen Prüfungen selbst, die in gewissem Sinne an eine Veränderlichkeit der Spektren gemahnen, so neigt man zur Annahme, daß es sich hier um Erscheinungen handle, die auf ein von der Forschung noch nicht erschlossenes Gebiet hinweisen.

### Die Atomgewichtsbestimmungen.

Eine Reihe von Bestimmungen, die ich unter Verwendung ziemlich großer Versuchsmengen (2 bis 3 g  $\text{Cp}_2\text{O}_3$ ) nach dem gewöhnlichen Verfahren machte, zeigten nicht jenen Grad von Übereinstimmung, der sich nach der Sorgfalt, mit der sie ausgeführt worden waren, hätte erwarten lassen.

Zwei Umstände waren es namentlich, die das Resultat in störender Weise beeinflußten. Erstens die geringe Widerstandsfähigkeit des Cp-Sulfats beim Erhitzen, die es schwierig gestaltete, das oft in dicken, klumpigen Krystallen abgeschiedene wasserhaltige Sulfat ohne teilweiser Zersetzung in das wasserfreie Salz zu überführen und zweitens die Verunreinigung, die die ziemlich beträchtliche Oxydmenge beim wiederholten heftigen Glühen, durch Aufnahme von aus der Substanz des Platintiegels stammender Körper erleidet. Äußerlich machte sich diese Verunreinigung schon durch Gelbfärbung des Oxyds kenntlich. Diese Verfärbung trat an der Oberfläche und an allen Stellen, wo das Oxyd mit dem Platin in Berührung kam, besonders deutlich auf.

Diese vom Oxyd absorbierten Körper gehen später mit in Lösung, bleiben beim Krystallisieren des Sulfats in der Lauge und scheiden sich beim Abrauchen der Schwefelsäure als dunkelgelber oder grauer, am Sulfat und an der Tiegelwand haftender Anflug aus. Er ist zumeist wasserlöslich. Da weder die Menge noch die Umsetzungsverhältnisse dieser Körper

bekannt sind, so konnten sie nicht in Rechnung gestellt werden. Der Gewichtsverlust, den der Tiegel durch diesen Absorptionsprozeß erfährt, ist nicht unbeträchtlich und schwankt je nach der Dauer des Glühens und je nach der Menge der Versuchssubstanz. Bei den vorliegenden Bestimmungen betrug er 0·2 bis 0·5 *mg*.

Diese Erscheinung des Verfärbens zeigen bekanntlich auch andere, keine Eigenfarbe besitzenden seltenen Erden, wie z. B. das Yttriumoxyd. Man hat sie einer Verflüchtigung des Platins oder anderer mit diesem legierten Metalle zugeschrieben. Das ist aber nicht ganz richtig; denn der von mir verwendete Platintiegel, der, seit mehr als 30 Jahren im Gebrauch, ein mehrhundertmaliges anhaltendes Glühen durchgemacht hatte, zeigte nach halbstündigem Erhitzen im Gebläse bis zur Weißglut fast keine Gewichtsabnahme. Es hat sich also bei dieser weit höheren Beanspruchung, als es bei der Analyse der Fall ist, von der Substanz des Tiegels nichts verflüchtigt.

Daß die Verfärbung der Oxyde tatsächlich in keiner Beziehung zu dem Platin selbst steht, beweist übrigens der direkte Versuch. Glüht man nämlich eine weiße Erde in einem Gefäße aus chemisch reinem Platin, so bleibt sie weiß oder verfärbt sich nur in einem kaum erkennbaren Maße. Ich habe diese Sache, die nicht nur vom chemischen, sondern auch vom physikalischen Standpunkte interessant ist, später weiter verfolgt und gefunden, daß von den heute bekannten Platinmetallen hauptsächlich das Ruthenium es ist, das die Gelbfärbung der Erden bedingt.

Nach den oben mitgeteilten Erfahrungen war es somit unumgänglich notwendig, ein neues, den gegebenen Verhältnissen angepaßtes Verfahren der Atomgewichtsbestimmung auszuarbeiten. Nach einigen Versuchen gelang das auch. Im folgenden sei dieses Verfahren, das ich sowohl für die Atomgewichtsbestimmung des Cp wie auch für die des Ad angewendet habe, in seinen Grundzügen geschildert.

Das Ausgangsprodukt bildet das schön und mutterlaugenfrei kristallisierende, wasserhaltige Sulfat von der Formel

$M_2(SO_4)_3 + 8 \text{ aq.}$  Sowohl das Cp-Salz wie auch das Ad-Salz sind in trockener Luft völlig beständig.

Das Sulfat wird zunächst so lange gerieben, bis keine glitzernden Krystallflächen mit freiem Auge mehr wahrzunehmen sind. Merkwürdigerweise läßt sich, nebenbei bemerkt, das Sulfat des Ad sehr leicht, das des Cp hingegen nur sehr schwer zerkleinern.

So vorbereitet, wird das Sulfat in einen etwa  $50 \text{ cm}^3$  haltenden Platintiegel eingetragen, hierauf 24 Stunden in den Exsikkator gebracht und dann gewogen. Ein Trocknen am Wasserbade ist namentlich bei Cp nicht statthaft.

Durch vorsichtiges Erhitzen wird es entwässert. Das wasserfreie Salz wird nun in reichlichem Überschusse, etwa zu gleichen Gewichtsteilen, mit fein pulverisierter, glührückstandsfreier Oxalsäure versetzt, die Masse mit einem Glasstäbchen gut durchgerührt und unter gleichzeitiger Bedeckung des Tiegels, mit Wasser bis zu zwei Drittel der Tiegelhöhe übergossen. Nach vorsichtigem Umrühren wird der Tiegel auf das Wasserbad gebracht und bis zur Lösung der überschüssigen Oxalsäure erwärmt. Man läßt dann erkalten und sammelt das gebildete, fein krystalline Oxalat auf einem nahezu aschefreien kleinen Filter und spült gut nach; die an der Tiegelfwand festhaftenden Anteile des Oxalats bleiben im Tiegel. Man wäscht sorgfältig aus, faltet das Filterchen mit der Platinpinzette zusammen, legt es eine Weile auf reines Filtrierpapier und drückt es sodann noch feucht in den Platintiegel ein.

Lauge und Waschwasser werden vereinigt, ein Drittel davon mit Ammoniak neutralisiert, alles wieder vermischt, in der Platinschale bis nahe zur Sättigung eingedampft und erkalten gelassen.

Hat sich bei dieser Behandlung, wie es zumeist der Fall ist, ein wenig Niederschlag gebildet, so bringt man ihn auf ein kleines Filterchen und dampft die Lauge bis zur beginnenden Krystallisation ein. Die gebildeten Krystalle werden sorgfältig gewaschen, dann in Wasser gelöst und mit dieser Lösung die Nachfällung ausgewaschen. Sie wird mit der Hauptmenge vereinigt.

Bei richtiger Ausführung des Verfahrens sind diese letzten Laugen alle erdfrei, weil, wie ich eingangs betont habe, die Ammonoxalate der Ytterbiumelemente in einer gesättigten Lösung von saurem Ammonoxalat nicht löslich sind. Vorsichtshalber aber empfiehlt es sich, die Laugen auf ihren Erdgehalt zu prüfen. Sie werden eingedampft, verraucht, der Rückstand gelinde geglüht, mit etwas Schwefelsäure befeuchtet und nach dem Abrauchen dieser mit etwas Wasser aufgenommen. Die Lösung wird mit ein wenig fester Oxalsäure versetzt, erwärmt und einige Stunden stehen gelassen. Ein etwa ausfallender Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit Wasser mit der Hauptmenge vereinigt. Der die Oxalatfällungen enthaltende Tiegel wird auf dem Wasserbad erwärmt, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen, dann über der freien Flamme unter reichlichem Luftzutritt bis zur völligen Zerstörung des Oxalates erhitzt und schließlich im Gebläse bis zum konstanten Gewicht geglüht.

Nach Beendigung des Versuches wird der Tiegel entleert, der an der Wand haftende Oxydrest in Salpetersäure gelöst, der Tiegel gut abgespült, geglüht, gewogen und der Gewichtsverlust ermittelt. Ist dieser nur gering, 0.1 mg nicht übersteigend, mag er vernachlässigt werden.

Andernfalls aber ist es geboten, den Gehalt des Oxydes an Platinmetallen zu bestimmen. Bei meinen Versuchen betrug er zwei Drittel jener Menge, die der Tiegel im Laufe der Operationen verloren hatte.

Die nach dem vorstehenden Verfahren ausgeführten Bestimmungen ergaben folgende Werte:

$$0 = 16.$$

#### a) Cassiopeium.

I. Sulfat	= 2.0428,	Oxyd	= 1.0394	.....	175.06
II. Sulfat	= 2.0197,	Oxyd	= 1.0274	.....	174.96
III. Sulfat	= 2.4044,	Oyyd	= 1.2232	.....	175.00.

Atomgewicht des Cassiopeiums = 175.00.

*b) Aldebaranium.*

- I. Sulfat = 2·0530, Oxyd = 1·0392 . . . . . 172·98  
II. Sulfat = 2·0891, Oxyd = 1·0575 . . . . . 172·99  
III. Sulfat = 2·1155, Oxyd = 1·0710 . . . . . 173·04.
- Atomgewicht des Aldebaraniums = 173·00.