

**Die modifizirte  
Chromsäure - Trennungsmethode in ihrer  
Anwendung auf die Ceritelemente.**

Von Dr. C. Richard Böhm.

Die Reindarstellung der seltenen Erden bietet von allen Elementen die grössten Schwierigkeiten. Wenn man von Cer, Thorium und Zirkon absieht, so giebt es kein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal bei dem heutigen Stande der Wissenschaft, worauf man vortheilhaft eine Trennungsmethode gründen könnte. Nur allein die verschiedene Löslichkeit einiger Salze und Basicität der Erden erlauben es, beim Fractioniren Endproducte zu erhalten, deren Menge in keinem Verhältniss zum Ausgangsmaterial steht. Bei Anwendung einer Trennungsmethode erhält man im Allgemeinen als Endglieder einfachere Gemische als das Ausgangsproduct, so dass Combinationen mit anderen Methoden getroffen werden müssen. Allerdings kann dieses nur bei Vernachlässigung von Zwischenfractionen geschehen, und es ist eine alte Erfahrung, die Materialien hierbei derartig reducirt zu sehen, dass ein weiteres Fractioniren mit denselben unmöglich ist. Es ist auch eine häufige Beobachtung, dass die Leichtigkeit, mit der sich ein Endgemisch zerlegen lässt, mit der Anzahl der Operationen zunimmt.

Ohne Zweifel fehlt es uns noch an exacten Methoden zur Trennung der seltenen Erden, und auch manches der häufig benutzten Verfahren ist noch nicht in zuverlässiger Weise ausgebildet, denn welch' Aufwand von Mühe und Zeit ist erforderlich, um einige dieser Erden zu isoliren.

Mehrere Forscher, deren Namen mit den wichtigsten Entdeckungen auf diesem Gebiet eng verknüpft sind, haben den grössten Theil ihres Lebens dem näheren Studium der Trennungsmethoden gewidmet. Schon Marignac stellte genaue Untersuchungen über die Löslichkeit der verschiedenen Salze von seltenen Erden an, und in den letzten Jahren wurden ausführliche Löslichkeitsbestimmungen der Oxalate und Sulfate von Brauner<sup>1)</sup>, Muthmann und Roelig<sup>2)</sup> gemacht. Je grösser die Löslichkeitsdifferenzen sind, um so schneller wird man bei der Methode des Umkristallisiren zum Ziele gelangen, und eine mittlere Löslichkeit erleichtert das Arbeiten ungemein. Es scheint, als ob, wenigstens in vielen

<sup>1)</sup> Brauner, Journ. of the Chem. Soc. 1898, LXXIII, p. 951.

<sup>2)</sup> Muthmann und Roelig, Zeitschr. f. anorg. Chem. 16, p. 450, u. Ber. 31, p. 1718.

Fällen, die Trennungsmethoden, die im wiederholten Umkristallisiren irgend eines Salzes der seltenen Erden bestehen, vor den sog. basischen Methoden den Vorzug verdienen. Jedoch sind hierüber die Ansichten getheilt, wenngleich die in den letzten Jahren ausgebildeten Methoden zur Darstellung der Ceritmetalle so gut wie ausschliesslich Krystallisationsmethoden sind. W. Muthmann und R. Böhm<sup>3)</sup> hatten vor zwei Jahren auf ein Trennungsverfahren hingewiesen, welches ausserordentlich schnell beim Fractioniren von Erdgemischen zum Ziele führt. Es wurde nämlich gefunden, dass die neutralen Chromate der seltenen Erden ausnahmslos schwerer löslich sind, als die entsprechenden Sulfate.

Innerhalb kaum einer Woche gelang es, aus einem käuflichen Yttererdegemisch „Yttrium oxydum purum“ 15 Proc. der Yttria in völlig reinem Zustand zu gewinnen. Man musste dieses als ein sehr günstiges Resultat bezeichnen, denn die früher gebräuchlichen Methoden führen bekanntlich sehr langsam zum erwünschten Ziele.

Natürlich bedurfte es langwieriger und mühsamer Vorarbeiten, um die günstigsten Bedingungen für eine Trennung ausfindig zu machen.

Wie aus Nachstehendem ersichtlich, ist der Gedanke, die Chromate der seltenen Erden für eine Trennung zu verwenden, nicht neu.

N. J. Berlin<sup>4)</sup> machte 1835 bei der chromsauren Yttererde, die leicht löslich und zerflüsslich war, die Beobachtung, dass eine Lösung derselben noch Yttererde aufnahm, letztere also löste. Beim Kochen fiel dann ein basisches Salz aus, während sich in der Lösung das neutrale befand. Offenbar hatte sich hierbei die alte Yttria theilweise in ihre Componenten gespalten, was Berlin bei der damaligen Kenntniss dieser Erde entgehen musste.

Pattinson und Clark<sup>5)</sup> erhitzten die gemischten Ceritchromate auf 110°, wobei Cer in unlöslicher Form zurückbleibt, während die anderen Ceritchromate sich hierbei nicht verändern. Bei Zusatz von heissem Wasser lösen sich ausser Cer die übrigen Erden auf. Da die Methode als eine quantitative empfohlen wird, ist es auffällig, dass jeder Analysenbelag fehlt. (Vergl. auch Alexander Brauell, Dissertation Jena 1875, p. 11; L. M. Dennis und B. Dales,

<sup>3)</sup> W. Muthmann und R. Böhm, Ber. 1900, p. 42—49; Chem. Centralbl. 1900, I, p. 397.

<sup>4)</sup> N. J. Berlin, 1835 Kongl. Sv. Akad. Handl. 212; Berz. Jahresber. 1837, p. 139.

<sup>5)</sup> Pattinson und Clark, Chem. News 16, 259; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1868, 7, p. 249; Zeitschr. f. Chem. 1868, p. 191.

Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, p. 400; Chem. Centralbl. 1902, I, p. 1395.)

Eine elektrolytische Oxydation des Cers bewirkte G. Bricout<sup>6)</sup> durch Anwendung einer schwachsäuren Chromatlösung der Ceriterden, während G. Krüss und A. Loose<sup>7)</sup> Didym durch Fällen einer Nitratlösung seltener Erden mittels Kaliumchromat darstellten.

Moissan und Étard<sup>8)</sup> benutzten ebenfalls diese Methode zur Darstellung von Yttria und gingen von einer Sulfatlösung aus. Ebenso prüften Dennis und Dales (l. c.) das Fällen mit Kaliumchromat auf seine Verwendbarkeit für die Trennung der Yttererden.

Die Einwirkung von freier Chromsäure auf Thorium-, Zirkon-, Cer-, Lanthan- und Didymsalze studirte Ludwig Haber<sup>9)</sup> und fand, dass dieselbe Thorium und Zirkon leicht fällt, hingegen Cer, Lanthan und Didym nicht.

Dass Kaliumdichromat mit einer Thoriumchloridlösung keine Fällung giebt, beobachtete bereits 1861 J. J. Chydenius<sup>10)</sup>.

Bald nach der Veröffentlichung von Muthmann und Böhm (l. c.) reinigten Muthmann und Baur<sup>11)</sup> mit Hülfe der modifizirten Chromsäuremethode käufliches Thoriumnitrat. Es folgten dann die Arbeiten von Baur<sup>12)</sup>, Marc<sup>13)</sup>, Hofer und Weiss<sup>14)</sup>, Postius<sup>15)</sup> — in Gemeinschaft mit Muthmann — und K. A. Hofmann und F. Zerban<sup>16)</sup>.

Die eben angeführten Schüler Muthmann's beschäftigten sich fast ausschliesslich mit Erdgemischen der Yttergruppe und gelangten zu denselben günstigen Resultaten wie s. Z. Muthmann und Böhm.

<sup>6)</sup> G. Bricout, Compt. rend. 1894, **118**, p. 145; Centralbl. 1894, I, VI F, p. 408.

<sup>7)</sup> G. Krüss und A. Loose, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1893, **3**, p. 103—107. — Anton Loose, Dissertation, Universität München 1892, p. 16—27.

<sup>8)</sup> Moissan und Étard, Compt. rend. 1896, **122**, p. 573—574. — Moissan, Der elektrische Ofen, 1897, p. 291—292.

<sup>9)</sup> Ludwig Haber, Monatshefte 1897, XVIII, p. 688—699.

<sup>10)</sup> J. J. Chydenius, Kemisk undersökning of Thorjord och Thorsalter, Helsingfors; im Auszuge übersetzt von Rammelsberg in Pogg. Ann. 1863 (2), **119**, p. 53.

<sup>11)</sup> Muthmann und Baur, Ber. 1900, **33**, p. 2028; Chem. Centralbl. 1900, IV, 2, p. 420.

<sup>12)</sup> Muthmann und Baur, Ber. 1900, p. 1756 bis 1757 u. 1758.

<sup>13)</sup> Rob. Marc, Ber. 1902, **35**, p. 2382; Centralbl. 1902, **2**, p. 498; Dissertation, Universität München 1902, p. 15—16, 22—23, 48.

<sup>14)</sup> Muthmann, Hofer, Weiss, Lieb. Ann. 1902, **320**, p. 268. — Weiss, Dissertation, Polytechnikum München 1902, p. 46.

<sup>15)</sup> Postius, Dissertation, Polytechnikum München 1902, p. 12—13 u. 18—19.

<sup>16)</sup> K. A. Hofmann und F. Zerban, Über radioactives Thorium, Ber. 1902, p. 531.

Beim Fractioniren eines Didymchromats hatten 1899 bereits Muthmann und L. Stützel<sup>17)</sup> wahrgenommen, dass man bald zu Anteilen gelangt, in welchen Erbiumlinien sehr deutlich auftreten.

Nach Hofmann und Zerban lässt sich die Wirksamkeit der Thorpräparate aus Bröggerit an Radioaktivität durch fractionirtes Fällen mit Kaliumchromat steigern, wobei die Aktivität sich in den am leichtesten fällbaren Theilen anreichert.

Weiss konnte aus einem Neodymmaterial, welches noch Praseodym und grosse Mengen Yttererden enthielt, zum allergrössten Theil mit der  $\text{CrO}_3$ -Methode diese Verunreinigungen entfernen.

Bevor ich in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Muthmann über die Trennung der Gadoliniterden arbeitete, beschäftigte ich mich ausschliesslich mit der Reindarstellung des Neodyms. Nachdem ich sämmtliche hierfür in Betracht kommenden Methoden ohne Erfolg durchgeführt hatte, versuchte ich die Krüss'sche Chromatmethode zu modifizieren und gelangte dabei in erster Reihe zu der ausserordentlich schnellen Reindarstellung von Yttria.

Die Anwendung dieser Methode auf die Ceritelemente soll im Folgenden ausführlich besprochen und eine Recapitulation der einzelnen Manipulationen gegeben werden.

### Specieller Theil.

Versetzt man irgend eine neutrale Salzlösung der Cerit- oder Gadoliniterden mit Kaliumchromatlösung, so erhält man selbst bei grosser Verdünnung Niederschläge, die nach genügendem Auswaschen völlig frei von Alkali sind und, wenn krystallinisch, der allgemeinen Formel  $\text{R}_2(\text{CrO}_4)_3 + \text{nH}_2\text{O}$  entsprechen. Der Wassergehalt wechselt, wie nicht anders zu erwarten, mit der Temperatur und der Natur der Metalle; meist krystallisiren die Chromate mit acht Molekülen Wasser, indessen existiren, wie bei den Sulfaten, sicher auch andere Hydrate, welche noch nicht näher untersucht sind.

Diese neutralen Erdchromate bieten nun, wie ich gefunden habe, ein vorzügliches Mittel zur Trennung von Erdgemischen. Ich habe durch fractionirte Fällung mit Kaliumchromat Trennungen in relativ kurzer Zeit ausführen können, die nach den früher üblichen Methoden nur mit grossem Aufwand von Mühe und Material zu erzielen waren. Dabei stellte sich, wie ich unten näher dar-

<sup>17)</sup> W. Muthmann und L. Stützel, Ber. 1899, **32**, 3, p. 2660.

legen werde, die merkwürdige Thatsache heraus, dass man beim Fractioniren weitaus am schnellsten zum Ziele kommt, wenn die leicht löslichen Dichromate mit gelbem Kaliumchromat behandelt werden.

Wenn man Erdgemische, welche wie das käufliche oxalsäure Cer und Yttriumoxyd aus sämtlichen seltenen Erden bestehen, durch Fällung fractioniren will, so hat man bei den Manipulationen eine Anzahl von Vorsichtsmaassregeln anzuwenden, die, so nebensächlich sie erscheinen, doch das Gelingen der Trennung in hohem Maasse beeinflussen. In allen Fällen ergaben zahlreiche Vorversuche folgende Bedingungen für eine möglichst schnelle Trennung:

- I. Sowohl die Erdsalzlösungen als auch die Kaliumchromatlösungen müssen stark verdünnt sein.
- II. Die Flüssigkeit muss während der ganzen Fällung im heftigsten Sieden erhalten werden.
- III. Der entstehende Niederschlag muss sehr fein vertheilt und mit der Flüssigkeit in möglichst inneriger Berührung gebracht werden.

Um diese Bedingungen zu erfüllen, habe ich bei meinen Versuchen folgende Anordnung verwendet.

Die zu fällenden Flüssigkeiten wurden in grossen tubulirten Retorten zunächst fast bis zum Sieden erhitzt und dann ein starker Dampfstrom eingeleitet. Um Verspritzen zu vermeiden, lässt man den Retortenhals schräg aufwärts ragen. Ausser dem Dampfzuleitungsrohr wurde durch den Tubus noch ein zweites mit Quetschhahn verschliessbares Rohr geführt, welches durch eine Hebervorrichtung langsameres Eintropfen der Kaliumchromatlösung aus einer calibrirten Glasflasche ermöglichte. Dieses Rohr war so angebracht, dass die durch jeden Tropfen erzeugte minimale Fällung sofort in der ganzen, in heftigster Bewegung befindlichen Flüssigkeit fein vertheilt wurde. Entsprechend grosse Rundkolben mit weiten Hälzen sind weniger zerbrechlich und daher empfehlenswerther. Auch scheint mir die von Muthmann in letzter Zeit gewählte Tropfvorrichtung, welche sich im oberen Ende des Dampfrohres in Form eines Zerstäubers befindet, von wesentlichem Vortheil betreffs feiner Vertheilung der Kaliumchromatlösung zu sein. Um unter gleichmässigen Bedingungen zu arbeiten, wurde nach jeder Fraction die Flüssigkeit durch Eindampfen wieder auf das ursprüngliche Volumen gebracht.

Die ersten Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass in die siedende, mit einem

Rührwerk in Bewegung gehaltene Flüssigkeit die Chromatlösung eingetropft wurde; auch probirte ich, bei jedem Versuch die ganze, für die einzelne Fraction berechnete Chromatlösung auf einmal einzugießen und den Niederschlag durch Kochen und Rühren fein zu vertheilen. Es stellte sich aber heraus, dass in beiden Fällen die Trennung nie so glatt erfolgt wie bei der zuerst beschriebenen Methode. Was man an Zeit gewinnt, geht nachher durch das nothwendige öftere Wiederholen der Fällungen wieder verloren. Besonders das Tropfen ist unbedingt nöthig, denn sonst fallen die Erdchromate meistens amorph aus und werden selbst nach mehrstündigem Kochen nicht krystallinisch. Meyer und Koss haben später (Ber. 1902, S. 676) diese Anordnung der Fractionirung bei ihrer Magnesiumacetatmethode verwendet.

Handelt es sich um ein Yttriummaterial, welches im Fractioniren sehr weit vorgeschritten ist, so erhält man selbst nach dem Hinzufügen der berechneten Menge Kaliumchromatlösung keine Fällung. Erst beim Eindampfen der Flüssigkeit bildet sich dann der charakteristische goldgelbe krystallinische Niederschlag (prismatische Nadelchen). Derartige Materialien fractionirt man am besten in einer Porzellanschale, indem man die verdünnte Dichromatlösung der Erden mit der berechneten Menge Kaliumchromatlösung vereinigt und hierauf so lange eindampft, bis der entstandene Niederschlag der Quantität nach als für eine Fraction genügend erachtet wird.

Die betreffenden Oxyde wurden mit ca. der dreifachen Menge schwefelsäurefreier Chromsäure gemischt und hierauf in kleinen Portionen in eine entsprechend geringe Quantität Wasser eingetragen. Das Ganze wurde hierauf in einer Porzellanschale unter beständigem Rühren so lange erhitzt, bis ein dünner Brei entstanden war, und alsdann mit Wasser auf das gewünschte Volumen verdünnt. Es hinterblieb fast immer ein grösserer Niederschlag des basischen Cerichromats, von welchem abfiltrirt wurde. Nachdem das Filtrat mit Kalilauge oder Kaliumchromat bis zur bleibenden Trübung versetzt war, konnte fractionirt werden.

Die einzelnen Hauptfractionen führte ich in folgenden Verhältnissen aus, wobei die gesammte zu lösende Oxydmenge (cerarme Monazitoxyde, d. h. Cerium oxalicum medicinale, welchem der grösste Theil des Cers in Form von Ceriammonnitrat entzogen worden war) jeder Retorte 1400,0 g betrug und die Flüssigkeit jedesmal nach dem Fractioniren auf 6 l gebracht wurde.

Fraction	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Kaliumchromat	200	200	100	100	100	100	100	100	100	50

Fraction	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX
Kaliumchromat	50	50	50	50	50	50	25	Überschuss von Kaliumchromat	Überschuss von Kalilauge

Die Kaliumchromatlösungen von Fraction I bis IX waren 10-proc., diejenigen von X bis XVI 5-proc. und von Fraction XVII 2,5-proc.

Ein anderes Mal fractionirte ich den Inhalt dreier Retorten parallel und vereinigte die Flüssigkeiten, nachdem der grösste Theil der gelösten Oxyde herausgefallt war. Die

letzten Fractionen, welche Anreicherungen der noch unbekannten Erden mit  $\lambda$  475,0,  $\lambda$  460,0 und  $\lambda$  433,0, ausserdem die sämmtlichen Yttererden und Neodym mit  $\lambda$  469 enthalten, wurden als werthvolles Ausgangsmaterial für weitere Fractionen benutzt.

Nachdem der Inhalt jeder der drei Retorten sechsmal im folgenden Verhältniss

#### Retorte I, II und III.

Fraction	I	II	III	IV	V	VI
Kaliumchromat	200	200	200	200	200	100

fractionirt war, wurden die Flüssigkeiten vereinigt und durch Eindampfen auf 6 l gebracht, wobei ein grosser Theil Kaliumdichro-

mat auskristallisiert werden musste. Die weiteren Fällungen führte ich mit nachstehend benannten Kaliumchromatmengen aus:

Fraction	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Kaliumchromat	100	100	100	50	50	50	50	50	50

Der Retorteninhalt wurde hierauf getheilt und hiermit zwei Retorten mit je 6 l dieser sehr weit im Fractioniren vorgeschrittenen Flüssigkeit beschickt. Um in recht starken Verdünnungen zu arbeiten, wurden jetzt  $2\frac{1}{2}$ -proc. Kaliumchromatlösungen gewählt,

während die früheren Fractionen mit 5-proc. Lösungen ausgeführt wurden.

Die Fällungen der Retorteninhalte wurden alsdann in nachstehenden Verhältnissen ausgeführt:

Fraction	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Kaliumchromat	50	50	50	50	50	50	Überschuss von Kaliumchromat	Überschuss von Kalilauge
Erhaltene Oxydmenge	45,0	45,0	44,0	43,5	37,0	32,5	36,5	5,3
Farbe der Oxyde	braun	braun	braun	graubraun	bräunlich	zwei verschiedene Krystallisationen ergeben hellbraunes und braunes Oxyd	gelbbräunlich (Terbium!)	hellgelb
Farbe der Oxalate	rosa	rosa	rosa	dunkel-rosa	rosa	hellrosa	erbiumrosa	weiss

Erst Fraction III zeigte mikroskopisch schön ausgebildete doppelbrechende prismatische Nadelchen und kleine doppelbrechende Krystallaggregate, die nicht zu grösseren

Complexen vereinigt waren, sondern isolirt auftraten. Fraction IV und V ergaben nur die meistens auftretenden Aggregate, während Fraction VI zwei verschiedene Krystallbildun-

gen aufwies, eine dunkelbraune, aus kleinen Aggregaten bestehend und der Wandung der Retorte fest ansitzend, und eine hellgelbe seidenglänzende, auf der ersteren herumschwimmende und in geringerer Menge. Beim Eindampfen der darüber stehenden Flüssigkeit hatte sich nur die hellgelbe Modification gebildet, die aus sehr feinen gelben, gerade auslöschen präzischen Nadelchen bestand. Durch Schlämmen konnte ich aus den Niederschlägen die beiden Modificationen leicht von einander trennen, indem die dunkelbraune sich sehr schnell zu Boden setzte, während die hellgelbe suspendirt blieb und daher leicht abgegossen werden konnte.

Zur weiteren Untersuchung wurden aus dem geschlämmten Material isolirt:

- a) helle Modification, gelbes voluminöses Chromat, aus kleinen präzischen Nadelchen bestehend, 1,3 g; reducirt lieferte es mit Oxalsäure gefällt ein hellrosafarbiges Oxalat, welches verglüht 0,51 g eines hellbraunen Oxydes ergab. Das Chromat enthielt mithin 39,2 Proc. Oxyd;
- b) dunkle Modification aus braunen Kry stallkrusten bestehend, die aus kleinen doppelbrechenden Aggregaten zusammengesetzt waren. 5,0 Chromat er gab 1,5 dunkelbraunes Oxyd = 30,0 Proc. Das Oxalat war schön rosafarbig und wies hierdurch auf einen grösseren Neodymgehalt hin, was eine spectroskopische Prüfung auch bestätigte. In der gelben Modification waren entschieden Yttererden enthalten, denn das Spectrum war nur schwach und die Gegenwart von Lanthan ausgeschlossen, da sich dasselbe bei dieser Methode bereits in den ersten Fractionen anreichert und die Chromate der Yttererden in Folge ihrer bedeutend grösseren Löslichkeit sich in den Laugen befinden. Dass bei den einzelnen Modificationen der Wassergehalt mit spricht und auf die procentische Zusammensetzung der Chromate von Einfluss war, ist wohl nicht anzunehmen, da die Temperaturverhältnisse und sämmtliche anderen Bedingungen in beiden Fällen dieselben waren. Jedenfalls erklärt sich der wechselnde Gehalt der Chromate an Oxyd durch das Auftreten von Erden mit grösserem und kleinerem Äquivalent, wie Muthmann und Böhm<sup>18)</sup> bereits für die Yttererden es bewiesen haben.

<sup>18)</sup> Muthmann u. Böhm, l. c.

Bei der siebenten Fraction bildete sich mit 50,0 g Kaliumchromat nicht der geringste Niederschlag. Die Flüssigkeit wurde auf etwa 3 l eingedampft und mit 500 g Kaliumchromat versetzt; der sich hierauf bildende sehr voluminöse Niederschlag eines hellgelben Chromats war amorph und lieferte 36,5 g eines hellbraunen Oxyds, dessen Farbe jedenfalls zum grössten Theil von Terbium herührte. Spectroskopisch konnte ich im Verhältniss zu den früheren Fractionen einen Rückschritt in der Intensität des Spectrums constatiren, wenngleich das Neodyspectrum noch deutlich hervortrat. Erbiumbanden traten zum ersten Mal auf, während Samariumbanden sich in Fraction VI stark zeigten.  $\lambda$  481,2 und  $\lambda$  444,0 waren in Fraction VI nur andeutungsweise, während  $\lambda$  475,0 und  $\lambda$  469,0 intensiv hervortraten;  $\lambda$  433,0 und  $\lambda$  460,0 erschienen in demselben Präparat sichtlich verstärkt, hingegen traten alle vorher genannten Banden ausser  $\lambda$  469,0 und  $\lambda$  475,0 in Fraction VII gar nicht auf.

Nachdem Kaliumchromat selbst bei einem Überschuss keine Trübung der Flüssigkeit hervorrief, wurde Kalilauge bis zur vollständigen Bildung der einfachen Chromate hinzugesetzt, was durch den Eintritt der gelben Farbe erkenntlich ist.

Der mehrere Male ausgewaschene hydroxydartige, schmutzigfarbene Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, mit Alkohol reducirt und ergab nach fünfmaligem Fällen mit Oxalsäure 5,3 g eines ganz hellgelben Oxydes, welches kein Spectrum zeigte. Muthmann und Baur<sup>19)</sup> untersuchten s. Z. dieses Präparat mit Hülfe der Kathodoluminescenz und identifizierten es als ein Gemisch von Yttrium und Gadolinium, in welchem letzteres vorherrschen sollte.

Nachdem E. Wiedemann und G. C. Schmidt<sup>20)</sup> die Luminescenz anorganischer Körper und fester Lösungen genauer untersucht hatten und die Angaben E. Goldstein's<sup>21)</sup> bestätigten, dass die Anwesenheit farbiger Oxyde die intensive Luminescenz hervorruft, studirte Marc (l. c. S. 9—12) den Einfluss der gefärbten seltenen Erden (Neodym, Praseodym, Erbium und Samarium) auf die farblosen Erden.

Hiernach kommen den farblosen Oxyden und Salzen des Yttriums, Gadoliniums und Lanthans keine Luminescenzspectren zu, wohl aber unter bestimmten Umständen den

<sup>19)</sup> Muthmann u. Baur, Ber. 1900, Heft XI, 1758.

<sup>20)</sup> E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. XVIII, 4, 529.

<sup>21)</sup> E. Goldstein, Sitzungsber. d. Akademie d. Wissenschaft. Berlin 1900, 2, 824.

bunten Erden, Neodym, Erbium und Praseodym, so dass die Prüfung meiner letzten Chromsäurefraction bezüglich Yttrium und Gadolinium in Frage gezogen werden muss.

Da aber Marc als Ausgangsmaterial für seine Gadoliniumpräparate gerade die letzten Chromsäurefractionen verwendete und Yttria sich nach früheren Untersuchungen von Muthmann und Böhm (l. c.) beim Fractioniren mit Chromsäure in den letzten Fractionen anreichert, ist wohl die Annahme berechtigt, dass das hellgelbe Oxyd der Hauptsache nach aus einem Gemisch dieser beiden farblosen Erden bestand.

Die letzten Chromsäurefractionen wurden als Ausgangsmaterialien für weitere Trennungen benutzt und sind gewissermaassen als Hauptfractionen zu betrachten. Ihre Oxyde sind in den beigegebenen Tabellen mit „A“ bezeichnet.

Über die weitere Zerlegung der sog. Hauptfractionen dürften die nachfolgenden Tabellen genügend Aufschluss geben.

#### Bemerkungen zu den Tabellen.

Die Ausgangsoxyde A wurden in Chromsäure gelöst und die Verhältnisse derartig gewählt, dass man in grossen Verdünnungen arbeitete. 25 g Oxyde befanden sich immer in einem Liter Flüssigkeit. Jede Fraction wurde mit 500 ccm einer 2-proc. Kaliumchromatlösung ausgeführt, denn viele Versuche bestätigten mir dieses Verhältniss als das günstigste. Fiel zuletzt mit dieser Menge Kaliumchromat nichts mehr von seltenen Erden aus, so wurde ein Überschuss dieses Salzes, etwa die 6- bis 7-fache Menge, verwendet. Den Rest der noch in Lösung befindlichen Erden fällte ich mit überschüssiger Kalilauge. Beim Eindampfen der fractionirten Flüssigkeit auf das ursprüngliche Volumen bildete sich abermals ein Niederschlag, der meistens eine weitere Trennung zeigte und in den Tabellen als Unterfraction b bezeichnet ist.

Die Vergleichslösungen zu den spectro-skopischen Untersuchungen waren meistens 25-proc. neutrale Nitratlösungen, im anderen Falle, wenn es die geringe Oxydmenge nicht gestattete, 10 Proc. Der Durchmesser der dazu verwendeten Reagensgläser betrug 16 mm. Der benutzte Spectralapparat war ein von Krüss construirtes Instrument mit einem einfachen Prisma von  $60^\circ$ , Streuung  $a - h = 4^\circ 18'$ . Durch ein Vergleichsprisma wurden die Spectren zweier Lösungen übereinander projicirt und auf diese Art die Unterschiede bei den einzelnen Fractionen bestimmt. Die Aichungscurve meines sehr sorgfältig geachten Apparates muss richtig gewesen sein, denn die Messungen von Absorptionsbanden verschiedener Erden stimmten mit denjenigen anderer Forscher (Schottländer, Forsling, Thalén, Soret, Krüss und Nilson etc.) sehr gut überein.

Das Auffassen der Intensitäten ist natürlich rein subjectiv, aber immerhin dürften die Tabellen den manchmal rapiden Fortgang des Fractionirens verdeutlichen. Auch das Bestimmen der Farbe bei den Chromaten, Oxalaten und Oxyden ist natürlich ebenso subjectiv, weil mir die Radde'schen Farbentafeln leider nicht zur Verfügung standen. Da die Oxyde durchschnittlich drei Stunden geglüht wurden, kann man meistens aus dem Dunkler- oder Hellerwerden derselben Schlüsse bezüglich des Fractionirens ziehen. Bei denjenigen Erden, welche ein Absorptionsspectrum liefern, giebt die Columnne „Spectroskopischer Befund“ über das Ab- und Zunehmen einzelner Erden genügende Auskunft. Die Menge der Chromate und Oxyde wurde auf einer kleinen sog. Apothekerwaage bestimmt, die eine verhältnissmässig hohe Empfindlichkeit zeigte, denn bei allen ausgeführten Fractionen hatte ich immer nur den geringen Verlust von 3—5 Proc. Es sei nur kurz bemerkt, dass zur Ausführung einer Fraction doch mehrere Operationen erforderlich sind, wobei ein geringer Verlust unvermeidlich ist, so z. B. Fällen der Chromate, Abfiltriren und Trocknen derselben, Reduciren, zweimaliges Fällen mit Oxalsäure und zweimaliges Verglühen der Oxalate.

#### Tabelle XI.

Beim Eindampfen des Filtrats von Fraction IV entstand kein auffallender Niederschlag. Trotzdem bei den ersten drei Fractionen keine merkliche Trennung vor sich gegangen war, zeigte dennoch Fraction Va eine wesentliche Änderung im Spectrum, Neodym mit  $\lambda 469,0$ ,  $\lambda 475,0$ ,  $\lambda 460,0$  und nur Andeutungen von  $\lambda 481,2$  und  $\lambda 444,0$ . Die Lösung von Fraction VIb sah sogar gelblich aus und an die Stelle von Neodym trat jetzt Samarium mit seinen charakteristischen Banden. Aus der Abnahme des Spectrums, aus dem Hellerwerden der Oxalate und der gelblichen Farbe der Oxyde konnte man von Fraction Vb ab auf das Auftreten farbloser Erden schliessen, die als Yttererden identifizirt wurden.

#### Tabelle XII.

Während das Ausgangsoxyd A von XII sich wesentlich von demjenigen von XI unterschied, spectro-skopisch vergleichsweise zwischen Fract. 4 und 5 von XI stand, war es höchst auffallend, erst bei Fraction IVa ein Präparat zu erhalten, welches spectro-skopisch eine fast gänzliche Übereinstimmung mit Fract. Va von XI zeigte. Fract. IVb ergab ein Oxyd, dessen Nitratlösung von dunkelrother Farbe war; das Spectrum hatte im Allgemeinen an Intensität nicht abgenommen. Hingegen war eine solche Abnahme bei Va wahrzunehmen, mithin stellten sich die farblosen Yttererden hier eine Fraction früher ein als bei XI. Samarium tritt bereits bei Va recht stark auf, während bei XI dasselbe erst Fract. VIb zeigte.

#### Tabelle XIII.

Das Ausgangsoxyd A von XIII enthielt bereits eine grössere Menge, etwa ein Drittel, Ytter-

erden, denn die Chromatkristalle wiesen bereits Globuliten und prismatische Nadelchen auf, die bei Fraction XII nicht beobachtet wurden. Die etwa zu einem Drittel darin enthaltenen prismatischen Nadelchen traten nämlich ohne Beimischung anderer Krystalle in Fraction XIV auf und enthielten bestimmt eine Erde von geringem Atomgewicht. Durch Schlämmen konnte ich auch in diesem Falle die beiden Modificationen sehr leicht trennen, indem die dunkelbraunen Globuliten sich schnell zu Boden setzten, während die hellgelben prismatischen Nadelchen längere Zeit in der darüber stehenden Flüssigkeit suspendirt blieben. Ich untersuchte diese beiden Chromate und fand für die mechanisch möglichst gereinigten Globuliten und prismatischen Nadelchen fast dieselben Verhältnisse, wie auf S. 1286 bereits angegeben.

Während Fract. 5 von XI, 4a und 4b von XII Spectren mit sehr scharf hervortretender Bande  $\lambda 469,0$  zeigten, war bei XIII eine weitere Trennung zu beobachten, nämlich die, dass auch die Banden  $\lambda 475,0$ ,  $\lambda 469,0$  und  $\lambda 433,0$  im Abnehmen begriffen waren. Zu gleicher Zeit traten aber an ihre Stelle Banden eines anderen Elementes, des Erbiums auf. Aus dieser Erscheinung könnte geschlossen werden, dass fast sämmtliche Yttererden zugegen waren, denn Erbium begleitet nie allein die Ceriterden. Erbium lässt sich mit Hilfe der Chromsäuremethode ausserordentlich leicht von den Elementen der Ceritgruppe trennen, was man schon daraus ersehen kann, dass bis zur zwölften Fraction diese Erde nicht auftrat, zumal Erbium in dem Monazitmaterial nur in ausserordentlich geringer Menge vorhanden war.

#### Tabelle XIV.

Das Ausgangsoxyd A zeigte nur ein schwaches Spectrum, in welchem auch wieder an die Stelle von Neodym Erbium getreten war. Die XV. Fraction lieferte ein gelbliches Oxyd, in welchem Erbium spectroskopisch kaum nachweisbar war. Im Wesentlichen zeigte es fast die gleiche Zusammensetzung wie die letzten Fractionen von XIV. Die braune charakteristische Farbe des Oxydes XIV, 1b rührte jedenfalls von Terbium her, denn die neuesten Arbeiten von Marc (l. c.) haben hierfür genügend Anhaltspunkte gegeben. Beim Fractioniren mit Chromsäure fällt dasselbe zwischen Samarium und Erbium resp. Ytterbium aus.

#### Tabelle der Lauge L I.

Das Ausgangsoxyd A stammte aus den drei ersten Chromsäurefractionen, die cerfrei gemacht und in Ammondoppelnitrate umgewandelt waren. Durch Umkristallisiren der letzteren entstanden mehrere Laugen, von denen die beiden ersten sehr neodymreich waren, während die folgenden den grössten Theil Lanthan mit entsprechenden Praseodymanreicherungen enthielten. Die Oxyde der beiden ersten Laugen waren verhältnissmässig hell, dasjenige der Lauge III zeigte eine schwarzbraune Farbe. Von hier ab wurde die Farbe der Oxyde immer heller, so dass die zehnte

Krystallisation ein schwach lachsfarbiges Oxyd lieferte. Auch die Farbe der Lösungen zeigte die Fortschritte im Krystallisiren sehr gut, so waren z. B. die beiden ersten Laugen rosa gefärbt, die dritte mischfarbig, die sechste lauchgrün und die letzte gar nicht. Bei einem Vergleich der Spectren konnte ich mich von der Zu- und Abnahme der einzelnen gefärbten Erden noch besser überzeugen. Während Lauge I und II spectroskopisch wie auch sonst keinen merklichen Unterschied zeigten, verhielten sie sich bei dem weiteren Fractioniren mit Chromsäure wesentlich anders. Das Oxyd der ersten Fällung von L I war hellkaffeebraun und liess eine Zunahme des Praseodyms im Allgemeinen erkennen, während das Oxyd der entsprechenden Fraction von L II dunkler gefärbt war und auch ein anderes Spectrum aufwies. Nach verhältnissmässig wenigen Fractionen erhielt ich doch ein Neodympräparat (Vb) mit der Bande  $\lambda 469,0$  und den noch unbekannten Streifen  $\lambda 475,0$  und  $\lambda 460,0$ , wovon die beiden ersten Linien eine ziemliche Intensität zeigten. Bei Vb trat aber gleichzeitig eine Abnahme des Spectrums im Allgemeinen auf, was in dem Auftreten von Yttererden seine Erklärung findet. Samarium zeigte sich in den letzten Fractionen VIb und VII nur angedeutet, Erbium war gar nicht vorhanden und  $\lambda 433,0$  eben noch sichtbar.

#### Tabelle der Lauge L II.

Das Oxyd der ersten Fraction war spectroskopisch wesentlich von Fract. I L I verschieden. Spectroskopisch konnte man die interessante Beobachtung machen, dass die mittlere blaue Praseodymbande  $\lambda 469,0$  ganz verwaschen war und einen Raum gleichmässiger Absorption mit diffusen Kanten bildete.  $\lambda 481,2$  trat scharf und deutlich hervor,  $\lambda 444,0$  war breit und intensiv;  $\lambda 589,6$  war ebenfalls recht deutlich sichtbar. Die nächstfolgenden Fractionen zeigten unwesentliche Fortschritte, aber in Fraction Vb erreichte die Trennung abermals ihren Höhepunkt. Hier zeigte sich das bekannte Neodymbild mit den Banden  $\lambda 469,0$  und  $\lambda 475,0$  mit einer Schärfe und Intensität, wie ich es bisher nicht angetroffen hatte. Die Yttererden, welche meistens zum Schluss des Fractionirens auftraten und durch ihre Gegenwart das Spectrum schwächen, hatten bei L II bedeutend abgenommen; Samarium konnte nicht nachgewiesen werden.

#### Tabelle der Lauge L III.

Das Oxyd dieser Lauge war schwarzbraun und zeigte schmutziggrüne Lösungen, enthielt recht viel Praseodym, wenig Neodym, der Hauptsache nach Lanthan, aber keine Andeutungen von  $\lambda 475,0$ ,  $\lambda 460,0$  und  $\lambda 433,0$ , welche Banden aber in L I und L II beobachtet wurden. Die weitere Zerlegung dieses Oxydes lieferte keine bemerkenswerthen Resultate. In den Schlussfractionen hatte sich selbstverständlich Neodym bedeutend angereichert. Yttererden waren in L III nur in Spuren vorhanden.

Neodym mit  $\lambda 475,0$  und  $\lambda 469,0$ .

*Samarium.*

Zerlegung der Fraction XI.

Nummer der Fraction	Menge der Chromate	Menge der Oxyde	Farbe der Oxalate	Farbe der Oxide	Mikroskopischer Befund		Spectroskopischer Befund	
					Präcipitation zusammen gesetztes Prozent	Menge der Oxide der Chromate		
A	—	25,0	—	rosa	grau- braun hellbraun	—	Starkes Neodyspectrum; Praseodym gegen Fraction X bedeutend abgenommen.	
Ia	5,8	2,6	44,8	dunkelbraun	hellrosa	Prismatische Nadelchen mit ge- radier Auslöschung.	Neodyspectrum unwesentlich verändert: $\lambda 481,2$ und $\lambda 444,0$ etwas verstärkt; $\lambda 475,0$ u. $\lambda 469,0$ schwächer geworden.	
Ib	3,5	1,3	37,1	dunkelbraun	hellrosa	etwas dunkler als Ia	Wie Ia.	Wie Ia, nur sind $\lambda 481,2$ und $\lambda 444,0$ etwas verstärkt.
IIa	10,0	4,5	45,0	braun	hellrosa	bedeutend heller als Ia	Wie Ia.	Lösung rosa.
IIb	1,5	0,7	46,6	braun	rosa	etwas dunkler als IIa	Wie Ia.	Spectrum im Allgemeinen unwesentlich verändert; nur $\lambda 475,0$ und $\lambda 469,0$ etwas stärker aufgetreten.
IIIa	10,0	4,6	46,0	braun	rose	fast wie Oxyd von A	Wie Ia.	$\lambda 475,0$ und $\lambda 469,0$ wieder abgenommen; ebenso $\lambda 481,2$ und $\lambda 444,0$ .
IIIb	—	0,2	—	dunkelbraun	rosa	wie Ib	Wie Ia.	Spectrum unmerklich verändert; $\lambda 475,0$ und $\lambda 469,0$ etwas abgenommen.
IVa	12,0	4,7	39,16	braun	dunkelrosa	wie IIa	Kleine, schön doppelbrechende Globulinen.	$\lambda 481,2$ und $\lambda 444,0$ abermals abgenommen. $\lambda 481,2$ und $\lambda 444,0$ bedeutend abgenommen; $\lambda 469,0$ un- scharf, aber dennoch deutlicher als beide blauen Praseodym- banden. Die Lösung ist rot und unterscheidet sich in der Farbe von den früheren Fractionen wesentlich. Die violetten Samariumbanden treten schwach auf.
IVb	—	—	—	—	—	—	Beim Eindampfen auf das ursprüngliche Volumen bildete sich kein merklicher Niederschlag.	
Va	—	3,55	—	braun	rosenrot	blaugrau	Neodymspectrum sehr stark; $\lambda 481,2$ fehlt, $\lambda 444,0$ Neodym andeutungswise; $\lambda 469,0$ deutlich hervortretend und $\lambda 475,0$ sehr stark; $\lambda 460$ bedeutend angereichert, $\lambda 475,0$ ebenso Samarium; $\lambda 433,0$ deutlicher hervortretend als in A.	
Vb	—	0,25	—	braun	hell rosenrot	gelblichgrau	Spectrum im Verhältniss zu Va sehr schwach; $\lambda 469,0$ andeutungswise; $\lambda 475,0$ , $\lambda 460$ und Samarium sichtlich ab- genommen.	
VIa	—	0,05	—	dunkelbraun	hellrosa	gelblich	Wegen der zu geringen Oxydmengen konnte keine Ver- gleichslösung angefertigt werden.	
VIb	1,2	0,55	45,8	hellgelb	fast weiss	gelblich	Lösung rein gelblich. Neodyspectrum nur ange- deutet im Grün und Gelb. Samarium tritt dafür recht stark auf.	
VII	—	0,3	—	—	schmutzig farbig	weiss	Lösung farblos, nur noch Andeutung von Samarium.	
VIII	—	0,08	—	—	—	weiss	Wegen der geringen Menge Oxyd kein Vergleich gezoogen.	

## Neodym-Samarium.

## Zerlegung der Fraction XII.

Neodym mit  $\lambda$  469,0.

## Spectroskopischer Befund

Number of fraction	Percentage of chromate	Percentage of oxides	Color of chromate	Color of oxalate	Color of the oxyde	Microscopic finding	Spectroscopic finding	
							Praseodym im Allgemeinen bedeutend abgenommen; $\lambda$ 481,2 nur angedeutet; $\lambda$ 469,0 deutlich und scharf konturiert. $\lambda$ 444,0 ganz verschwommen; $\lambda$ 589,6 noch sichtbar, aber an Intensität abgenommen; $\lambda$ 475,0 und $\lambda$ 460,0 angereichert; Neodymspektrum recht stark. Das gesamte Spektrum liegt bei einem Vergleich zwischen Fraction 4. und 5 von Hauptinteraction XI.	Fast dasselbe Spektrum wie Fraction XI, 4.a, nur ist $\lambda$ 589,6 stärker. Im Verhältniss zu A von XII ist $\lambda$ 481,2 verstärkt, ebenso $\lambda$ 589,6; $\lambda$ 475,0 und $\lambda$ 460,0 etwas an Intensität zurückgegangen. $\lambda$ 469,0 tritt jedoch scharf konturiert hervor.
A	40,0	17,5	43,75	helloliv	dunkelrosa	schnitzig grau	Im Verhältniss zu A von Fraction XI: Praseodym im Allgemeinen bedeutend abgenommen; $\lambda$ 481,2 nur angedeutet; $\lambda$ 469,0 deutlich und scharf konturiert. $\lambda$ 444,0 ganz verschwommen; $\lambda$ 589,6 noch sichtbar, aber an Intensität abgenommen; $\lambda$ 475,0 und $\lambda$ 460,0 angereichert; Neodymspektrum recht stark. Das gesamte Spektrum liegt bei einem Vergleich zwischen Fraction 4. und 5 von Hauptinteraction XI.	Im Verhältniss zu A von XII ist $\lambda$ 481,2 verstärkt, ebenso $\lambda$ 589,6; $\lambda$ 475,0 und $\lambda$ 460,0 etwas an Intensität zurückgegangen. $\lambda$ 469,0 tritt jedoch scharf konturiert hervor.
I a	4,3	1,7	39,5	dunkelgelb	rosa	grau mit einem braunen Schein	Ausserordentlich fein globulische, doppelbrechende Krystallaggregate.	Im Verhältniss zu A von XII ist $\lambda$ 481,2 verstärkt, ebenso $\lambda$ 589,6; $\lambda$ 475,0 und $\lambda$ 460,0 etwas an Intensität zurückgegangen. $\lambda$ 469,0 tritt jedoch scharf konturiert hervor.
I b	2,8	1,15	41,07	wie I a	rosenrot	grau	Krusten aus obigen Aggregaten bestehend, daneben braunrot gefärbte Nadeln.	Im Verhältniss zu I a hat eine wesentliche Verstärkung von $\lambda$ 481,2 und $\lambda$ 444,0 stattgefunden, sonst keine merkliche Veränderung.
II n	7,2	3,25	45,13	dunkelgelb, seiden-gänzend	rosenrot	graubraunlich, wie Fract. XI, 4	Eine Abnahme der Praseodymimpräsenz in Nadeln in Mehrzahl mit geringer Menge braun aussehender Krystallaggregate.	Eine Abnahme der Praseodymimpräsenz in Nadeln in Mehrzahl zu constatren. $\lambda$ 481,2 ist jedoch noch stärker als in A von Fraction XII, ebenso $\lambda$ 444,0.
II l	1,8	0,7	38,88	hellbraun	rosenrot	fast grau	Krystallkrusten aus den bekannten Aggregaten bestehend; keine Nadeln.	$\lambda$ 481,2 und $\lambda$ 444,0 abermals abgenommen, jedoch noch etwas stärker als A von Fraction XII. Die Lösungen von II zeigen bereits eine reinere Farbe.
III a	6,0	2,6	43,33	hellbraun	rosenrot	graubraunlich, wie Fract. XI, 2 a	Kurze Nadelchen mit kleinen, eiförmigen, traubensaftartig vereinigten Kryställchen.	Spektrum wie Fraction XII A, also Praseodym im handlichen $\lambda$ 481,2 und $\lambda$ 444,0 noch mehr zurückgegangen als bei II b. Farbe der Lösung noch reiner.
III b	2,7	0,95	35,18	hellbraun	rosenrot	grau, wie Fract. XI, 5 a	Kleine gelbe Aggregate.	Spektrum wenig verändert, nur $\lambda$ 475,0 und $\lambda$ 460,0 etwas angereichert. Farbe der Lösung wie III a.
IV a	5,3	2,25	42,45	gelbbraun	rosenrot	gelblich-braun	Wie III b.	Praseodym im handlichen $\lambda$ 481,2 und $\lambda$ 444,0, gänzlich verschwunden, sonst Spektrum wie III b. Das ganze Spektrum gleicht demjenigen von XI, 5 a, nur ist in XII, 4 a 475 und $\lambda$ 460 etwas schwächer als in XI, 5 a, tritt $\lambda$ 469,0 tritt scharf konturiert hervor.
IV b	2,8	1,2	42,85	gelbbraun	rosenrot	gelblich-braun	Wie III b, nur mit einigen Nadelchen.	$\lambda$ 469,0 abgenommen, ebenso $\lambda$ 589,6; $\lambda$ 475,0 und $\lambda$ 460,0 verschwunden. Neodymspektrum recht stark. Farbe der Lösung rein rosa.
V a	4,2	1,8	42,85	hellgelb	rein hellrosa	gelblich-braun	Kleine prismatische, gerade auslöschende Nadelchen.	Neodymspektrum bedeutend zurückgegangen: $\lambda$ 469,0 kaum noch sichtbar; $\lambda$ 475,0 verschwunden; $\lambda$ 427,0 nur noch schwach sichtbar, hingegen $\lambda$ 463,4 mit weiteren violetten Samariumbanden stark aufgetreten. Lösung rein gelblich. Neodymspektrum im Gelb und Grün nur angedeutet. Samariumspektrum tritt mit allen Banden recht stark auf.
V b	1,0	0,36	36,0	canariengelb und seiden-gänzend	fast weiss	bräunlich	Wie V a.	Nur noch Andeutungen eines Samariumspektrums. Lösung farblos.
VI	0,7	0,25	35,71	—	weiss	gelblichgrau	Kleine Aggregate.	Wie VI.
VII	—	0,1	—	—	weiss	gelblich	Amorph.	

Zerlegung der Fraktion XIII.

Neodym mit  $\lambda 589,6$ .

Terbium-Erbium.							Spectroskopischer Befund	
Fraktion	Prozent-	Farbe der Chromate	Farbe der Oxalate	Farbe der Oxyde	Mikroskopischer Befund		Spectroskopischer Befund	
A	36,0	15,0	41,66	dunkel-	hellbraun	Globulinen und Prismen mit	Spectrum im Allgemeinen wie Fraktion XII A, nur um ein	
I a	1,0	0,45	45,0	gelbbraun	rotbraun	gerader Auslöschung.	Drittel an Intensität abgeschwächt, was auf eine farblose Erde	
I b	4,0	1,7	42,5	gelbbraun	rosa	Prismatische Nadelchen mit feinen doppelbrechenden Krystall-	hindeutet. Lösung rein rosa, jedoch nicht so intensiv wie XII A.	
II a	4,8	2,08	43,16	gelbbraun	dunkelrosa	aggregaten gemischt.	Spectrum ganz unwe sentlich vom vorigen verändert.	
II b	2,8	1,15	41,07	gelbbraun	rosa	Grosse gelbe prismatische Nadeln.	Neodymbanden sichtlich verstärkt, hingegen Phasenbanden abgenommen; $\lambda 475,0$ und $\lambda 460,0$ wie in A.	
III a	2,6	1,1	42,3	gelbbraun	rosa	Schön regelmässig ausgebildete prismatische Nadeln mit vereinzelten braunen kugelförmigen und traubenhärtig vereinigten Krystall-aggregaten.	$\lambda 481,2$ und $\lambda 444,0$ nur noch andeutet; $\lambda 589,6$ abgenommen, aber dennoch deutlich sichtbar; $\lambda 469,0$ etwas verschwommen und nicht so stark wie in Fraktion XII. 4a: Neodymspectrum, $\lambda 475,0$ und $\lambda 460,0$ wie in 1b. Lösung rein rosa.	
III b	3,5	1,45	41,42	goldgelb	rosa	Zum grössten Theil Krusten aus gelbbraunen kleinen Aggregaten m. grösseren prismatischen Nadeln gemischt.	Neodymspectrum an Intensität gleichgeblieben, alle übrigen fremden Banden nur noch andeutet. Farbe der Lösung rein rosa.	
IV a	4,3	1,9	44,18	canariengelb	fast weiss,	Braune runde Krystallaggregate, die in Fract. XIII, 2a und XII, 2a als traubenhärtig vereinigte Aggregate auftraten, hier jedoch ohne Nadelchen.	Neodymspectrum bedeutend abgenommen; nur noch $\lambda 469,0$ andeutet, hingegen $\lambda 589,6$ recht scharf hervortretend; $\lambda 475,0$ und $\lambda 460,0$ freien zweiter auf; $\lambda 427,0$ noch schwach sichtbar. Lösung rosa.	
IV b	3,5	1,5	42,80	hellgelb	weiss	Krusten aus kleinen doppelbrechenden Krystallchen bestehend. Kleine Nadelchen mit gerader Auslöschung, die öfter zu Büschen vereinigt sind; sie sind vollständig identisch mit denjenigen von Fract. XIV A, auch ebenso voluminös.	Spectrum wie VII a, nur $\lambda 469,0$ ganz verschwunden, $\lambda 460,0$ mit vielen schwach andeuteten Samarinbündeln aufgetreten. Nur noch gelbe und grüne Neodymbanden schwach auf-tretend. Im Grün jedoch die ersten Andeutungen von Erbium. $\lambda 475,0$ und $460,0$ ange deutet. Lösung gelblich.	
V a	4,0	1,7	42,5	hellgelb	weiss	hellbraun m. c. gelb. Schein etwas heller als III a.	Neodymbanden im Grün u. Gelb noch sichtbar; $\lambda 475,0$ u. $\lambda 460,0$ ange deutet. Erbium deutlicher werdend, sogar die breite violette Bande zum ersten Mal aufgetreten. Lösung geblüht.	
V b	2,4	1,05	43,75	hellgelb	weiss	Grosse hellgelbe schön ausgebildete Nadelchen mit gerader Auslöschung.	Nur noch gelbe Neodymbanden sichtbar; $\lambda 475,0$ und $\lambda 460,0$ ange deutet. Erbiumspectrum am Intensität zugenommen. Lösung erbiumröhlich.	
VI	0,7	0,3	42,8	hellgelb	weiss	Amorph.	Reines Erbiumspectrum ohne jede frende Bande. Lösung schön erbiumrot.	
VII	—	0,2	—	—	weiss	Amorph.	Ebenso wie V b, nur ist da bei das Spectrum im Allgemeinen abgeschwächt, daher auch die Lösung ganz hellrosa.	
103*							Erbiumspectrum schwach ange deutet — Lösung farblos.	

Number of the Fraction	Proportion of the Oxide	Proportion of the Chromate	Color	Color of Oxalate	Color of Oxide	Microscopic Findings	Spectroscopic Findings	
							Visible Spectrum	Neodym
A	—	15,0	gelb	hellrosa	hellrosa	Kleine Nadelchen mit gerader Auslösung, die öfter zu Büscheln vereinigt sind.	Neodymbanden nur im Grün und Gelb, Erbiumbanden: $\lambda 636,5$ und $\lambda 633,0$ , ferner im Roth, Grün und Violet, jedoch fehlt die Bande $\lambda 660,0$ . Gelbe Praseodymbande $\lambda 589,6$ recht deutlich; $\lambda 475,0$ u. $\lambda 460,0$ angeleuchtet. Lösung schwach hellrosa.	
I a	—	0,05	braun	hellrosa	hellrosa	Amorph.	Wegen der zu geringen Oxydmenge konnte keine Vergleichslösung angefertigt werden.	
I b	4,2	1,75	41,66 ein gelbes in geringerer Menge, u. ein braunes Chromat in Blätterchen grösserer Menge	hellrosa	rein graue Farbe von Terbiumoxyd	Lange gelbe, schön ausgebildete Nadeln mit kleinen doppelbrechenden Aggregaten.	Neodym grün bedeutend zugenommen. Während hier recht scharf und intensiv auf, ebenso die rothaufigen Neodymbanden. Erbium ist vollständig verschwunden. Dafür treten die Praseodymbanden wieder auf und zwar $\lambda 481,2$ und $\lambda 444,0$ verschwommen: $\lambda 469,0$ stärker sichtbar. Das Eigenbande des Erbiums ist aber $\lambda 589,6$ recht scharf und dunkel, $\lambda 460,0$ und $\lambda 475,0$ ebenfalls sehr dämmig und schwach.	Neodym mit $\lambda 589,6$ Terbium
II a	—	0,3	—	dunkelbraun	hellrosa	Sehr kleine doppelbrechende Aggregate zu rundlichen Gebilden vereinigt. Nadelchen sind nicht vorhanden.	Spectrum im Allgemeinen bedeutend abgenommen, nur im Grün und Gelb Neodymbanden, $\lambda 475,0$ , $\lambda 469,0$ und $\lambda 460,0$ schwach sichtbar, Spectrum jedoch noch etwas stärker als in A. Lösung schwach hellrosa, während dieselbe von I b rein rosa war.	
II b	—	0,75	—	dunkelbraun	ganz hellbraun	Wie II a.	Fast das gleiche Spectrum wie II a. nur $\lambda 475,0$ , $\lambda 469,0$ und $\lambda 460,0$ etwas verstärkt. Im Grün und Roth Erbium angedeutet; $\lambda 589,6$ noch sichtbar. Lösung schwach hellrosa.	
III a	5,3	2,3	43,39	gelb	fast weiss	Wie II a.	Erbiumspectrum im Grün und Roth, $\lambda 556,5$ und $\lambda 643,0$ deutlicher geworden; violette Erbiumbande fehlt noch, $\lambda 475,0$ , $\lambda 469,0$ und $\lambda 460,0$ angeleuchtet; Neodym nur im Gelb noch schwach sichtbar. Lösung sehr schwach hellrosa.	
III b	4,25	1,72	40,47	gelb	fast weiss	Zum grössten Theil amorph, doppelbrechende Aggregate.	Erbiumspectrum etwas deutlicher; Neodym im Gelb angedeutet. $\lambda 475,0$ und $\lambda 460,0$ kaum sichtbar. Im Roth Erbiumbanden, $\lambda 636,5$ und $\lambda 643,0$ deutlich hervortretend, hingegen $\lambda 666,0$ fehlt. Lösung fast farblos.	
IV a	—	2,0	—	hellgelb	heller als III a	Wie II a.	Erbiumspectrum allein und etwas stärker aufgetreten. Neodym im Grün minimal angedeutet. Lösung fast farblos.	
IV b	2,4	0,95	39,58	hellgelb	weiss	Wie III b	Andeutung einer freien Banne. Lösung fast farblos.	
V a	5,3	2,1	39,62	hellgelb	weiss	Wie II a.	Erbiumspectrum sichtlich verstärkt; $\lambda 636,5$ und $\lambda 643,0$ von gleichen Intensitäten recht scharf sichtbar. Wie VI a.	
V b	1,5	0,5	33,33	hellgelb	weiss	Wie VI b	Gleiches Erbiumspectrum wie V a. Lösung etwas gelblich.	
VI a	0,9	0,35	38,88	hellgelb	weiss	Wie VI b	Spectrum i. Allgem. etwas abgenommen. Lösung gelblich.	
VI b	—	0,35	—	hellgelb	weiss	Wie VI a.	Spectrum fast wie VI a. Lösung gelblich.	
VII	—	0,1	—	hellgelb	weiss	Wie VII	Minimales Spectrum. Lösung farblos.	
VIII	—	0,1	—	—	—	Wie VIII	Wie VII. Lösung farblos.	

Neodym mit  $\lambda 469,0$ .

Zerlegung der Lauge L I.

Neodym mit  $\lambda 469,0$ .

Nummer der Färbetön	Menge der Chromate in Prozent Zusammensetzung der Oxyde	Farbe der Chromate	Farbe der Oxalate	Farbe der Oxyde	Mikroskopischer Befund		Spectroskopischer Befund
					Prismatische Nädelchen ohne Krystallaggregate, jedoch von ver- schiedener Grösse.	—	
A	—	57,0	—	rosa	graubraun, etwas dunkler als L II	—	25-proc. Nitratlösung rosa; Spectrum: Neodym sehr stark. Praeodym $\lambda 481,2$ und $\lambda 469,0$ scharf und schmal, $\lambda 440,0$ breit. $\lambda 433,0$ deutlich aufgetreten; $\lambda 475,0$ und $\lambda 460,0$ verschwommen, aber sehr deutlich. $\lambda 589,6$ durch das starke Neodymspectrum verdeckt.
I a	18,0	6,4	49,23	dunkeloliv	rosa	hell kaffee- braun, wie L II, 3a	Fast das gleiche Spectrum wie I a, nur tritt $\lambda 589,6$ etwas deutlicher hervor. Farbe der Lösung schmutzig rosa. Spectrum un wesentlich verändert; jedoch Farbe der Lösung reiner geworden.
I b	6,7	2,9	43,28	gelblich- braun	rosa	hellbraun, heller wie a hell kaffee- braun, wie I a	Neodymspectrum an Intensität zugewonnen, ebenso $\lambda 475,0$ . $\lambda 589,6$ wird wieder durch das zunehmende Neodymspectrum etwas verdeckt, jedoch noch deutlich sichtbar.
II a	28,3	11,6	49,78	gelbbraun	rosa	hellkaffeebraun, wie I a	Spectrum im Allgemeinen wie II b, jedoch tritt $\lambda 469,0$ deutlicher hervor und wird scharfer. Lösung in der Farbe reiner als diejenige von II b.
II b	4,2	1,7	40,47	hellbraun	rosa	dunkelrosa	Prismatische Nädelchen und gerundete doppelbrechende Kry stall- chen zu unregelmässigen Aggregaten vereinigt. Wie II b, nur mit wenigen prismatischen Nädelchen gemischt.
II a	22,2	9,8	44,18	braun	hell kaffeebraun, wie II a	Wie II b ohne jede Nadel.	Spectrum fast wie III a, nur tritt $\lambda 469,0$ noch deutlicher und scharfer hervor und getrennt von $\lambda 460,0$ . $\lambda 589,6$ verschwommen.
III b	5,0	2,0	40,0	hellbraun	dunkelrosa	Wie IV b.	Spectrum un wesentlich verändert; $\lambda 481,2$ und $\lambda 444,0$ abgeschwächt. Farbe der Lösung etwas reiner geworden.
IV a	22,0	8,8	40,0	dunkelbraun	wie II a	Wie IV b.	Neodymspectrum dasselbe geblieben. $\lambda 481,2$ und $\lambda 444,0$ bedeutend abgenommen; $\lambda 469,0$ wesentlich abgenommen.
IV b	1,5	0,62	41,33	braun	rosa	dunkler als IV a	Neodymspectrum an Intensität un wesentlich zugewonnen; $\lambda 481,2$ und $\lambda 444,0$ abermals bedeutend abgenommen; $\lambda 469,0$ hingegen scharf conturiert u. angereichert; $\lambda 475,0$ bedeutet verstärkt, $\lambda 460,0$ etwas zugewonnen, an Intensität. Lösung schön rosa.
V a	—	—	8,4	—	hellbraun	Wie IV b.	Spectrum im Allgemeinen sichtlich abgenommen; $\lambda 469,0$ stark und scharf conturiert hervortretend; $\lambda 481,2$ und $\lambda 444,0$ fehlen gänzlich. $\lambda 475,0$ und $\lambda 460,0$ ebenso wie in V a.
V b	—	—	0,95	—	hellbraun	Wie IV b.	Spectrum bedeutend abgenommen, jedoch $\lambda 475,0$ u. $\lambda 460,0$ wie in V b, $\lambda 469,0$ durch aber sehr scharf hervortretend. $\lambda 481,2$ u. $\lambda 444,0$ fehlen gänzlich. Lösung gelblich.
VI a	4,5	1,8	40,0	hellbraun	gelb	Kleinere Nädelchen in geringerer Zahl als doppelbrechende Aggregate. Nädelchen, Aggregate u. amorph.	Nur noch gelbe und grüne Neodymbanden, ebenso intensiv wie in V b, $\lambda 475,0$ und $\lambda 460,0$ , im Violett tritt eine Samariumbande auf. Lösung gelblich.
VI b	1,45	0,6	41,37	hellbraun	gelb	dunkelbraun	Amorph.
VII	—	0,3	—	—	weiss	gelblich	Amorph.
VIII	—	0,15	—	—	weiss	gelblich	Amorph.

Neodym mit  $\lambda 589,6$ ,  $\lambda 481,2$  und  $\lambda 475,0$ .

## Zerlegung der Lauge I. II.

Neodym mit  $\lambda 469,0$  und  $\lambda 475,0$ .

Nummer Präparation	Menge Chromate oder Oxide Procent-	Farbe der Chromate	Farbe der Oxalate	Farbe der Oxyde	Mikroskopischer Befund		Spectroskopischer Befund
					—	—	
A	—	75,0	—	hellrosa	graubraun	—	—
I a	27,5	13,0	47,27	helloliv	schmutzig hellrosa	chokolade- braun	—
I b	6,9	3,1	44,92	braun	wie I a	kaffeebraun, dunkler als I a	Aggregate mit dunkelbraun ge- färbten Nadelchen, die gerade Aus- löschung zeigten und oben recht- winklig abgeschnitten waren (rhom- bisch).
II a	32,3	14,7	45,51	braun	wie I a	hellbraun	Prismatische Nadelchen von verschiedener Größe und olivgrüner Farbe mit feinen Aggregaten untermischt.
II b	4,5	1,75	38,88	dunkelbraun	gelblich rosa	dunkler als II a	Prismatische Nadelchen mit ge- rader Auslöschung u. von verschiedener Größe — ohne feine Aggregate.
III a	31,7	13,0	41,00	dunkelbraun	wie II b	hell-kaffee- braun	Dunkelbraune Krystallkrusten aus kleinen doppelbrechenden Ag- gregaten bestehend.
III b	—	1,8	—	dunkelbraun	wie II b	dunkler als III a	Kleine stark lichtbrech. Krystall- chen n. wenig Nadeln untermischt.
IV a	30,2	10,5	34,76	dunkelbraun	noch misch- farbig, jedoch mehr hellrosa	hellbraun	Wie III b.
IV b	1,9	0,6	31,57	braun	wie IV a	braun	Wie III b.
V a	30,0	11,9	39,66	braun	rosenrot	grau- bräunlich	Zum grössten Theil kleine dop- pelbrechende Aggregate — wenig amorph.
V b	2,0	0,8	40,0	braun	rosenrot	mehr grau	Kleine, stark doppelbrechende Krystallaggregate.
VI a	—	1,4	—	braun	rosenrot	grün	Wie V b.
VI b	0,55	0,2	36,96	dunkelbraun	hellrosa	gelbbraun	Zum grössten Theil amorph.
VII	—	0,25	—	dunkelbraun	weiss	gelb- bräunlich	Amorph.
VIII	—	0,05	—	—	weiss	—	Amorph.

**Neodym mit  $\lambda 589,6$ ,  $\lambda 481,2$  und  $\lambda 475,0$ .**

Spectrum unmerklich verschieden von I. I.;  $\lambda 469,0$  und  $\lambda 460,0$  etwas schwächer, ebenso  $\lambda 433,0$ . Die Farben der Lösungen auch unmerklich verschieden.

**I. I. Neodymspectrum etwas abgenommen;  $\lambda 389,6$  ver-  
breitert;  $\lambda 481,2$  bedeutend stärker und scharf,  $\lambda 444,0$  bedeutend breiter und  $\lambda 469,0$  kaum sichtbar. Letztere Bande bildet einen Raum gleichmässiger schwächer Absorption zwischen  $\lambda 481,2$  und  $\lambda 444,0$ .  $\lambda 475,0$ ,  $\lambda 460,0$  und  $\lambda 433,0$  sehr abgenommen.**

Neodymspectrum nochmals etwas abgenommen, dagegen Praseodym verstärkt;  $\lambda 469,0$  wird wieder etwas sichtbar;  $\lambda 475,0$  etwas verstärkt.

Neodymspectrum wieder zugenommen:  $\lambda 589,6$  sehr deutlich;  $\lambda 469,0$  u.  $\lambda 460,0$  ganz verschwunden, so dass kein Maximum sichtbar ist;  $\lambda 433,0$  deutlicher hervortretend. Lösung bräunlich.

Spectrum fast gleich geblieben;  $\lambda 589,6$ ,  $\lambda 475,0$ ,  $\lambda 469,0$ ,  $\lambda 460,0$  und  $\lambda 433,0$  etwas abgenommen.  $\lambda 469,0$  und  $\lambda 460,0$  jedoch noch ganz verschwommen. Lösung bräunlich.

Spectrum im Allgemein dasselbe. Neodym nur unbedeutend zugenommen. Die Farbe d. Lösung erinnert schon etwas an rosa.

Neodym etwas abgenommen.  $\lambda 589,6$  sehr deutlich, im Verhältniss zu I. I., 3 b sehr stark, ebenso Praseodym. Lösung mit einem Rosschen.

Neodymspectrum etwas stärker:  $\lambda 469,0$  und  $\lambda 460,0$  noch immer verschwommen;  $\lambda 475,0$  und  $\lambda 433,0$  gleich stark wie in III b;  $\lambda 481,2$  und  $\lambda 444,0$  etwas abgenommen;  $\lambda 589,6$  sehr deutlich sichtbar. Lösung mehr rosa als III b.

**Neodymspectrum das gleiche;  $\lambda 475,0$  ungenie-  
scher und intensiv; an gleicher Stelle und Inten-  
sität  $\lambda 469,0$ ;  $\lambda 481,2$  und  $\lambda 444,0$  kaum sichtbar;**

**$\lambda 460,0$  und  $\lambda 433,0$  gleich geblieben. Lösung schön rosa.**

**Spectrum fast das gleiche, nur fehlen jetzt  $\lambda 481,2$  und  $\lambda 444,0$  und  $\lambda 433$  ganzlich;  $\lambda 460,0$  etwas stärker** geworden. Lösung schön rosa.

Spectrum abgeschwächt. Lösung hellrosa.

Neodymspectrum nur im Grün und Gelb noch unge-  
deutet. Lösung ganz hellrosa.

Wesen der geringen Oxidmenge kein Vergleich möglich.

Zerlegung der Lauge L III.

Nummer der Reaktion	Menge Chromate	Menge der Oxide	Farbe der Chromate	Farbe der Oxalate	Farbe der Oxyde	Mikroskopischer Befund		Spectroskopischer Befund	
						Präcipitat	Farbe des Verhältnisses	Präcipitat	Farbe des Verhältnisses
A	—	70,0	—	—	dunkelkaffeebraun	—	—	Farbe der Lösung schmutzig grün. Spektrum im Verhältnis zu L I und L II: Neodym bedeutend geringer; $\lambda 433,0$ fehlt; Prascodym bedeutend abgerückt; $\lambda 469,0$ mit $\lambda 460,0$ ganz verschwommen; $\lambda 475,0$ nur angedeutet.	Farbe der Lösung schmutzig grün. Spektrum im Verhältnis zu L I und L II: Neodym bedeutend geringer; $\lambda 433,0$ fehlt; Prascodym bedeutend abgerückt; $\lambda 469,0$ mit $\lambda 460,0$ ganz verschwommen; $\lambda 475,0$ nur angedeutet.
I a	26,5	10,9	41,13	olivbraun, heller als diejenigen von Fraction I der Lungen 1 u. 2	grünlich	schwarzbraun	Neodyspectrum abgenommen und Prascodynspectrum zugemommen, ebenso $\lambda 589,6$ , welche Bande mit der angrenzenden Neodymbande zusammenfließt; $\lambda 469,0$ verschwommen; $\lambda 475,0$ fehlt.	Neodyspectrum abgenommen und Prascodynspectrum zugemommen, ebenso $\lambda 589,6$ , welche Bande mit der angrenzenden Neodymbande zusammenfließt; $\lambda 469,0$ verschwommen; $\lambda 475,0$ fehlt.	
I b	0,8	0,33	41,25	hellbraun	grünlich	besser als I a	Spektrum gegen das vorige wenig verändert, nur $\lambda 589,6$ etwas abgenommen; $\lambda 469,0$ etwas weniger verschwommen; $\lambda 475,0$ angedeutet. Lösung gelblich grün.	Spektrum gegen das vorige wenig verändert, nur $\lambda 589,6$ noch etwas verringert.	
II a	20,7	8,6	41,54	hellbraun	dunkelkaffeebraun	Wie II a, jedoch ohne Nadelchen.	Spektrum un wesentlich verändert. $\lambda 469,0$ tritt etwas deutlicher hervor, wodurch $\lambda 460,0$ angedeutet erscheint.	Spektrum un wesentlich verändert. $\lambda 469,0$ tritt etwas deutlicher hervor, wodurch $\lambda 460,0$ angedeutet erscheint.	
II b	3,5	1,35	38,57	hellbraun	grünlich	Krusten aus den bekannten Aggregaten bestehend mit wenigen kurzen Nadelchen.	Spektrum un wesentlich verändert. $\lambda 469,0$ tritt etwas deutlicher hervor, wodurch $\lambda 460,0$ angedeutet erscheint.	Spektrum un wesentlich verändert. $\lambda 469,0$ tritt etwas deutlicher hervor, wodurch $\lambda 460,0$ angedeutet erscheint.	
III a	25,25	10,7	42,36	hellbraun	schmutzig hellrosa	Wie II b.	Spektrum un wesentlich verändert. $\lambda 469,0$ tritt etwas deutlicher hervor, wodurch $\lambda 460,0$ angedeutet erscheint.	Spektrum un wesentlich verändert. $\lambda 469,0$ tritt etwas deutlicher hervor, wodurch $\lambda 460,0$ angedeutet erscheint.	
III b	3,35	1,29	38,50	braun	wie II b	Wie II b.	Spektrum un wesentlich verändert. $\lambda 469,0$ tritt etwas deutlicher hervor, wodurch $\lambda 460,0$ angedeutet erscheint.	Spektrum un wesentlich verändert. $\lambda 469,0$ tritt etwas deutlicher hervor, wodurch $\lambda 460,0$ angedeutet erscheint.	
IV a	30,0	12,04	40,1	hellbraun	mischartig	Zu Krusten vereinigt, doppelbrechende Aggregate, aber isolirt.	Spektrum un wesentlich verändert. $\lambda 469,0$ tritt etwas deutlicher hervor, wodurch $\lambda 460,0$ angedeutet erscheint.	Spektrum un wesentlich verändert. $\lambda 469,0$ tritt etwas deutlicher hervor, wodurch $\lambda 460,0$ angedeutet erscheint.	
IV b	0,2	0,07	35,0	braun	wie IV a	Mehr amorph.	Der geringen Oxydmengen wegen konnte keine Vergleichslösung angefertigt werden.	Der geringen Oxydmengen wegen konnte keine Vergleichslösung angefertigt werden.	
V a	29,30	10,6	36,1	braun	wie IV a	Die bekannten gelben, doppelbrechenden Aggregate.	Spektrum un wesentlich verändert. $\lambda 469,0$ mehr hervortend.	Spektrum un wesentlich verändert. $\lambda 469,0$ mehr hervortend.	
V b	0,7	0,25	35,7	braun	wie IV a	Wie V a.	Neodym bedeutend zugemommen, Prascodym in demselben Verhältniss abgenommen; $\lambda 469,0$ noch verschwommen; $\lambda 475,0$ stärker; $\lambda 433,0$ kaum sichtbar. Lösung röthlich.	Wie V a.	
VI a	26,5	10,65	40,1	braun	mehr rosa	Wie V a.	Wegen der geringen Oxydmenge kein Vergleich möglich.	Amorph.	
VI b	0,25	0,09	36,0	dunkelbraun	wie VI a	Wie VI a.	Aus demselben Grunde wie VI b.	Krusten aus den bekannten Aggregaten bestehend.	
VII a	—	0,06	—	—	—	—	Spektrum bedeutend abgenommen. Lösung schwach rosa.	—	
VIII b	—	0,2	—	—	fast weiss	—	—	—	

Zusammenstellung  
der Resultate, welche beim Zerlegen  
der einzelnen sog. Hauptfractionen und  
Laugen erhalten wurden.

Fast in jedem Falle hatte ich mit der fünften Fraction ein Neodympräparat mit  $\lambda 469,0$  und Anreicherung der unbekannten Banden  $\lambda 475,0$  und  $\lambda 460,0$  erhalten. Die Laugen der ersten Krystallisationen der Ammondoppelnitrate eignen sich zur Darstellung von Neodym und den unbekannten Erden ganz besonders, wie wir dieses bei L II, 5 b gesehen haben.

Es war auffallend, dass beim Fractioniren anderer Materialien, die nicht vorher durch die Chromsäuremethode gewonnen waren, die Trennung lange nicht so schnell vor sich ging. Die XIII. Fraction von den rohen Monazitoxyden lieferte erst ein Präparat, welches das bekannte spectroskopische Bild mit  $\lambda 475,0$ ,  $\lambda 469,0$  und  $\lambda 460,0$  zeigte, dieses aber verschwommen und nicht klar. Auch hier traten bereits Yttererden auf und schwächten das Spectrum. Bei den weiteren Zerlegungen dieser Hauptfractionen wiederholte sich natürlich dieses Bild, und es darf uns nicht wundern, wenn wir selbst noch in den Laugen L I und L II, die von den drei ersten Chromsäurefractionen stammten, Yttererden antreffen, denn diese Methode soll auch keine quantitative sein.

Ein Versuch mit reinem Didymoxyd bestätigte die Richtigkeit meiner Annahme, dass ein Material, welches einmal mit Chromsäure behandelt ist, bei einer weiteren Zerlegung bedeutend schneller fractionirt.

Das Spectrum der ersten Fractionen wird meistens durch die Gegenwart von Lanthan geschwächt, denn dasselbe fällt bei dieser Methode gleich nach Cer aus. Bei der XI. Fraction können nur Spuren von Lanthan zugegen gewesen sein, weil die erste Fällung spectroskopisch keine merkliche Abnahme von Neodym zeigte. Schon die IX. und X. Hauptfraction war fast lanthanfrei.

Die fremden Banden liessen sich bis zur Andeutung entfernen, so dass man Neodym-präparate erhielt, die meistens ein Spectrum zeigten, welches den Schottländer'schen Aufzeichnungen entspricht. Durch Combination mit anderen Trennungsmethoden ist es L. Weiss<sup>23)</sup> im Privatlaboratorium des Herrn Prof. Muthmann nun endlich gelungen, aus diesen Materialien reines Neodym darzustellen. Sowie Neodym in den letzten Fractionen abnahm, traten sogleich Samariumbanden (Tab. XII, 5 b) auf, ausserdem liess die charakteristische Braunfärbung der Oxyde auf

die Gegenwart von Terbium schliessen. Marc<sup>23)</sup> hat vor kurzer Zeit eine Arbeit über Terbiumerde veröffentlicht und Trennungen ebenfalls mittels Chromsäure ausgeführt. Hiernach besitzt das reine Terbium eine Farbe, die im Tone dem Eisenocker entspricht, doch vermutlich noch intensiver ist. In stark gefärbten Oxyden soll dasselbe nur in äusserst geringer Menge,  $1/2$ — $1 \frac{1}{2}$  Proc. enthalten sein.

Bei der neuen Trennungsmethode scheiden sich die seltenen Erden in folgender Reihe ab:

I. Ceriterden: a) Cer, b) Lanthan, c) Praseodym, d) Neodym, e) Samarium. II. Yttererden: f) Terbium, g) Ytterbium, h) Erbium, i) Yttrium, k) Gadolinium.

Aus dem hohen spec. Gewicht der Oxyde von Fraction XIII, 3 und 4 konnte ich mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die Gegenwart von Ytterbium schliessen, zumal das Spectrum von Erbium nur angedeutet war. Gadolinium reicherte sich immer in den Endlaugen an, so dass die letzten Fällungen mit Kalilauge den grössten Theil derselben enthielten (vergl. S. 1286).

Bei Parallelversuchen mit erbiumreichen Materialien aus Yttrotantalit und Monazit konnte ich die Beobachtung machen, dass das Erbiumspectrum im rothen Theil eine Änderung erfährt, sobald man mit Chromsäure fractionirt. Während in Erbiumpräparaten, die nach den üblichen Methoden dargestellt waren (ein Präparat von Nilson stand mir ebenfalls zur Verfügung), die Banden  $\lambda 656,5$ ,  $\lambda 666,0$  und  $\lambda 642,0$  sich unter anderen als eine bestimmte Gruppe auszeichnen, in welcher die mittlere der drei Banden nach meinen Messungen von  $\lambda 655,0$  bis  $\lambda 658$  ging, also ein Maximum von  $\lambda 656,5$  zeigte, und  $\lambda 642,0$  und  $\lambda 666,0$  zu beiden Seiten der breiten Bande als dünne Streifen auftraten, war das Bild im oben angeführten Falle ein wesentlich anderes. Zwei gleich dünne Linien, scharf conturirt, nahmen jene Stelle des rothen Spectrumtheiles ein und ihre Wellenlängen betragen  $\lambda 643,0$  und  $\lambda 656,5$ . Mithin fehlte  $\lambda 666,0$ , so dass diese Erscheinung vielleicht Einblick in die Natur des Erbiums gestattet.

$\lambda 475,0$  und  $\lambda 469,0$  traten immer zu gleicher Zeit auf, so dass man annehmen könnte, diese beiden Banden gehören einem Elemente an. Da aber verschiedene Präparate einmal eine wesentliche Abnahme von  $\lambda 475,0$  (Tab. XII, 4 a und XIII, 2 a), das andere Mal eine solche von  $\lambda 469,0$  (Tab. XI, 5 a) zeigten, dürften hierfür zwei Erden in Betracht kommen. Ebenso werden die Banden  $\lambda 460,0$  und  $\lambda 433,0$  je einem Elemente angehören, denn sie traten einzeln auf.  $\lambda 427,0$

<sup>22)</sup> und <sup>23)</sup> l. c.

ist bestimmt eine Neodymbande und nicht mit  $\lambda 475,0$  dem Dysprosium von Lecoq de Boisbaudran eigen, da in einzelnen Fractionen  $\lambda 427,0$  mit einem starken Neodym-spectrum auftrat, in welchem  $\lambda 475,0$  nur angedeutet war.

Wie aus I, II und III hervorgeht, reichern sich beim Umkristallisiren der Ammondoppelnitrate in den Laugen sehr schnell Neodym, Samarium und Yttererden an, zugleich aber auch Erden mit  $\lambda 475,0$ ,  $\lambda 460,0$  und  $\lambda 433,0$ . Das Element, zu welchem  $\lambda 469,0$  gehört, bildet auch leichter lösliche Ammondoppelnitrate.

#### Das Verhalten des Cers.

Beim Auflösen roher Ceritoxyde, aus denen bereits der grösste Theil des Cers in Form von Ceriammonnitrat abgeschieden war, in der zur Bildung der Dichromate berechneten Menge Chromsäure blieb ein feinpulvriges, schwerer, prachtvoll, orangeroth gefärbtes Niederschlag zurück (vergl. S. 1284). Dieser Körper bestand, wie eine Analyse ergab, aus Cerichromat, und zwar einem basischen Salze. Der Farbenton wechselte etwas; kristallisierte Präparate zu erhalten, ist mir nicht gelungen, meistens war der Niederschlag durchaus amorph. Die Prüfung der abfiltrirten Flüssigkeit ergab, dass dieselbe nur noch Spuren von Cer enthielt, die beim Fractioniren mit Kaliumchromat in die allerersten Fractionen hineingingen. Zu den vielen Methoden, die zur Trennung des Cers von den übrigen seltenen Erden angegeben sind, tritt also hier eine neue hinzu. Trägt man nämlich eine Mischung der rohen Oxyde mit einem Überschuss Chromsäure in kleinen Portionen unter beständigem Rühren in eine entsprechend geringe Quantität Wasser ein und erwärmt das Ganze, so kann es bei einem geringen Cergehalt vorkommen, dass beim Concentriren der Flüssigkeit vollständige Lösung der Oxyde erfolgt. Fügt man aber hierauf zu dieser Lösung auch nur etwas Wasser hinzu, so fällt fast sämmtliches Cer als basisches Chromat aus.

Diese Beobachtung war mir sehr willkommen, da ich auf genannte Art sehr leicht in einem Arbeitsgange die in der Fractionierung verschieden vorgeschrittenen Erdgemische cerfrei erhielt.

#### Das Verhalten des Lanthans.

Die von dem basischen Cerichromat abfiltrirte dunkelroth gefärbte Flüssigkeit wurde mit Kalilauge oder Kaliumchromatlösung bis zur bleibenden Trübung versetzt und hierauf mit Kaliumchromat in der auf Seite 1285

beschriebenen Weise fractionirt. Das verwendete Material stammte zum Theil aus schwedischem Cerit, zum grössten Theil wurde aber ein Oxydgemisch verarbeitet, das in der Technik bei der Thoriumdarstellung aus Monazit als Nebenproduct gewonnen wird. Das letztere besass fast genau die Zusammensetzung wie das Ceritmaterial. Kleine Thoriummengen, welche manchmal in den Monazitoxyden enthalten sind, gehen von vornherein bei der Behandlung mit Chromsäure zum Cer oder befinden sich in den allerersten Fällungen.

Schon bei den ersten Versuchen wurde mir klar, dass von allen Erden ausser Thorium und Cer das Lanthan zuerst durch Kaliumchromat aus der Lösung gefällt wird. Die spectroskopische Prüfung wie eine approximative Bestimmung des Lanthans durch Umkristallisiren der Ammondoppelnitrate bewiesen, dass in den ersten Fractionen der Procentgehalt an Lanthan sich mindestens verdoppelt hatte.

Wenngleich diese Methode zur Reindarstellung von Lanthan nicht zu empfehlen ist, so bilden doch die ersten Chromsäurefractionen, wenn man sie als Nebenproducte betrachtet, ein ausgezeichnetes Lanthanmaterial. Indem ich die drei ersten Kaliumchromatfällungen in Ammondoppelnitrate umwandte, nachdem die darin enthaltene geringe Menge Cer basisch entfernt war, erhielt ich bereits bei der zwölften Krystallisation farblose Krystalle, deren 15-proc. Lösung in 30 cm dicker Schicht Praseodym nur angedeutet zeigte. Gleichzeitig reicherte sich in den mittleren Krystallisationen Praseodym an, was deutlich aus der lauchgrünen Farbe der Lösungen und spectroskopischen Prüfung hervorging.

#### Das Verhalten des Praseodyms.

Mit Hülfe der Chromsäuremethode lässt sich Praseodym in den ersten Fractionen zu gleicher Zeit mit Lanthan derartig anreichern, dass seine Trennung vom Neodym ausserordentlich erleichtert wird. Die im vorigen Abschnitt erwähnten Krystallisationen der Ammondoppelnitrate wurden auch für die Gewinnung von Praseodym verwendet und hierbei die Eintheilung der Krystallisationsreihen so gewählt, wie sie von Schottländer<sup>24)</sup> angegeben ist.

Bevor ich mich mit dem Ausarbeiten der neuen Trennungsmethode beschäftigte, arbeitete ich über Praseodym und führte etwa 2000 Krystallisationen aus, um zu diesem Präparat zu gelangen. Ich war daher nicht

<sup>24)</sup> Schottländer, 1892, Ber. 25, 1, p. 378 bis 394.

wenig erstaunt, als ich nach einer verhältnismässig sehr geringen Anzahl von Krystallisationen lauchgrün gefärbte Lösungen erhielt, die spectroskopisch reines Praseodym erkennen liessen, wenngleich Lanthan noch vorhanden war, welches ich mit Hülfe der wasserfreien Sulfate und Extraction mit Ammonnitrat nach Brauner<sup>25)</sup> fast gänzlich entfernen konnte. Für die Darstellung dieser Erde kann ich somit die Chromsäurefraktionierung in Combination mit den angeführten Methoden nur empfehlen.

Das Spectrum einer 10-proc. Praseodymlösung habe ich gemessen und gute Übereinstimmungen mit anderen Autoren erhalten.

Forsling $\lambda$	Schottländer $\lambda$	$\lambda$
596,5	596,7	nicht beobachtet
588,9	590,0	589,6
481,4	481,1	481,2
468,9	468,9	469,0
443,9	443,9	444,0

Dass ich  $\lambda$  596,7 nicht beobachtet habe, liegt jedenfalls an der Concentration, da bekanntlich die gelben Praseodymbanden erst bei sehr conc. Lösungen deutlich auftreten.

Ob man berechtigt ist, aus dem Wechseln der Intensitäten der Praseodymbanden, wie solche bei den einzelnen Fractionen beobachtet wurden (vergl. Tabellen), Schlüsse auf die Zerlegbarkeit des Praseodyms zu ziehen, soll an anderer Stelle in Erwagung gezogen werden.

#### Das Verhalten des Neodyms.

Nachdem ich längere Zeit nach einer brauchbaren Methode zur Darstellung von Neodym vergebens gesucht hatte, war mir die Beobachtung sehr willkommen, dass in den mittleren Chromsäurefractionen sich fast praseodymfreies Neodym mit den fremden Banden  $\lambda$  475,0,  $\lambda$  469,0 und event.  $\lambda$  460,0 anreicherte. Durch weiteres Fractioniren solcher Präparate mit Chromsäure konnte ich sämmtliche fremden Banden ausser  $\lambda$  469,0 bis zur Andeutung beseitigen. L. Weiss<sup>26)</sup> hat im Privatlaboratorium des Herrn Prof. Muthmann die von mir begonnenen Versuche weiter geführt und in letzter Zeit durch Combination mehrerer Trennungsmethoden chemisch reines Neodym erhalten.

Bei meinen sämmtlichen Fractionen beobachtete ich nur folgende Neodym- und fremde Banden:

<sup>25)</sup> Brauner, 1882, Monatshefte III, p. 493; ferner p. 21—22. — v. Scheele, 1898, Zeitschr. f. anorg. Chem. 17, p. 317.

<sup>26)</sup> l. c.

$\lambda$  426,0—428,0,  $\lambda$  433,0,  $\lambda$  460,0,  $\lambda$  475,0,  $\lambda$  510,5,  $\lambda$  522,0,  $\lambda$  532,0,  $\lambda$  571,0—587,0,  $\lambda$  623,0,  $\lambda$  636,0,  $\lambda$  669,0—673,0,  $\lambda$  681,5,  $\lambda$  698,0,  $\lambda$  722,0.

Diese Messungen stimmen sehr gut mit den Schottländer'schen überein. Die vielen von Forsling angegebenen Banden konnten nicht beobachtet werden, da ich immer mit 25-proc. Nitratlösungen arbeitete und die Feinheit der einzelnen Linien sich erst bei entsprechenden Verdünnungen zeigt, speciell bei Chloridlösungen.

#### Das Verhalten des Samariums.

Durch Photographiren sehr conc. Lösungen und in entsprechend dicken Schichten stellte sich bei den letzten Chromsäurefractionen eine bedeutende Absorption im Violett und Ultravioletta heraus. Nachdem ich zuvor die Spectren von Samarium, Neodym, Praseodym und Erbium photographirt hatte, konnte ich diese fragliche Absorption sofort identificiren, denn sie fiel mit derjenigen von Samarium zusammen.

Während das Ausgangsmaterial unter denselben Bedingungen keine Andeutung dieser Absorption zeigte, hatte sich also dieses in demselben in sehr geringer Menge befindliche Element in den letzten Fractionen bedeutend angereichert. Es lag daher sehr nahe, dass bei weiterem Zerlegen der letzten Fällungen das Samarium noch deutlicher sichtbar werden würde. In der That erhielt ich aus Fraction XI und XII Präparate, welche die Samariumbanden fast ohne fremde Banden zeigten.

Den sichtbaren blauen und violetten Theil des Samariumspectrums habe ich gemessen und folgende Werthe dafür erhalten:

Soret $\mu\mu$	Thalén $\mu\mu$	$\mu\mu$
480,0	486,0—472,0	484,0—476,0 = 480,0
463,5	466,0—460,0	465,0—460,0 = 462,5
419,0—415,0	418,5—415,0	418,0—415,0 = 416,5

Das Photogramm zeigte im ultravioletten Theil drei weitere Banden, deren Wellenlängen von Soret mit  $\lambda$  375,0—373,0,  $\lambda$  364,0—360,0 und  $\lambda$  344,0 angegeben sind.

Es ist wohl nach diesen Resultaten anzunehmen, dass man mit Hülfe der Chromatmethode aus samariumreichen Materialien verhältnismässig leicht dieses Element wird darstellen können. Jedenfalls dürfte aber in Combination mit anderen Methoden dieses Ziel leichter als bisher erreicht werden.

Nachdem Neodym mit den Banden  $\lambda$  475,0 und  $\lambda$  469,0 heraus fractionirt war, trat Samarium in allen Monazit- und Ceritmaterialien auf und ist hierin entschieden in grösserer Menge enthalten, als man bisher anzunehmen

pflegt. Beim Fractioniren mit Chromsäure steht es auf der Grenze von Cerit- und Ytteriterden, denn gleich darauf folgen gelblich gefärbte Oxyde, die Terbium, Yttrium, Erbium und Gadolinium enthalten.

#### Unbekannte Banden.

Lecoq de Boisbaudran's Dysprosium soll die Banden  $\lambda 475,0$  und  $\lambda 427,5$  zeigen und Soret nennt das Element mit diesen Banden X. Krüss und Nilson bezeichnen die Erde mit  $\lambda 475,0$  als  $X_e$  und diejenige mit  $\lambda 427,5$  als  $X_\mu$ . Wir sehen also, falls hier keine Coincidenz von Streifen verschiedener Elemente vorliegt, dass die Meinungen über diese Banden doch noch sehr getheilt sind. Von einem Zusammengehören dieser beiden Streifen kann nach meinen Beobachtungen nicht die Rede sein, denn ich hatte Neodympräparate erhalten, die nur Andeutungen von  $\lambda 475,0$  zeigten, hingegen  $\lambda 427,0$  recht intensiv und scharf conturirt. Ein anderes Mal erhielt ich eine Fraction, in welcher  $\lambda 475,0$  mit grosser Intensität neben schwachen Neodymbanden auftrat, allerdings in Gemeinschaft mit  $\lambda 469,0$ , wobei  $\lambda 427,0$  nur angedeutet war. Bei meinen zahlreichen Chromatfällungen war es mir aufgefallen, dass  $\lambda 475,0$  immer mit  $\lambda 469,0$  zu gleicher Zeit auftrat. Mit der Intensitätsabnahme von  $\lambda 469,0$  ging eine Intensitätszunahme von  $\lambda 481,2$  und  $\lambda 444,0$  gleichen Schritt. Aus diesen grossen Anreicherungen von  $\lambda 475,0$  und  $\lambda 469,0$  zu schliessen, müssen wohl zwei Erden existiren, denen je ein Absorptionsband kommt.

Über den Streifen  $\lambda 433,0$ , den Krüss und Nilson mit  $\lambda 434,0$  angeben und Dinnennen, kann ich auch nur sagen, dass er einer besonderen Erde angehört. Anfangs hatte es allerdings den Anschein, als wenn derselbe zu gleicher Zeit mit  $\lambda 475,0$  auftrat, aber mehrere Präparate der letzten Fractionen haben später dieses nicht bestätigt.  $\lambda 475,0$ ,  $\lambda 433,0$ , Samarium und Yttererden reichern sich in den Laugen der Ammondoppelnitrate an;  $\lambda 460,0$  zeigt übrigens dieselbe Erscheinung, nur ist diese Bande von den meisten Forschern übersehen worden. Schottländer ist wohl der Einzige, der diese Bande bemerkte und ihren mittleren Werth mit  $\lambda 460,4$  angab. In fast sämmtlichen Präparaten trat diese Linie auf. Der Durchschnitt mehrerer Messungen betrug  $\lambda 460,0$ . Ein Maximum hatte sie allerdings nicht, sondern bildete einen Raum gleich grosser Absorption, die ziemlich schwach war. Es ist leicht anzunehmen, dass diese Bande dem Samarium angehört, aber Crookes, V. Bettendorff, Krüss und Nilson, Soret, Thalén und

Forsling haben das Samariumspectrum gemessen und geben für die Bande in dieser Gegend folgende Werthe an:

Crookes	V. Bettendorff	Krüss & Nilson	Soret	Thalén	Forsling
465,7	469,0 – 461,9	463,2	463,5	463,0	463,2

Meine Messung war  $\lambda 463,0$ , und ziehen wir aus den Zahlen der letzten vier Autoren das Mittel, so erhalten wir für die Samariumbande in jener Gegend  $\lambda 463,2$ . Diese Bande trat aber erst in den letzten Fractionen auf, und zwar zusammen mit den anderen Samariumbanden (vgl. Tab. XI u. XII). Es dürfte also die bereits von Schottländer beobachtete Bande  $\lambda 460,0$  auch einer neuen Erde angehören.

#### Ueber eine Entzündung der Schiessbaumwolle durch Wasser.

Von Dr. Ludwig Vanino.

Wenn man trockene Schiessbaumwolle mit Natriumsperoxyd imprägnirt, so tritt keinerlei Reaction ein, wenigstens ist bei den verschiedenartigsten Versuchen, die ich anstellte, niemals eine Explosion erfolgt. Bringt man nun auf eine derartig präparirte Wolle einige Tropfen Wasser, so erfolgt sofortige Entzündung derselben. Diese Art Schiessbaumwolle zum Entzünden zu bringen, kann auf zweierlei Weise erfolgen, entweder mischt man eine kleinere Quantität Wolle mit Natriumsperoxyd und verwendet diese als Contactzünder, indem man sie auf unpräparirter Wolle zum Entzünden bringt, oder man mischt das Natriumdioxyd mit der ganzen Menge Wolle. Zu beachten ist, dass beim Entzünden nur wenig Wasser in Anwendung gebracht werden darf, da bei der Verwendung grösserer Quantitäten Wasser die Reaction mitunter versagt. Formaldehydzusatz zum Wasser unterstützt die Reaction ganz wesentlich, da beide Reagentien kräftig aufeinander wirken. Versetzt man z. B. eine Formaldehydlösung des Handels, die ungefähr 40 Proc. Formaldehyd enthält, mit einer Messerspitze Natriumsperoxyd, so erfolgt sofort eine heftige Detonation unter Zertrümmerung des Glasgefäßes. Man muss sich auch bei dieser Reaction genau an die Vorschrift halten. Giebt man nämlich zur Formaldehydlösung nur in kleinen Mengen das Natriumsperoxyd, so erfolgt entweder nur eine schwache Feuererscheinung, die sich nicht weiter fortpflanzt und keine Explosion zur Folge hat, oder es lässt sich gar nur eine Gasentwicklung constatiren. Bei Zusatz