

2. 1 ccm Amylalkohol, 10 ccm Schwefelsäure spez. Gew. 1,81 und 11 ccm Wasser wurden gemischt, 3 Stunden lang bei 65° C. gehalten und zentrifugiert. Es trat keine Abscheidung auf, auch nach weiterem 4stündigen Behandeln bei 65° und abermaligem Zentrifugieren nicht.

3. 50 ccm Amylalkohol, 500 ccm Schwefelsäure spez. Gew. 1,81 und 550 ccm Wasser wurden direkt abdestilliert. Neben Wasser und schwefliger Säure ging ein Öl über, welches zum größten Teil aus Amylalkohol bestand. Die beiden Flüssigkeiten wurden im Scheidetrichter getrennt; das Öl gab bei der Gerberschen Probe Abscheidungen von 1,7—1,8 Proz. der Skala. Es wurde zur Entfernung des Amylalkohols mehrere Male mit je 700 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,5 gewaschen, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, durch mehrstündiges Stehen über Chlorcalcium entwässert, filtriert und destilliert. Der S.-P. stieg gleichmäßig von 160—225° C., das Destillat besaß einen angenehm esterartigen Geruch.

Aus diesen Versuchen geht mit Sicherheit hervor, daß ein Gemisch von 10 Raumteilen Schwefelsäure und 11 Teilen Wasser auf den Amylalkohol höchst wahrscheinlich gleichzeitig wasserentziehend und oxydierend einwirkt unter Bildung von unlöslichen, oder, besser gesagt, schwerlöslichen Produkten. Die Menge dieser Produkte ist nur, wenn die Einwirkung bei höherer Temperatur stattfindet, groß genug, um sich freiwillig abzuscheiden; bei 60—70°, der Temperatur des Gerberschen Wasserbades, findet auch bei stundenlanger Einwirkung keine Abscheidung statt. Wohl aber zeigt sich bei Gegenwart von Fett eine Vermehrung der Fettschicht. Es liegt also nichts näher als der Schluß, daß auch bei 60—70° schon Zersetzungsprodukte des Amylalkohols entstehen und daß sie der sauren Lösung durch das Fett entzogen werden.

Was nun die Zuverlässigkeit der Gerberschen Probe anbelangt, so liegt nach den zuletzt mitgeteilten Versuchen die Möglichkeit vor, daß ein Amylalkohol durch Substanzen verunreinigt ist, die bei der Gerberschen Probe keine Abscheidung geben, wohl aber bei der Analyse eine Vermehrung der Fettschicht. Man wird also gut tun, mit jedem neuen Alkohol außer der Gerberschen Probe eine Reihe von Vergleichsbestimmungen unter Zuhilfenahme eines bewährten Präparates vorzunehmen. Die übrigen von Gerber für die Brauchbarkeit des Amylalkohols angegebenen Kriterien sind als nebensächlich anzusehen, vor allem ist es gänzlich

gleichgültig, ob der Alkohol wasserhell ist oder nicht. Ich habe mit gelbgefärbten Präparaten viele Jahre lang die besten Erfolge erzielt. Über die praktische Brauchbarkeit entscheidet am besten der praktische Versuch.

Bei sachgemäßer Ausführung der Bestimmung und Anwendung eines guten Präparats, das ja, wie u. a. auch die Prüfung der oben erwähnten aufs Geratewohl zusammengekauften Proben ergibt, überall zu haben ist, lassen sich alle Fehlerquellen, welche aus der Anwendung des Amylalkohols entstehen können, mit Leichtigkeit vermeiden. Diese Verwendung ist also nicht ein Nachteil der Gerberschen Methode, sondern ein großer Vorzug gegenüber den anderen Schnellmethoden, denn dadurch wird eine Abscheidung des Fettes in wasserklarer Schicht mit einer Sicherheit bewirkt, welche bei den anderen Methoden nicht vorhanden ist. Bei der Babcockschen Methode ist die Fettschicht in der Regel trübe und es scheiden sich häufig, besonders bei Magermilchproben, zwischen der Säure- und Fettschicht Pfropfen von Eiweißstoffen ab, die das Ablesen außerordentlich erschweren und unter Umständen unmöglich machen. Verf.<sup>6)</sup> ist aus diesem Grunde schon vor Jahren dazu übergegangen, den Amylalkohol auch bei der Fettbestimmung nach Babcock zu verwenden.

Bei der Thörnerschen Methode bleiben sehr leicht Emulsionen zwischen der Fett- und Säureschicht zurück, welche sich nur sehr schwierig, sei es durch lange dauern des Zentrifugieren, sei es durch Erhitzen über der Flamme scheiden lassen und die jedenfalls nicht dazu beitragen, die Methode angenehmer und genauer zu machen. Meiner Meinung nach ist die Gerbersche Methode jeder anderen Schnellmethode weit vorzuziehen.

## Die Zerlegbarkeit des Praseodyms.

Von C. R. Böhm.

### Einleitung.

Im Jahre 1885 zeigte bekanntlich Auer v. Welsbach, daß das bis dahin als Element angesehen Didym aus zwei Komponenten: Neodym und Praseodym besteht.

Zieht man vom Spektrum des Didyms dasjenige dieser beiden Elemente ab, so restieren zwei Banden  $\lambda$  462,0 und  $\lambda$  475,0, sodaß Auer das Didym in drei Körper zerlegt hätte. Crookes nimmt an, daß die

<sup>6)</sup> Molk.-Ztg. 1899, S. 51.

beiden Banden verschiedenen, und Demarçay, daß sie einem Körper angehören<sup>1)</sup>.

1873 hatte Mendelejeff<sup>2)</sup> für die Trennung des Lanthans vom Didym das Umkrystallisieren der Ammondoppelnitrate aus neutraler Lösung verwendet. Indem Auer diese Salze aus salpetersaurer Lösung fraktioniert krystallisierte, gelangte er nach einer langen Fraktionsreihe zu rot und grün gefärbten Lösungen obiger Elemente.

Crookes<sup>3)</sup> verwendete andere Trennungsmethoden und erhielt wesentlich andere Resultate. Das spektroskopische Verhalten führt diesen Forscher zu dem Schluß, daß die beiden von Auer dargestellten Erden nicht als wirkliche chemische Elemente zu betrachten sind, sondern daß sie zwei Gruppen von Molekülen vorstellen, in welchen das komplexe Molekül Didym bei einer besonderen Fraktionsmethode gespalten ist.

Noch in demselben Jahr erschien eine Arbeit von Krüß und Nilson<sup>4)</sup>, in welcher eine Anzahl Präparate verschiedener Herkunft einer spektroskopischen Prüfung unterzogen wurde. Hiernach entspricht jedem Absorptionsmaximum eine Erde. Da die Erdlösungen jedenfalls nur geringe Praseodymmengen enthielten, beobachteten diese Chemiker nicht die Banden  $\lambda$  596,7 und  $\lambda$  591,7 im Gelb, sondern nur die Linien im blauen Teil, so daß sie das Praseodym sich in vier Komponenten zerlegt dachten. Jeder Bande  $\lambda$  482,0,  $\lambda$  469,0,  $\lambda$  445,1 und  $\lambda$  444,7 entsprach ein Element.

Thompson<sup>5)</sup> nimmt fünf Elemente im Didym an, und Demarçay<sup>6)</sup> hat beim Fraktionieren mit Ammoniak, Ammondoppelnitrat, Kaliumdoppelsulfat und Oxalaten Präparate erhalten, in welchen die Banden  $\lambda$  444,0 und  $\lambda$  469,0 gleiche Intensitäten zeigten, gegenüber der Auerschen Aufzeichnung des Praseodymspektrums, in welcher  $\lambda$  444,0 eine weit größere Intensität als  $\lambda$  469,0 aufweist.

Auf ganz anderem Wege gelangte Becquerel<sup>7)</sup> zur Überzeugung, daß Praseodym zerlegbar ist, indem er das Absorptionsspektrum der Krystalle in polarisiertem Lichte studierte.

Verschiedene Banden resp. Bandengruppen zeigen anormale Absorptionsrichtungen, welche Erscheinung Becquerel durch die Hypothese der Zusammensetzung aus verschiedenen Elementen erklärt. Unter den anormalen Banden des Praseodyms bezeichnet Becquerel  $\lambda$  469,0 als charakteristisch für einen Körper, welchen bereits Demarçay<sup>8)</sup> als neu erkannt hatte.

Hierauf machte Bettendorff<sup>9)</sup> Trennungsversuche mit den Erden des Orthits und fand beim Umkrystallisieren der Ammondoppelnitrate, daß in einzelnen Fraktionen (Lauge 7) die Linie  $\lambda$  591,7 nicht auftrat, trotzdem  $\lambda$  587,1 schwach und  $\lambda$  581,5—572,3 ziemlich intensiv erschienen; in Lauge 12 waren nur noch Andeutungen der genannten Liniengruppe im Gelb, fast haarscharf jedoch  $\lambda$  576,5; die 18. Mutterlauge zeigte nur die Streifen  $\lambda$  481,3,  $\lambda$  468,7 und  $\lambda$  445,2. Hieraus zog Bettendorff den Schluß, daß Praseodym kein Element ist.

1892 veröffentlichte Schottländer<sup>10)</sup> seine umfangreichen Untersuchungen über die Ceriterden und folgert aus seinen Beobachtungen, die er beim Umkrystallisieren der Ammondoppelnitrate gewonnen hatte, mit einiger Wahrscheinlichkeit das Nachstehende:

„1. Von den Bestandteilen des Praseodyms gibt ein als Element zu betrachtendes Metall nur einen Absorptionsstreifen, dessen Maximum bei  $\lambda = 468,9$  liegt.

Dieses Element wollen wir nach jenen Autoren (Krüß und Nilson) mit Di $\eta$  bezeichnen; dasselbe war in allen Fraktionen enthalten.

2. Die übrigen Bestandteile des Praseodyms bilden zwei Gruppen, welche durch den Krystallisationsprozeß der Ammondoppelnitrate eine Trennung zu erfahren scheinen. Die eine, welche wir mit Pr $\alpha$  bezeichnen wollen, gibt die Streifen  $\lambda = 596,7$  und  $\lambda$  590,0, die andere, mit Pr $\beta$  zu bezeichnende die Streifen  $\lambda = 481,1$  und  $\lambda$  443,9. Pr $\alpha$  war sicher enthalten in den Fraktionen 1—9, Pr $\beta$  in allen Fraktionen.“

Dennis und Chamot<sup>11)</sup> fassen ihre Erfahrungen über das Fraktionieren der Ammondoppelnitrate darin zusammen, daß das Praseodym sich zerlegen läßt.

C. v. Scheele<sup>12)</sup> hat eine ausführliche Arbeit über die Salze und das Atomgewicht

<sup>1)</sup> S. auch: Urbain, Ann. de Chim. et de Phys. 1900, 19, p. 184.

<sup>2)</sup> Lieb. Ann. 168, p. 59; s. auch: Brauner und Pavliček, Transact. of the Chem. Soc. 1902, Vol. 81, p. 1246.

<sup>3)</sup> Chem. News 1886, 54, p. 27.

<sup>4)</sup> Ber. 20, 2, p. 2134.

<sup>5)</sup> Chem. News 1887, 55, p. 227.

<sup>6)</sup> Compt. rend. 1887, 104, p. 580; ibid. 105, p. 276—277.

<sup>7)</sup> Compt. rend. 1887, 104, p. 165—169; Ann. de Chim. et de Phys. 1888, 14, p. 257—279.

<sup>8)</sup> l. c.

<sup>9)</sup> Lieb. Ann. 1891, 256, p. 165.

<sup>10)</sup> Ber. 25, 1, p. 378 u. f.; ibid. p. 569 u. f.

<sup>11)</sup> Contribution to the chemistry of didymium. Amer. Chem. Soc. J. 19, p. 799—809.

<sup>12)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 17, p. 310 und 18, p. 352, 1896.

des Praseodyms geliefert und wendet sich darin gegen die Angaben Bettendorffs. Scheele ist der Meinung, daß Bettendorffs Beobachtungen auf einem Irrtum beruhen und sich durch die zunehmende Verdünnung erklären, wodurch zuerst die gelben Banden verschwinden.

Muthmann<sup>13)</sup> wendet dagegen ganz richtig ein, daß diese Annahmen wohl nicht berechtigt sind, da Bettendorff ein Beobachter ist, welchem große Erfahrung und vorzügliche Hilfsmittel zur Verfügung stehen. Auch darf man nicht vergessen, daß Bettendorff Orthit und Scheele Monazit verarbeiteten. Muthmann fügt gleichzeitig hinzu, daß seine Erfahrungen ebenfalls für eine Zerlegbarkeit des Praseodyms sprechen.

Neuerdings versucht v. Scheele<sup>14)</sup> seine Ansicht aufrecht zu erhalten, während Chruschtschoff<sup>15)</sup> inzwischen eine dritte Didymkomponente — Glaukodidym — angekündigt hat.

Die Arbeiten Brauners, Jones' und Röligs wurden mit einem Shapleighschen Praseodympräparat, diejenigen R. J. Meyers (1903, Zeitschr. f. anorg. Chemie 33, p. 31 und p. 113) mit einem Präparat der bekannten Pariser Firma Chenal, Donithet & Cie. ausgeführt und beziehen sich auf einige Verbindungen oder Reaktionen dieses Elementes.

#### Spezielles.

Nachdem ich ca. 2000 Krystallisationen mit den Doppelnitratn des Lanthans und Didyms ausgeführt hatte, erschien mir ein Umstand allerdings sehr merkwürdig, es sind dieses die Zeichnungen der Absorptionsspektren, welche Schottländer<sup>16)</sup> seiner sehr ausführlichen Arbeit über die Didymkomponenten beifügt. Aus denselben geht nämlich deutlich hervor, daß Schottländer ein Präparat erhalten hat, welches neben den Neodym- und unbekannten Banden  $\lambda$  475,0 und  $\lambda$  460,0 nur noch  $\lambda$  469,0 enthält, welche letztere Bande dem Praseodym zugerechnet werden muß, falls nicht hier eine Koinzidenz vorliegt, wie solche von Demarçay<sup>17)</sup> angenommen wird.

Das Merkwürdigste aber bei dieser ganzen Angelegenheit ist, daß Schottländer nach den Fraktionierungsmethoden, die er in seiner Arbeit anführt, eine solche Trennung überhaupt nicht erzielen konnte. Er spricht nur von

dem Umkrystallisieren der Ammonddoppelnitrate, und diese Methode liefert, wie ich mich durch zweitausendmaliges Umkrystallisieren überzeugt habe und vor mir schon von mehreren Chemikern erkannt worden ist, nur Praseodym und Neodym, noch durch 3—4 Proz. Praseodym verunreinigt.

Ich war nun in der Lage, diesen Widerspruch aufzuklären, und zwar durch Untersuchung der Originalpräparate Schottländers, welche nach dessen Tode in den Besitz des chemischen Laboratoriums der Universität Berlin übergegangen waren. Herr Geheimrat Emil Fischer überließ dieselben in liebenswürdigster Weise Herrn Professor Muthmann zum Zwecke einer näheren Untersuchung. Es stellte sich dabei heraus, daß Schottländer jene merkwürdigen Präparate garnicht mit Hilfe der Doppelnitrate erhalten hat, sondern durch fraktioniertes Fällen der Alkali-Doppelsulfate, und zwar durch Hinzufügen von Kaliumnitratlösungen zu den Sulfatlösungen der seltenen Erden. Es geht dieses sowohl aus der Etikettierung der übersandten Präparate, als auch aus der Analyse hervor; dieselben bestanden in der Tat aus Kaliumdoppelsulfaten. Wie der inzwischen leider verstorbene Forscher dazu gekommen ist, sein eigentliches Fraktionierungsverfahren in der angeführten Arbeit vollkommen zu verschweigen, vermag ich nicht zu sagen.

Um mir ein Urteil über den Gang der Trennungsmethode zu verschaffen, fraktionierte ich mit Kaliumnitrat ein Didymsulfat, welchem nur noch unbedeutende Mengen Lanthan und Yttererden anhafteten.

Die sich hierbei bildenden Niederschläge sind meistens sehr schön krystallinisch, setzen sich leicht ab, lassen sich also gut filtrieren und sind in einem Überschuß von Salz- oder Salpetersäure löslich. Das Lanthan geht in die ersten Fraktionen und die Spaltung der Praseodymkomponenten verläuft langsam. Neodym reichert sich mit  $\lambda$  469,0 und  $\lambda$  475,0 in den vorletzten Laugen an, während die Yttererden, wie nicht anders zu erwarten war, bis zum Schluß größtenteils gelöst bleiben. Nach 25 Fällungen erhielt ich ein Oxyd, in welchem die Praseodymbanden bedeutend abgenommen und diejenigen des Neodyms sowie  $\lambda$  475,0 und  $\lambda$  469,0 in demselben Verhältnis zugenommen hatten, jedoch noch weit entfernt von den Schottländerschen Präparaten waren. Neodymkaliumsulfat ist in Wasser unbedingt leichter löslich, als das entsprechende Salz des Praseodyms. Boudouard<sup>18)</sup> bediente sich ebenfalls der ver-

<sup>13)</sup> 1899, 33, 3, p. 2654.

<sup>14)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, p. 53—57.

<sup>15)</sup> Journ. russ. phys. chem. Ges. 29, p. 206—208; C. C. 1897, 1, 2, p. 329.

<sup>16)</sup> l. c.

<sup>17)</sup> l. c.

<sup>18)</sup> Compt. rend. 1898, 126, p. 901.

schiedenen Löslichkeit der Kaliumdoppelsulfate in reinem Wasser, um die Didymkomponenten zu trennen. Beim Fortsetzen meines Versuches würde auch ich sicher zu Präparaten gekommen sein, die den Schottländerschen entsprochen hätten. Es genügte jedoch diese allgemeine Orientierung, da aus derselben die Herkunft der fraglichen Präparate deutlich hervorging.

Ich fraktionierte 2,5 Proz. Erdsulfatlösungen mit 1 Proz. Lösung von Kaliumnitrat, letztere wurde unter beständigem Umrühren und Kochen in die erstere getröpfelt. Wenn man die Verhältnisse ändert und nicht in der Wärme manipuliert, wird man vielleicht schneller zum Ziele gelangen.

Die Schottländerschen Zeichnungen stimmen vollständig mit den mir gütigst von Herrn Professor Muthmann zur Verfügung gestellten Originalpräparaten überein, die Endfraktionen zeigen ein Neodymspektrum mit  $\lambda$  475,0,  $\lambda$  469,0 und  $\lambda$  460,0.

Bevor ich noch die Schottländerschen Originalpräparate erhielt, hatte ich mit Hilfe der Chromsäuremethode ein Beweismaterial gesammelt, welches für die Zerlegbarkeit des Praseodyms sprach.

In dieser Zeitschrift<sup>19)</sup> habe ich bereits ausführlich über die Anwendung der modifizierten Chromsäuremethode berichtet und das Verhalten der einzelnen Erden in Form von Tabellen beschrieben.

Um Wiederholungen zu vermeiden, beziehe ich mich bei meinen folgenden Ausführungen auf diese Arbeit. Die Bande  $\lambda$  596,7 konnte ich nur in sehr konzentrierten Praseodymlösungen messen,  $\lambda$  589,6 war auch immer mehr in konzentrierteren Lösungen wahrzunehmen, besonders gelang dieses, wenn man sich der Chloride bediente. Diese Linie  $\lambda$  589,6 wurde in einem Fall von mir in einer Fraktion beobachtet, die spektroskopisch reines Neodym enthielt. — s. Tabelle XIII, 3 a; ferner vergl. XIV, 1 b; L, II, 1 a. Ein anderes Mal erhielt ich eine Fraktion, welche folgendes spektroskopisches Bild lieferte: die mittlere blaue Praseodymbande  $\lambda$  469,0 erfüllte den Raum zwischen  $\lambda$  481,2 und  $\lambda$  444,0 als gleichmäßige sehr schwache Absorption. — s. Tabelle L, II, 1 a. Oxyde, welche neben Neodym die Bande  $\lambda$  469,0 spektroskopisch zeigten, konnte ich leichter erhalten. Die mittleren Fraktionen enthielten ohne Ausnahme derartige Erdgemische. — s. Tabelle XI, 5 a; XII, 4 a; XIII, 2 a; LI, 5 b und 6 a; LII, 5 b und 6 a.

Wenn wir die Beobachtungen von Crookes, Krüß, Nilson, Thompson, Demarçay,

Becquerel, Bettendorff, Schottländer, Muthmann, Dennis, Chamot und Chruschtschoff berücksichtigen, so können wir aus meinen bei dem Fraktionieren großer Erdmengen mittels Chromsäure gewonnenen Erfahrungen<sup>20)</sup> mit ziemlicher Bestimmtheit das Folgende schließen:

1. Eine Komponente des Praseodyms, welche wir mit  $\text{Pr}\alpha$  bezeichnen wollen, besitzt zwei Banden —  $\lambda$  596,6 und  $\lambda$  589,6, resp. 591,7 nach Messungen der Intensitätsmaxima von Forsling<sup>21)</sup>, besser gesagt, eine Absorption im Gelb. Diese Komponente scheint im Verhältnis zu den anderen des Praseodyms in recht geringer Menge vorhanden zu sein, denn beide Banden treten erst in konzentrierten Lösungen des Praseodyms auf.

2. Den zweiten Bestandteil wollen wir  $\text{Pr}\beta$  nennen, ihn charakterisieren zwei Banden  $\lambda$  481,1 und  $\lambda$  444,0. Da das Präparat, welches das bewußte spektroskopische Bild zeigte, ein dunkel gefärbtes Oxyd besaß, kann man wohl annehmen, daß die fragliche Komponente die Ursache der Bildung des Praseodymsuperoxyds ist. Bekanntlich hatte bereits 1878 Cleve<sup>22)</sup> die Vermutung ausgesprochen, daß im Didym ein besonderes Element enthalten sei, welches jenem die dunkelbraune Färbung verleiht. Nachdem aber die Präparate mit  $\lambda$  469,0 und  $\lambda$  589,6 ganz helle Oxyde zeigten, hingegen dasjenige mit  $\lambda$  481,2 und 444,0 ein schwarzbraunes Oxyd besaß, dürfte die Ursache der Braunfärbung des Praseodymsuperoxyds der Komponente  $\text{Pr}\beta$  zugeschrieben werden.

3. Die dritte Praseodymkomponente, welche schon Krüß  $\text{Di}\eta$  nannte, wir jedoch mit  $\text{Pr}\gamma$  bezeichnen wollen, gibt nur einen Absorptionsstreifen  $\lambda$  469,0.

Scheele stützt sich darauf, daß bei Anwendung dreier Methoden — Ammondoppelnitrate, Oxalate und Extraktion mit Ammonnitrat — Atomgewicht, Zusammensetzung des Superoxydes etc. sich nicht geändert hätte.

Bis zum Erscheinen der Scheeleschen Arbeit (1898) war man allgemein der Ansicht, daß Praseodym ein komplexer Körper ist. In der von der Deutschen chemischen Gesellschaft herausgegebenen Atomgewichtstabelle wurde wohl im Hinblick auf diese Arbeit das Fragezeichen, das früher dem Praseodymsymbol beigelegt war, fortgelassen.

<sup>20)</sup> Vergl. diese Zeitschr. 1902, Heft 50.

<sup>21)</sup> Bihang till Kongl. Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar 18, 1, No. IV und No. X.

<sup>22)</sup> Über einige Lanthan- und Didymverbindungen. Öfversigt af Kongliga Svenska Vetenskaps Akademiens Förhandlingar 1878.

Ein Blick auf die Geschichte der seltenen Erden lehrt, daß in der genauen Auslegung der Natur der Fraktionierungsgrenzen die ganze Schwierigkeit dieses trügerischen Problems liegt, welches schon so häufig Forscher veranlaßte, solche Produkte mit Namen neuer Elemente zu belegen.

Ich erinnere nur an die Geschichte des Didyms. Forscher wie Marignac, Cleve, Bunsen und Nilson studierten seine Salze, bestimmten sein Atomgewicht, beobachteten sein Spektrum, ohne die zusammengesetzte Natur des Didyms zu erkennen und nachzuweisen. Das Didym, eine ganz bestimmte Substanz, hatte alle charakteristischen Eigenschaften eines Elementes!

35 Jahre vergingen, ehe Delafontaine die Vermutung aussprach, daß das Didym ein zusammengesetzter Körper ist. Spektroskopische Beobachtungen führten Lecoq de Boisbodran bald zur Entdeckung des Samariums. Indem Delafontaine seine Untersuchungen wieder aufnahm, berichtete er, daß seine Erde ein Gemisch von Samarium und einer anderen Erde ohne Absorptionsspektrum wäre, für welche er den Namen Decipium wählte, den er anfänglich dem Gemisch gegeben hatte.

Ferner erinnere ich an die Entdeckung des Thuliums und Holmiums, deren Absorptionsbanden vor Cleves Entdeckung von Sorêt beobachtet und als neue Elemente erkannt waren.

Diese beiden Elemente, welche ihre Entdeckung nur der Spektralanalyse verdanken und bisher im Zustande unvollkommenster Trennung dargestellt wurden, gelten heute als einheitliche Körper, nachdem Lecoq de Boisbodran das Holmium in Dysprosium und wahres Holmium gespalten hat.

Nach diesen Betrachtungen ist es nicht recht verständlich, warum man den Untersuchungen Scheeles mehr Glauben schenkt, als den Beobachtungen einer großen Anzahl anderer Forscher.

Die vielen ausgesprochenen Zweifel über die elementare Natur des Praseodyms werden hoffentlich bald ihre Rechtfertigung dadurch erfahren, daß die Arbeiten berufener Forscher das erwünschte Ziel, nämlich die Reindarstellung der prophezeiten Komponenten, erreichen.

## Über das Nachpressen der Steine und über den Einfluß des Wassergehaltes beim Pressen.

(Zehnte Mitteilung über den Ton von St. Louis.)

Von Dr. Otto Mühlbauer.

Um zu erfahren, in welcher Weise die Dichtigkeit der Massen bez. daraus geformter Steine durch Druck beeinflusst wird, und um den Einfluß kennen zu lernen, den der Wassergehalt der Steine beim Nachpressen ausübt, habe ich in dieser Richtung gehende Versuche ausgeführt.

Die zu den Versuchen dienende Masse bestand aus 45 Proz. Ton und 55 Proz. Chamotte-Sand. Letzterer war wie folgt zusammengesetzt:

Klasse 8 . . .	0,77 Proz.
- 10 . . .	5,86 -
- 14 . . .	14,04 -
- 18 . . .	6,51 -
- 20 . . .	27,26 -
- 40 . . .	19,29 -
- 60 . . .	5,32 -
- 80 . . .	3,56 -
- 100 . . .	25,38 -

In dieser Zusammensetzung aufgemischt, zeigt der Sand nach der „langsamen Methode“ bestimmt ein Raumgewicht von 149,3 und nach der „schnellen“ ein solches von 140,0.

Zu den Versuchen wurden 100 g-Steine in einer kreisrunden Form von 68 mm Durchmesser nach einem schon früher mitgeteilten Verfahren<sup>1)</sup> angefertigt. Ein Steinchen (I) wurde bis zur Trocknis sich selbst überlassen, ein zweites (II) dagegen zunächst nur so lange trocknen gelassen, bis es etwa 4 Proz. an Gewicht (durch Abdunsten) verloren hatte, und dann einem Drucke von 4410 kg pro qcm ausgesetzt. Der dritte Stein (III) wurde nach einem Gewichtsverlust von ca. 7 Proz., der vierte (IV) nach einem solchen von ungefähr 10 Proz. demselben hohen Drucke unter einer hydraulischen Presse unterworfen. An einem fünften Steinchen dagegen wurde das Volum sofort nach dem Verformen bestimmt. Das frisch geformte Steinchen hatte ein Volum von 47,4 ccm. Soviel Raum nehmen also die 100 g-Steinchen beim Herausnehmen aus der Form ein. Das Nachpressen der Steinchen geschah in derselben eisernen Form, in welcher dieselben anfangs geformt worden waren. Nach dem Pressen wurden die Preßlinge behufs Trocknens sich selbst überlassen und schließlich im Trockenkasten vollständig getrocknet.

Aus der folgenden Tabelle geht hervor, welche Raumveränderungen die verschiedenartig behandelten Steinchen, vom Verformen

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, S. 150 u. 157.