

Zum Schluss mögen noch zwei mit peinlichster Genauigkeit im einfachen Beckmann'schen Siedeapparat<sup>1)</sup> ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen eine Stelle finden, deren Ergebnisse über die Natur unseres aus Benzol und Aether synthetisch aufgebauten Kohlenwasserstoffes keinen Zweifel mehr hinterlassen.

	I.	II.	berechnetes Molekulargewicht
Angewandter Aether als Lösungsmittel . . . . .	9.78 g	9.97 g	
abzüglich <sup>2)</sup> . . . . .	0.15 g	0.15 g	
In Rechnung zu ziehender Aether . . . . .	9.63 g	9.82 g	
Angewandte Substanz . . . . .	0.4536 g	0.4622 g	
t <sub>2</sub> . . . . .	2.435 <sup>0</sup>	2.370 <sup>0</sup>	
t <sub>1</sub> . . . . .	2.035 <sup>0</sup>	1.975 <sup>0</sup>	
t <sub>2</sub> - t <sub>1</sub> . . . . .	0.400 <sup>0</sup>	0.395 <sup>0</sup>	
M = 100.21,1 · $\frac{g}{G[t_2 - t_1]}$ = . . . . .	248	251	246.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, Juni 1898.

## 281. W. Muthmann und H. Rölzig: Ueber Trennung der Ceritmetalle und die Löslichkeit ihrer Sulfate in Wasser.

[Mittheilung aus d. chem. Labor. d. kgl. Acad. d. Wissenschaften zu München.]  
(Eingegangen am 23. Juni.)

Vor Kurzem haben wir eine Untersuchung über die Löslichkeit des Cerosulfates in Wasser veröffentlicht<sup>3)</sup>, welche die Existenzfähigkeit von drei verschiedenen Hydraten dieses Körpers ergeben hatte: jedes dieser Hydrate zeigte, wie es die Theorie verlangt, eine besondere Löslichkeitscurve und eine Umwandlungstemperatur, bei der die Löslichkeit beider Hydrate dieselbe ist. Die Untersuchung wurde namentlich zu dem Zwecke unternommen, bequeme Trennungsmethoden der vier Erden des Cerits ausfindig zu machen; in der That ist es uns durch eingehende Untersuchung der Sulfate von den vier genannten Körpern gelungen, einige wichtige Anhaltspunkte zu gewinnen, welche zur Isolirung namentlich von Lanthan und Neodym bequeme Methoden liefern. Diese Methoden gründen sich auf die Löslichkeit, der in möglichst reinem Zustande hergestellten Salze, der erste Theil der vorliegenden Arbeit umfasst dahin zielende Bestimmungen.

<sup>1)</sup> Siehe »Die Praxis der Molekulargewichtsbestimmung von H. Biltz«, S. 111.

<sup>2)</sup> cfr. Zeitschr. f. physikal. Chem. 8, 223.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 16, 450.

## 1. Lanthansulfat.

Reindarstellung des Materiales. Dazu dienten theilweise die aus dem Cerit von der Cerdarstellung herrührenden Mutterlaugen <sup>1)</sup>, theils käufliches, rohes Didymcarbonat, das uns von den HH. Drossbach & Co. in Dresden mit liebenswürdigster Bereitwilligkeit überlassen wurde, wofür wir denselben unseren besten Dank aussprechen. Letzteres bestand aus viel Cercarbonat und verhältnissmässig wenig Didym und Lanthansalzen, ausserdem Yttererden und nicht unbedeutenden Mengen anderer, durch Oxalsäure nicht fällbarer Metalloxyde.

Das gelblichweiss gefärbte Pulver wurde zunächst im hessischen Tiegel stark geglüht, bis die Farbe rein chocoladenbraun geworden und das Cer also in die höhere Oxydationsstufe übergeführt war. Es wurde sodann mit concentrirter, roher Salpetersäure digerirt, in der sich Lanthan, Neodym, Praseodym, sowie die Yttererden auflösen, während der grösste Theil des Cers als basisches Cerinitrat in Form einer schmierigen Masse zurückbleibt, die man absitzen lässt und durch Decantiren von der Flüssigkeit trennt. Diese wird nun mit Ammoniumnitrat versetzt, und zwar wurde ein Viertel von dem Gewichte der geglühten Oxyde verwendet; beim Einkochen bilden sich dann sehr bald Krystalle von Ceriammoniumnitrat, das in Salpetersäure schwer löslich ist. Nach dem Erkalten hat sich ein weiterer Theil des Cers abgeschieden. Es eignet sich diese Krystallisation, wie wir in der erwähnten Abhandlung gezeigt haben, besonders zur Reindarstellung von Cerpräparaten. Zu weit darf man nicht eindampfen, weil sich in diesem Falle, in die rothen Krystalle des Ceriammoniumnitrates eingestreut, farblose Krystalle bilden, die wesentlich aus Lanthandoppelsalz bestehen. Eine mit dem Ceriammoniumnitrat isomorphe Verbindung der anderen Metalle existirt indessen nicht, sodass diese bei geeigneter Behandlung vollständig in der Mutterlauge bleiben.

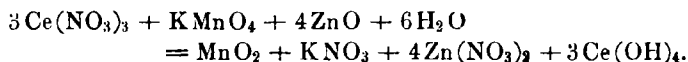
Die völlige Entfernung des Cers aus dieser Mutterlauge nun ist eine sehr wichtige Aufgabe, die uns anfänglich viel Schwierigkeit machte. Auer von Welsbach <sup>2)</sup> hat die letzten Reste dieses Metalles bekanntlich nicht entfernt; dieselben fanden sich dann später in den Didym- und Yttrium-Mutterlaugen und mussten mit Hülfe eines complicirten basischen Verfahrens, das er nicht näher beschreibt, abgeschieden werden. Da das Cer dem Didym sehr hartnäckig anhaftet und eine Trennung durch Krystallisation unmöglich ist, ist es immer besser, die letzten Reste vor der Trennung von Lanthan und Didym zu fällen.

Ein vorzügliches Mittel dazu bietet das Verhalten von Cerisalzlösungen gegen Zinkoxyd. Dieses fällt nämlich Lanthan und Didym

<sup>1)</sup> l. c. 451.

<sup>2)</sup> Monatsh. für Chem. 6, 483.

nicht, wohl aber das Cer in der vierwerthigen Form. Rührt man daher in die Nitratlösung Zinkoxyd ein und setzt ein geeignetes Oxydationsmittel — wir wählten nach Cl. Winkler's Vorschlag <sup>1)</sup> das Kaliumpermanganat — hinzu, so erfolgt quantitative Fällung nach der Formel:



Die Lösung wird fast neutralisirt, unter Umrühren mit dem Witt'schen Rührer Zinkoxyd eingetragen und dann eine concentrirte Lösung von Permanganat zugefügt, bis auch nach längerem Rühren die rothe Farbe stehen bleibt. Man thut gut, von vornherein eine genügende Menge Zinkoxyd zuzufügen, da man sonst möglicherweise die Fällung wiederholen muss. Der Niederschlag ist leicht abzufiltriren und gut auszuwaschen und enthält nur Spuren von Didym und zwar beide Bestandtheile desselben. Nimmt man Quecksilberoxyd an Stelle des Zinkoxydes, so wird nach Winkler's Beobachtungen der grösste Theil des Didyms mitgefällt; jedenfalls ist Zinkoxyd, schon der grösseren Billigkeit wegen, vorzuziehen.

Die beschriebene Methode ist nach unseren Erfahrungen allen anderen bis jetzt angegebenen bei weitem vorzuziehen, da die Ausführung sauber und bequem ist, und man seinen Zweck vollkommen erreicht. Die Mosander'sche <sup>2)</sup> Chlormethode, welche wir mehrfach probirten, ist höchst unangenehm in der Ausführung, da man auf 1 kg Erden mindestens 20 Stunden lang Chlor einleiten muss und selbst dann nicht alles Cer fortbringt; wir haben versucht, diese Methode abzuändern und eine Acetatlösung mit Brom behandelt, aber mit demselben Erfolg: der grösste Theil des Cers fällt als hellgelbes Superoxydhydrat, doch bleibt immer etwas in Lösung. Sicher ist nur das modificirte Winkler'sche Verfahren.

Zur Prüfung auf Cer verwendeten wir folgende, äusserst empfindliche Reaction. Die von Zink und Mangan befreiten Oxyde werden in Nitrate verwandelt, mit Natriumacetat und dann mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd versetzt und aufgeköcht. Es entsteht in allen Fällen ein Niederschlag, der bei Abwesenheit von Cer rein weiss aussieht, dagegen bei Anwesenheit auch der kleinsten Mengen dieses Metalles bräunlich erscheint. Mit Hülfe dieser Reaction kann man noch 1 mg  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  in 10 ccm Flüssigkeit deutlich erkennen. Ist etwas mehr Cer zugegen, so bemerkt man dessen Anwesenheit schon beim Auflösen der durch Verglühen der Oxalate erhaltenen Oxyde in Salpetersäure; die Lösung ist dann gelblich und der über denselben entstehende Schaum schmutzig rostfarben.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 95, 410.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 30, 267.

Ist in dem Filtrat kein Cer mehr vorhanden, so versetzt man mit Essigsäure und entfernt das in Lösung gegangene Zink mit Schwefelwasserstoff. Dann wird mit Oxalsäure gefällt, die Oxalatmischung verglüht und wiederum in Nitrat übergeführt. Die Farbe der Oxyde ist nach völliger Entfernung des Cera gelbbraun, während bei Gegenwart von Cer dieselben rostfarben aussehen.

Nunmehr schreitet man zur Entfernung der Yttererden: Die neutrale Nitratlösung wird so lange mit feinst gepulvertem Kaliumsulfat gekocht, bis eine Probe der Lösung nach dem Erkalten und Filtriren kein Didymspectrum mehr zeigt. Alles Lanthan und Didym geht bekanntlich als Kaliumdoppelsulfat in den Niederschlag, während die Yttererden gelöst bleiben. Zweimalige Wiederholung genügt zur vollständigen Entfernung des Yttriums.

Die gefällten Doppelsulfate lösen sich kaum in Wasser; um sie wieder in Oxalate überzuführen, haben wir dieselben mit heiss concentrirter Oxalsäurelösung mehrere Stunden lang unter Einleiten von überhitztem Wasserdampf digerirt. Die so gewonnenen Oxalate wurden wie oben in Nitrate verwandelt. Urbain<sup>1)</sup> schlägt vor, die Doppelsulfate in Ammoniumacetat zu lösen; doch erfolgt die Lösung äusserst träge und ist bei Verarbeitung grosser Quantitäten Urbain's Methode nicht empfehlenswerth. Man erhält nun also eine Lösung, welche nichts enthalten darf als Lanthan, Neodym und Praseodym, und wir haben dieselbe zunächst benutzt zur Darstellung reinen Lanthansalzes.

Dazu benutzten wir zuerst das sogenannte basische Verfahren von Auer von Welsbach. Dieses besteht darin, dass man die vorliegenden Oxyde in zwei Hälften theilt, den einen Theil in Salpetersäure löst und den Rest mit dieser Lösung verreibt und längere Zeit erhitzt. Dann erfolgt Umsetzung in der Weise, dass das basischere Lanthan sich löst, während die weniger basischen Oxyde des Neodyms und Praseodyms in den Niederschlag gehen.

Diese Methode erfordert bei der Ausführung die grösste Aufmerksamkeit, die Oxyde müssen auf's Feinste gepulvert sein und dann noch lange mit der Lösung verrieben werden; auch ist das Verfahren natürlich mehrfach zu wiederholen.

Es gelang uns nun, diesem Verfahren eine bequemere Form zu geben, welche besonders die Darstellung grösserer Mengen von reinen Lanthansalzen sehr erleichtert. Es stellte sich nämlich heraus, dass aus ziemlich concentrirten neutralen Nitratlösungen durch Magnesia

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 15, 349, 1896.

zunächst alles Didym ausgefällt wird, und erst später das Lanthan dem Niederschlage sich beimeugt<sup>1)</sup>).

Am besten rührt man die kochende Lösung mit einem Witt'schen Rührer heftig und siebt ganz fein vertheilte Magnesia usta ein. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit wird immer heller, und zuletzt verschwinden Farbe und Absorptionsstreifen des Didyms völlig. Ist dieses der Fall — wir wählten den Moment, an welchem eine 10 cm dicke Schicht keine Spur eines Absorptionsstreifen mehr aufwies — so filtrirt man ab und fällt die Lösung nach Zusatz von Chlorammonium mit Ammoniumoxalat. Magnesium bleibt so in Lösung und man erhält ein tadelloses Lanthanpräparat, welches ein rein weisses Oxyd giebt. Aus saurer Lösung zu fällen ist nicht rathsam, da das Lanthanoxalat in Salpetersäure ziemlich leicht, jedenfalls viel mehr löslich ist, als Ceroxalat. Wir erhielten auf diese Weise bei nur einmaliger Behandlung aus 470 g der gemischten Oxyde 200 g völlig reines Lanthanoxyd. Bedingung ist langsames Eintragen der Magnesia, unter fortwährendem Rühren und Erwärmen.

#### Löslichkeit von Lanthansulfat.

Durch Digeriren des Lanthanoxydes mit conc. Schwefelsäure, Abrauchen derselben und längeres Erhitzen auf ca. 500° erhält man ein schneeweisses, wasserfreies Sulfat, welches, wie das Cerösulfat, in hohem Grade die Eigenschaft hat, sich in Eiswasser zu lösen. Die Löslichkeit scheint auch hier fast unbegrenzt zu sein; wir operirten im Allgemeinen mit Flüssigkeiten, welche etwa 15 — 20 Theile  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  auf 100 Th. Wasser enthielten. Lässt man die Lösungen bei 0° stehen, so scheiden sich über kurz oder lang nadelförmige Krystalle ab, und zwar fällt bei 0° ca.  $\frac{6}{7}$  der Substanz aus. Die Nadeln enthalten 9 Moleküle Krystallwasser. Jene eigenthümliche Lösung ist also übersättigt in Bezug auf das Hydrat, ungesättigt in Bezug auf das Anhydrid. Erwärmt man eine solche Lösung auf 25°, so scheiden sich Krystallbüschel von an einem Punkte zusammengewachsenen Nadeln aus; das System ist das hexagonale, Combination von Prisma und Pyramide.

Die Abscheidung erfolgt um so schneller, je höher die Temperatur ist, und zwar entsteht bei allen Temperaturen nur das Enneahydrat. In Berührung mit wässriger Lösung ist nur dieses beständig,

<sup>1)</sup> Anm.: Ein ähnliches Verfahren ist von Cleve\*) empfohlen worden, welcher statt des Magnesiumoxyds Ammoniak zum Füllen verwendete. Man erhält jedoch mit letzterem Fällungsmittel einen kleisterähnlichen, sehr schwierig auszuwaschenden Niederschlag, und die Trennung ist bei weitem nicht so vollkommen wie beim Füllen mit Magnesia.

\*) Bull. soc. chim. 39, 151.

und alle unsere Versuche, unter diesen Bedingungen ein anderes Hydrat zu erhalten, waren erfolglos. Allerdings existirt noch ein Hexahydrat, das man aus 50 pCt. freier Schwefelsäure enthaltenden Lösungen enthielt; dieses Hydrat wandelt sich aber in Berührung mit der wässrigen Lösung bei allen Temperaturen in das Enneahydrat um, sodass für uns nur das letztere in Betracht kommt.

Die Analysen des bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Hydrates ergaben:

$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .	Ber.	$\text{H}_2\text{O}$	22.31.
	Gef. bei $0^\circ$	»	22.55.
	» $30^\circ$	»	22.46.

#### Löslichkeitsbestimmungen.

Dieselben wurden wieder so ausgeführt, dass die Krystalle mit der im Thermostaten auf gleichmässiger Temperatur erhaltenen Lösung 3–6 Stunden gerührt und die Lösungen unter entsprechenden Vorsichtsmaassregeln analysirt wurden. Die Substanz wurde, um sie wasserfrei zu erhalten, im Schwefelbade bis zur Gewichtsconstanz erhitzt. Es ergab sich dabei Folgendes:

No. des Versuches	t.	Gewichtstheile $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ auf 100 Theile $\text{H}_2\text{O}$	
1	$0^\circ$	3.01	3.02
2	$14^\circ$	2.55	2.60
3	$30^\circ$	1.88	1.90
4	$50^\circ$	1.55	1.49
5	$75^\circ$	0.99	0.94
6	$100^\circ$	0.70	0.68

Die Resultate sind in der Figur auf S. 1728 in Curve IV verdeutlicht; auf der Abscissenaxe sind die Temperaturen, auf der Ordinatenaxe die Zusammensetzung der gesättigten Lösungen eingetragen. Wie man sieht, verändert sich die Löslichkeit des Enneahydrates mit der Temperatur nur wenig; eine bei  $0^\circ$  gesättigte Lösung enthält 3 pCt., eine bei  $100^\circ$  gesättigte 0.3 pCt.  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ . Die Substanz zeigt demnach abnehmende Löslichkeit mit steigender Temperatur, eine Eigenschaft, welche sie gemeinsam hat mit sämmtlichen Sulfathydraten der Ceriterden, gleichgültig wie viel Krystallwasser dieselben enthalten.

#### Gemisch von Neodym- und Praseodym-Sulfat, $(\text{Di}_2[\text{SO}_4]_3)$ .

Der Niederschlag, welcher bei der oben beschriebenen Lanthannitratdarstellung mit Magnesia erhalten wurde, bestand aus den Didymelementen, vermischt mit einigen Procenten Lanthanhydroxyd, sowie nicht in Reaction getretenem Magnesiumoxyd. Derselbe wurde in Nitrat verwandelt und wieder mit Magnesiumoxyd ausgefällt; aber diesmal nicht bis zum Verschwinden der Didymlinien, sodass das Mit-  
ausfallen von Lanthan möglichst vermieden wurde. Diese Operation

wurde zweimal wiederholt, dann durch Fällen mit Oxalsäure in saurer Lösung das Magnesium entfernt (auch zu diesem Zwecke war zweimaliges Fällen nothwendig), und das Oxalat sodann, wie bei Lanthan angegeben, in das wasserfreie Sulfat verwandelt.

Das so hergestellte Salz enthielt schätzungsweise 30 pCt. Praseodym- und 70 pCt. Neodym-Sulfat. Man kann die Mengen beider Salze approximativ ermitteln durch Vergleich der Intensität der Absorptionsstreifen mit reinen Lösungen von bekanntem Gehalt. Wir lösten gewöhnlich, um eine Vergleichsflüssigkeit zu erhalten, 1 g Oxyd in 1 ccm Salpetersäure, verdünnten auf 5 ccm und beobachteten das Absorptionsspectrum einer 1½-cm dicken Schicht. Bei einiger Uebung kann man so den Gehalt an Neodym und Praseodym auf 2–3 pCt. ermitteln.

Das so gewonnene Sulfatgemisch wurde nun, wie oben beschrieben, auf seine Löslichkeit untersucht. Auch hier beobachtet man, wie beim Cer und Lanthan, die ausserordentliche Löslichkeit des Anhydrids in Eiswasser. Durch längeres Schütteln erhielten wir eine Flüssigkeit, welche 37 pCt. Salz enthielt; als diese Concentration erreicht war, begannen sich Krystalle des Octohydrates auszuschcheiden, welche nach Marignac's<sup>1)</sup> Messungen merkwürdigerweise mit den Krystallen des Cerosulfatoctohydrates nicht isomorph sind. Eine solche Lösung kann man nicht als eine gesättigte Lösung bezeichnen. Der Lösungsprocess des Sulfatanhydrides hört dann auf, wenn durch irgend einen Zufall die Bildung von Krystallen wasserhaltigen Salzes in der Flüssigkeit beginnt; von diesem Augenblicke ab nimmt sodann der Salzgehalt der Lösung wieder ab. Das System »Sulfatanhydrid + Lösung« ist labil in Bezug auf das »Octohydrat + Lösung«, d. h. es findet Umwandlung des ersteren in das zweite statt, sobald ein Krystall des Octohydrates sich bildet oder in die Flüssigkeit hineingeworfen wird. Deshalb bedeuten auch die Zahlen, welche Marignac<sup>2)</sup> für die Löslichkeit des Anhydrides angiebt, nur eine untere Grenze. Derselbe fand 43.1 Theile  $\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3$  auf 100 Theile Wasser bei 12°, wir nur 37 Theile bei 0°. Wieviel Salz man beim Schütteln des Anhydrides mit Eiswasser in Lösung hineinbringt, ist nach unseren Erfahrungen vom Zufall abhängig.

Wir haben bei allen Temperaturen aus dem Gemisch nur das Octohydrat erhalten. Nach Cleve<sup>3)</sup> entsteht beim Eindampfen auf dem Wasserbade ein Pentahydrat, das sich beim Abkühlen sofort in das Octohydrat umwandelt. Es ist leicht möglich, dass sich ein solches Pentahydrat bildet, wenn das Sulfatgemisch reicher an Praseodym ist, als dies mit unserem Präparate der Fall war, denn, wie

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. [3] 27, 227.

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. 43, 359.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 88, 232.

wir später sehen werden, existirt ein Pentahydrat des Praseodymsulfates, nicht aber vom Neodymsalz. Unsere neodymreiche Mischung gab kein Pentahydrat.

Die Löslichkeitsbestimmungen, welche wir mit dem Gemisch ausführten, stimmen überein mit den von Marignac angegebenen Zahlen. Wir stellen unsere Resultate mit denen von Marignac in folgender Tabelle zusammen:

No. des Versuches	t.	Gewichtstheile (Nd, Pr) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> auf 100 Thl. H <sub>2</sub> O [Nd : Pr = 7 : 3].		
		Unsere Zahlen		Marignac
1	0°	14.2	14.3	
2	14°	12.52	12.63	
	19°			11.7
3	32°	9.21	9.20	
•	40°			8.8
	50°			6.5
4	54°	6.35	6.10	
5	70°	4.30	4.25	
6	100°	2.30	2.20	1.6

Im Allgemeinen besteht also zwischen unseren Versuchen und denen von Marignac gute Uebereinstimmung.

Die Resultate werden wir weiter unten in Zusammenhang mit der Löslichkeit der Constituenten discutiren.

#### Praseodymsulfat.

Hr. Professor Groth hatte die Liebenswürdigkeit, uns ein Praseodympräparat zu überlassen, das von Hrn. W. Shapleigh in Gloucester City, N. J. dargestellt worden war. Dasselbe bestand aus dem Ammoniumdoppelnitrat und besass eine ganz rein lauchgrüne Farbe. Die spectralanalytische Untersuchung zeigte, dass die Substanz keine Spuren von Neodym mehr enthielt; doch fanden sich darin nicht unbedeutende Mengen — mindestens 20 pCt. Lanthan — vor. Dies stellte sich sofort heraus, als wir versuchten, die Löslichkeit des Sulfates zu bestimmen; aus der Lösung des Sulfatanhydrides in Eiswasser krystallisirten bei etwa 20° feine, fast farblose Nadeln von La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O aus.

Um das Lanthan möglichst zu entfernen, benutzten wir nach einander das Verhalten gegen Magnesia und die Schwerlöslichkeit des Lanthansulfates. Zunächst wurde in die Nitratlösung vorsichtig Magnesia eingetragen, bis noch eine schwachgrüne Farbe zu constataren war; der Niederschlag wurde dann nach bekannter Methode von Magnesium befreit, in Sulfat verwandelt, das Anhydrid desselben in Eiswasser gelöst, auf 20° erwärmt und die zuerst ausfallenden Krystalle entfernt. Letztere Behandlung wurde zweimal wiederholt. Leider



schrumpfte durch diese Operationen die Quantität des uns zur Verfügung stehenden Oxydes von 14 g auf 7.5 g zusammen, sodass wir von weiterer Behandlung absehen mussten. Sicherlich war die Menge beigemengten Lanthans, wenn überhaupt noch solches vorhanden war, nur äusserst gering; denn bei den weiteren Krystallisationsversuchen wurde niemals, selbst nicht bei 0°, die Bildung eines Enneahydrates beobachtet. Die Prüfung auf Cer nach den oben beim Lanthan angegebenen Methoden ergab völlige Abwesenheit dieses Metalles.

Praseodymsulfat lieferte uns drei Hydrate, ein Dodeka-, Octo- und ein Penta-Hydrat, von denen indessen nur die beiden letzteren zu Löslichkeitsbestimmungen sich eigneten. Das Dodekahydrat scheidet sich nur selten bei wenig über 0° liegenden Temperaturen ab und scheint nur innerhalb eines kleinen Temperaturintervalles beständig zu sein. Es bildet äusserst feine, haarartige Krystallbüschel, welche genau wie die des Cerosulfatdodekahydrates aussehen; dieselben sind bei Zimmertemperatur so labil, dass sie sich beim Uebertragen auf ein Objectglas schon in das Octohydrat verwandeln. Letzteres bildet prächtige, sehr flächenreiche, monosymmetrische Krystalle, die dem Habitus nach isomorph sind mit denen des Didymgemisches. Sie bilden sich leicht aus Lösungen in dem Temperaturintervall von 0—80°.

Die Analyse dieses Hydrates ergab:

$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  20.17. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  19.96, 19.91.

Brauner<sup>1)</sup> hat kürzlich ebenfalls ein Octohydrat beschrieben; auch bezüglich der Krystallform stimmen dessen Angaben mit den unseren überein. Derselbe fand Isomorphie mit dem Yttriumsulfat, also dieselbe Form, welche nach Marignac dem Didymsulfat octohydrat zukommt.

Dagegen weicht unser Befund bezüglich des bei 90—100° entstehenden Hydrates von demjenigen Brauner's<sup>1)</sup> ab. Derselbe beschreibt nämlich ein Salz mit 6  $\text{H}_2\text{O}$ , während wir nur fünf Moleküle fanden. Unser Salz stellten wir dar, indem eine Lösung einfach eingekocht wurde; es scheiden sich dann dicke Prismen ab, welche eine intensiv grüne Färbung zeigten. Unter dem Mikroskope wurde vielfach Zwillingsbildung beobachtet, und es glichen überhaupt die Krystalle dem Habitus nach so ausserordentlich dem Cerosulfatpentahydrat, dass wir beide für isomorph halten. Eine Analyse von zwei unter dem Mikroskop auf Einheitlichkeit geprüften Krystallisationen ergab:

$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  13.64. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  13.77, 13.72.

Für ein Hexahydrat würden sich 15.93 berechnen.

Die Umwandlungstemperatur des Octohydrates in das Pentahydrat — also der Punkt, an dem die Löslichkeit beider die gleiche ist — dürfte nach dem Verlaufe der Löslichkeitscurven bei etwa 75° liegen.

<sup>1)</sup> Chem. News, April 7. (98), 161.

Bei 85° erfolgt die Umwandlung prompt und ist bequem zu beobachten; rührt man eine gesättigte Lösung des Octohydrates in Berührung mit Bodenkörper bei dieser Temperatur heftig um, so trübt sie sich zunächst unter Ausscheidung von feinen Nadeln des Pentahydrates. Dieses ist also bei 85° weniger löslich, als das Octohydrat. Allmählich verwandeln sich dann auch die am Boden liegenden Krystalle glatt in die charakteristischen Nadeln des Pentahydrates. Lässt man wieder abkühlen, so tritt Rückverwandlung ein, und schon nach einer Stunde ist Alles wieder in die flächenreichen Krystalle des Octohydrates übergegangen.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben Folgendes:

I.  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8 \text{H}_2\text{O}$ .

No. des Versuches	t.	Gewichtstheile $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ in 100 Theilen $\text{H}_2\text{O}$	
1	0°	19.80	19.79
2	18°	14.05	14.10
3	35°	10.40	10.31
4	55°	7.02	7.09
5	75°	4.20	4.13

II.  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ .

6	85°	1.60	1.50
7	90°	1.35	1.45
8	95°	1.00	1.02.

Neodymsulfat.

Auch von dem zweiten Bestandtheile des alten Didyms, dem Neodym, lag uns ein amerikanisches Präparat von Shapleigh vor, das durch Umkrystallisiren der Doppelnitrate gewonnen war. Das Absorptionsspectrum desselben wies eine ausserordentlich grosse Zahl von Linien auf. Neben den sehr intensiven Neodymlinien, welche von Auer von Welsbach<sup>1)</sup> angegeben wurden, beobachteten wir schwach die sämtlichen Praseodymlinien und noch in ganz concentrirten Lösungen verschwommene Bänder in Roth und Violet, welche wahrscheinlich von einem Metalle der Erbingruppe herrührten. Brauner<sup>2)</sup>, welcher offenbar dasselbe Präparat zur Verfügung hatte, kam zu ähnlichem Resultate; er schätzt den Praseodymgehalt auf 2.9 pCt.

Lanthan und Cer war in dem Präparate nicht nachzuweisen. Eine weitere Fractionirung haben wir nicht versucht, da wir zu wenig Material zur Verfügung hatten. Das Ammoniumnitratdoppelsalz wurde in das Sulfat verwandelt und wieder, wie oben, die Löslichkeit bestimmt.

<sup>1)</sup> M. 6, 477.

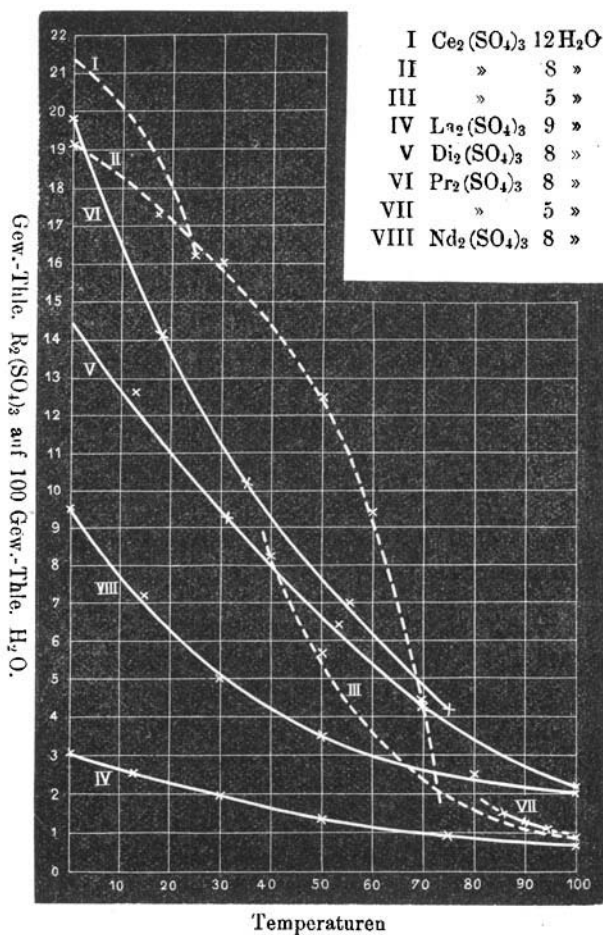
<sup>2)</sup> Chem. News, April 7. 1898, 161.

Es scheint nur ein Hydrat des Sulfates zu existiren, nämlich das Octohydrat, das isomorph ist mit dem oben beschriebenen Praseodymsalz.

$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  20.02. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  19.89, 20.10.

Löslichkeitsbestimmungen:

No. des Versuches	t.	Gewichtstheile $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ auf 100 Theile $\text{H}_2\text{O}$	
1	0 <sup>o</sup>	9.41	9.50
2	16 <sup>o</sup>	7.20	7.05
3	30 <sup>o</sup>	5.07	5.04
4	50 <sup>o</sup>	3.64	3.72
5	80 <sup>o</sup>	2.68	2.70
6	100 <sup>o</sup>	2.31	2.21.



## Discussion der Resultate.

In der Figur auf S. 1728 sind die gefundenen Löslichkeiten in ein Coordinatensystem eingezeichnet, und zwar die Temperaturen als Abscissen, die Zusammensetzung der Lösungen als Ordinaten. Die punktirten Linien I—III bedeuten die früher beim Cer gefundenen Resultate, IV die Lanthan-, V die Didym-, VI und VII die Praseodym- und VIII die Neodym-Curven.

Zunächst sieht man auf den ersten Blick, dass das Verhalten der untersuchten Salze in Bezug auf Löslichkeit durchaus nicht so übereinstimmend ist, wie man dies früher wohl angenommen hat. Nach den Berichten früherer Forscher, die quantitative Untersuchungen nicht angestellt, hätte man vermuthen sollen, dass die Löslichkeitsdifferenzen nur ganz minimale sind, und wir waren daher nicht wenig erstaunt, als wir Unterschiede fanden, welche viel grösser sind, als beispielsweise bei Nickel und Cobalt.

Gemeinsam ist zunächst allen untersuchten Salzen die Eigenschaft, eine sehr hohe Löslichkeit des Anhydrides bei niedriger Temperatur zu zeigen, welche nicht bestimmbar und deshalb auch in das Diagramm nicht eingetragen ist. Der Grund für diese merkwürdige Eigenschaft, die auch das Thoriumsulfat zeigt, ist schon von Bakhuis-Roozeboom<sup>1)</sup> klargelegt worden, dessen Ausführungen auch für alle in dieser Abhandlung beschriebenen Körper Giltigkeit haben. Weiter sinkt in allen Fällen die Löslichkeit mit steigender Temperatur, sodass aus einer gesättigten Lösung beim Erwärmen Abscheidung von Substanz erfolgt, ganz gleichgültig, welches Metall und welches Hydrat vorliegt. Bei 100° nähern sich die Löslichkeiten in solchem Maasse und werden so klein, dass eine Trennung durch Umkrystallisiren bei dieser Temperatur nicht durchführbar wäre.

Das Cer zeigt beim Dodeka- und Okto-Hydrat eine auffallende Abweichung von den anderen Salzen: Die Löslichkeitscurve ist nach oben convex, während diejenigen der übrigen nach unten convex sind. Die grösste Aehnlichkeit in Bezug auf Hydratbildung und Löslichkeit der Sulfate besteht sicher zwischen Cer und Praseodym, und man sollte daher auch einen analogen Verlauf der Curven für das Octohydrat erwarten. Das differente Verhalten rührt sicherlich daher, dass die Krystallform beider Hydrate völlig verschieden ist. Zweifellos liegt hier ein Fall von Isodimorphie vor, denn die rhombischen Krystalle des Cerosulfatoctohydrates vermögen Praseodymsalz sehr wohl in isomorpher Mischung aufzunehmen.

Auf die grosse Uebereinstimmung der Krystallformen und Löslichkeitscurven der Pentahydrate von Cersulfat und Praseodymsulfat weisen wir hier nur kurz hin.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 198.

Das Lanthansulfat zeigt in jeder Beziehung die grösste Abweichung von den übrigen Salzen. Sein Oxyd ist das am meisten basische der vier Erden; das Sulfat, im Wassergehalt von allen anderen abweichend, zeigt die geringste Löslichkeit und scheidet sich daher auch — besonders bei niedriger Temperatur — immer zuerst ab und zwar bei hohem Gehalt in fast reinem Zustande. In vielen Fällen empfiehlt sich daher das auf dieser Eigenschaft basirende Trennungungsverfahren von Bunsen; doch möchten wir ausdrücklich bemerken, dass die ersten Krystallisationen bei einer solchen Trennung niemals ganz rein sind, sondern immer nachweisbare, wenn auch nur kleine Mengen der anderen Salze enthalten. Zur Reindarstellung von Lanthanpräparaten ist daher unser Magnesiaverfahren weit vorzuziehen.

Bei einem Vergleich von Praseodym- und Neodym-Sulfat fällt die ausserordentlich grosse Differenz in der Löslichkeit, besonders bei niederen Temperaturen, sofort in's Auge. Wir hatten, wie schon gesagt, solch' grosse Unterschiede nicht erwartet. Die gefundenen Werthe für das Praseodymsalz sind im Durchschnitt doppelt so gross, als diejenigen für das Neodymsulfat, das also schwieriger löslich ist.

Es hat einen gewissen Reiz, die Eigenschaften verschiedener Gruppen von nahe verwandten Elementen mit einander zu vergleichen, und man kann eine Parallele ziehen zwischen der Cer- und der Eisen-Gruppe. Praseodym wäre dann mit dem Cobalt, Neodym dagegen mit dem Nickel vergleichbar. Bei Cer und Eisen haben wir als gemeinsame Eigenschaft die verhältnissmässig grosse Beständigkeit der höheren Oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{CeO}_2$ , deren Neigung, Salze zu bilden, Oxydirbarkeit des Ferro- und Cero-Hydroxydes durch den Luftsauerstoff. Praseodym- und Cobalt-Superoxyd sind viel unbeständigere Körper, zeigen nur geringe Neigung zur Salzbildung und entwickeln mit Salzsäure leicht Chlor; mit Wasserstoffsuperoxyd erfolgt bei beiden Sauerstoffentwicklung. Die geringste Neigung zur Bildung des höheren Oxydes zeigen Nickel und Neodym; Salze sind in beiden Fällen kaum zu erhalten.

Vergleicht man nun die Löslichkeit der Sulfate von Nickel und Cobalt einerseits und Neodym und Praseodym andererseits, so ergiebt sich in letzterem Falle eine viel grössere Differenz, als in ersterem, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

t	10°	30°	50°	70°
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . .	33	45	52	61.9
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . .	30.5	40	55.2	65.7
$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . . .	8.0	5.0	3.5	2.8
$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . . .	16.6	11.5	7.9	4.9

Bei einem Trennungsversuch durch Umkrystallisiren der Sulfate würde man bei Neodym und Praseodym nach dieser Tabelle sicherlich viel eher zum Ziele gelangen, als im Falle von Cobalt und Nickel. Das Neodym wird, wenn bei Temperaturen unter  $70^{\circ}$  gearbeitet wird, bei der Fractionirung in die Krystallisationen gehen, also bequemer in reinem Zustande zu erhalten sein, als Praseodym; bei den Sulfaten beobachteten wir also das Umgekehrte von dem, was bei den Ammoniumdoppelnitraten vorliegt; hier geht nämlich das Neodym in die Mutterlaugen.

Um zu sehen, ob das Experiment Resultate liefert, welche mit obigen, aus unserer Arbeit gezogenen Folgerungen übereinstimmen, haben wir die uns zur Verfügung stehenden 300 g Didymsulfat, die völlig frei von anderen Substanzen waren, 60-mal umkrystallisirt und zwar in folgender Weise:

Die wasserfreien Sulfate wurden in Eiswasser gelöst, bei  $30^{\circ}$  unter starkem Rühren das Octohydrat gefällt, dies in einer Porzellanschale auf dem Gasofen entwässert und so fort. Bei einiger Uebung kann man diese Operation an einem Tage bequem fünfmal ausführen; wir brauchten ca. 3 Wochen zu 60-maligem Umkrystallisiren. Schon die 30. Fraction zeigte eine ganz andere Färbung als das ursprüngliche Didymsulfat; die etwas schmutzig violette Farbe geht in ein schönes, ziemlich intensives Himbeerroth über. Schliesslich erhielten wir 4 g eines Sulfates, dessen Lösung die Praseodymlinien noch als schwache Schatten zeigte, die überhaupt nur zu sehen waren, wenn man die Stelle im Spectrum genau betrachtete, an der die Absorptionsbanden sich befinden. Ein Vergleich mit reinem Praseodym lieferte das Resultat, dass die Substanz im höchsten Falle noch 0.3 pCt. Praseodym enthalten konnte.

Dieses Präparat soll noch näher untersucht werden, besonders auf Aequivalentgewicht und das Verhalten des Oxydes in Kathodenstrahlen. Das Oxyd  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , das wir erhielten, ist fast weiss, mit einem Stich in's Schiefergrau. Ein höheres Oxyd darzustellen, haben wir bis jetzt noch nicht versucht.