

Verschiedenheit im dymanischen Zustande, sich gegenseitig bedingen und begleiten.« Diese Möglichkeit darf man wohl ohne Weiteres zugeben, man darf aber deshalb doch nicht die Verschiedenheit des dynamischen Zustandes allein zur Erklärung der fraglichen Isomeren heranziehen, zumal da die Folgerungen der Stereochemie bisher vollständig auch zur Erklärung der Isomerie der Fumar- und Maleinsäure ausgereicht haben.

416. W. Muthmann und L. Stützel:
Beiträge zur Spectralanalyse von Neodym und Praseodym.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

(Eingegangen am 4. October.)

Durch eine Reihe von langwierigen Untersuchungen ist in den letzten Jahrzehnten unsere Kenntniss über die gefärbten Erden des Cerits wesentlich gefördert worden. Insbesondere gilt dies von Praseodym, welches durch die eigenartig grüne Färbung seiner Salze, sowie durch ein relativ einfaches, aus nur fünf Bändern bestehendes Absorptionsspectrum im sichtbaren Theile des Spectrums ausgezeichnet, verhältnissmässig am leichtesten in reinem Zustande erhalten werden kann. Es beweisen dies von Shapleigh und von Schele¹⁾ hergestellte Präparate. Der Erstere erhielt im Laboratorium der Welsbach Light Compagny in Gloucester durch oftmals wiederholtes Umkristallisiren der Ammoniumdoppelnitrate grosse Quantitäten von Praseodymmaterial, welches als Verunreinigung nur Lanthan, aber kein Neodym und Samarium enthielt; dieses Shapleigh'sche Material hat gedient zu Atomgewichtsbestimmungen von Brauner²⁾ und von Jones³⁾, sowie zu Untersuchungen von Muthmann und Roelig⁴⁾. v. Schele hat sein Material selbst aus 100 kg Monazitsand dargestellt und ebenfalls ein reines, von Neodym und Samarium freies Praseodym erhalten. Die zuverlässigste Atomgewichtsbestimmung dürfte von v. Schele ausgeführt worden sein, welcher 140.4 erhielt; gut damit überein stimmt der Werth von H. C. Jones mit 140.45,

¹⁾ C. v. Schele, Zeitschr. f. anorg. Chem. 17, 310 und 18, 352 (1898) und diese Berichte 32, 409 (1899).

²⁾ Brauner, Journ. Chem. Soc. 191, 70.

³⁾ H. C. Jones, Amer. Chem. Journ. 20, 345.

⁴⁾ Muthmann und Roelig, Zeitschr. f. anorg. Chem. 16, 450 und diese Berichte 31, 1718.

sodass das Atomgewicht des Elementes nur wenig von 140.5 abweichen dürfte. Brauner fand einen etwas höheren Werth, nahe an 141.

Die oben angeführten Autoren scheinen alle der Meinung zu sein, dass das Praseodym in der Form, wie es Auer von Welsbach zuerst dargestellt hat, als Element anzusehen sei. Namentlich von Schele tritt energisch für diese Ansicht ein und wendet sich in der oben citirten Abhandlung besonders gegen die öfter ausgesprochene Vermuthung, dass die gelben Bänder im Absorptionsspectrum des Praseodyms, λ 596.6 und 591.7, einem noch unbekannten Elemente angehören, indessen lässt sich über diesen Gegenstand wohl noch nichts Sichereres aussagen. Die Erfahrungen, welche Bettendorf¹⁾ gesammelt hat, sprechen entschieden für die zusammengesetzte Natur des Praseodyms; sie ergeben ein langsames Verschwinden der gelben Liniengruppe bei lange fortgesetztem Umkristallisiren der Doppel-niträte. v. Schele wendet dagegen ein, das Verschwinden der gelben Linien sei durch zunehmende Verdünnung zu erklären; doch ist kaum anzunehmen, dass einem Beobachter wie Bettendorf, welchem grosse Erfahrung und vorzügliche Hülfsmittel zur Verfügung stehen, ein solcher Irrthum untergelaufen ist. Man darf nicht vergessen, dass Bettendorf Orthit, v. Schele dagegen Monazitmateriale untersuchte. Erfahrungen, welche der Eine von uns über die Zerlegbarkeit der Didymelemente gesammelt hat, scheinen das Resultat Bettendorf's zu bestätigen. Wenn man nämlich nach besonderen basischen Methoden, die in Gemeinschaft mit Hrn. Böhm ausgearbeitet wurden und über welche in einer späteren Publication berichtet werden wird, das alte Didym fractionirt, so kann man Oxydgemische erhalten, welche die gelben Bänder des Praseodysmspectrums noch sehr deutlich, die blauen und violetten dagegen kaum noch zeigen.

Die Beobachtungen anderer Forscher scheinen darauf hinzudeuten, dass auch die drei Bänder mit kleiner Wellenlänge kein Element charakterisiren. Crookes¹⁾ ist zu der Ueberzeugung gelangt, dass sich durch basische Methoden alle Praseodymlinien bis auf die breite im Violet, λ 443, wegfractioniren lassen, und Schottländer endlich hat ein Neodympräparat erhalten, welches von den Praseodymbändern nur noch das zweite in Blau, λ 469, zeigte. Demnach wäre also das Praseodym in so viele Elemente zerlegbar, als es Absorptionsbänder im Spectrum zeigt; denn die beiden gelben Linien treten nur unter ganz besonderen Umständen getrennt auf und erscheinen gewöhnlich als ein einziges Band. Das scheint für die »one band one element«-Theorie von Crookes zu sprechen, welche besagt, dass im Spectrum der gefärbten seltenen Erden jedem Absorptionsband ein besonderes Element entspreche. Ist diese Theorie richtig, so hätten wir im

¹⁾ Ann. d. Chem. 256, 159.

Didym nicht weniger als 37 verschiedene Elemente anzunehmen, denn so viele Bänder lassen sich im Absorptionsspectrum der Salze dieses Erdgemisches beobachten.

Die Vertreter der einheitlichen Natur des Praseodyms können allerdings gegen die oben mitgetheilten Argumente einen Einwand machen, der sich ohne Weiteres nicht von der Hand weisen lässt: Das intensive Hervortreten gewisser Streifen im Absorptionsspectrum kann hervorgerufen sein durch bestimmte Beimengungen im Erdsalzgemisch; es ist nicht unmöglich, dass zum Beispiel Anreicherung an Yttria, Gadolin-, Terbin- und ähnlichen Erden ein Zurücktreten bei den einen, ein Wachsen an Intensität bei den anderen Streifen bedingt. Das Phosphoreszenzspectrum wird, wie wir durch Crookes' Untersuchungen wissen, sehr wesentlich durch fremde Elemente beeinflusst, warum nicht auch das zu diesem in zweifeloser, wenn auch noch nicht näher erforschter Beziehung stehende Absorptionsspectrum? Manche Beobachtungen, welche man beim Fractioniren von Erdgemischen macht, scheinen darauf hinzudeuten. Der Eine von uns hat sich im letzten Winter mit Abscheidung des Samariums aus dem gewöhnlichen, käuflichen Ceriterdengemisch beschäftigt, und war nicht wenig erstaunt, mit welcher Rapidität die Intensität der Samariumlinien mit Anreicherung des Erdgemisches an den Yttererden, namentlich an Gadoliniumsalzen, zunahm. Leider kann ich noch nicht sicher sagen, ob diese Zunahme an Intensität dem Gehalt an Samarium parallel geht, wegen der ausserordentlichen Schwierigkeit einer Trennung; der Gedanke, dass dieses nicht der Fall ist und dass die farblosen Erden die Intensität der Streifen beeinflussen, ist, wie mir scheint, nicht ganz von der Hand zu weisen. Erst wenn es gelingen wird, aus dem Praseodym Präparate herzustellen, welche nachweislich von den farblose Salze bildenden Erden frei sind und deren Absorptionsspectren mit einzelnen der Praseodymbänder zusammenfallen, wird man mit absoluter Sicherheit von einer Zerlegung dieses Elementes sprechen können.

Eigenthümliche Veränderungen in der Configuration der Absorptionsbänder der seltenen Erden haben wir übrigens öfter beobachtet, ohne über die Ursache uns Rechenschaft geben zu können. Als ein Beispiel möchten wir nur das zweite Absorptionsband des Praseodyms in Blau, λ 469, anführen, dasselbe, welches nach Schottländer einem besonderen Elemente angehört. Im Spectrum des gewöhnlichen Didyms erscheint dasselbe ziemlich scharf begrenzt, in nicht zu concentrirten Lösungen als tief schwarze, nicht sehr breite Linie. Fractionirt man nun nach Auer von Welsbach, so verliert diese Linie an Intensität, verbreitert sich aber ausserordentlich und verschwimmt gewissermaassen gegen das violette Ende des Spectrums hin. Fährt man nun mit Umkristallisiren fort, so wird sie allmählich

wieder schmäler und intensiver, ohne jedoch, selbst im reinsten Praseodympräparat, wieder so scharf zu werden, wie im Ausgangsmaterial. Dabei ist an der ersten blauen Linie, λ 481.5, eine Änderung nicht wahrzunehmen. Selbstredend war das Lösungsmittel immer dasselbe — schwache Salpetersäure. Es wird also die Intensität der Bänder von Factoren beeinflusst, welche uns noch unbekannt sind.

Die Frage, ob das Praseodym in weitere Elemente zerlegbar ist, wäre also nach dem jetzigen Standpunkt der Kenntnisse dahin zu beantworten, dass die zusammengesetzte Natur zwar sehr wahrscheinlich, indessen noch nicht mit völliger Sicherheit nachgewiesen ist. Jedenfalls aber sind die Componenten — wenn man von solchen schon sprechen darf — einander in chemischer Hinsicht so außerordentlich ähnlich, dass eine Trennung zu den allerschwierigsten und langwierigsten Aufgaben der anorganischen Chemie gehört. Auf einen wichtigen Umstand möchten wir übrigens noch aufmerksam machen, nämlich den, dass die relative Intensität in Praseodympräparaten von verschiedener Herkunft äusserst constant ist, soweit sich dieselbe messend verfolgen lässt. Wir haben Praseodym-Präparate aus Bastnäss-Cerit, sowie aus australischem und brasilianischem Monazit unter einander und mit Shapleigh's Präparat sorgfältig verglichen, ohne merkliche Unterschiede aufzufinden zu können. Ist also das Praseodym ein Gemisch, so ist es in den uns zugänglichen Präparaten ein solches von sehr constanter Zusammensetzung. Krüss und Nilson¹⁾ haben zwar gefunden, dass in gewissen Mineralien und zwar besonders solchen, die als basischen Bestandtheil der Hauptsache nach Erden der Yttria-Gruppe enthalten, jene relative Intensität wechselt; allein aus derartigem Material ist noch kein Praesodym-Präparat hergestellt worden und bis dieses nicht geschehen ist, kann man keine bindenden Schlüsse ziehen. Bei der Spectralanalyse von Roherden, welche eine grosse Zahl von oft über einander fallenden Linien aufweisen, muss man sehr vorsichtig sein. Wir bezeichnen mit Praseodym ein Metall vom Atomgewicht 140.5, dessen neutrales Chlorid Absorptionsbanden bei λ 596.6, 591.7, 481.3, 468.7 und 443.5 zeigt und zwar in der von Forsling²⁾ eingehend beschriebenen relativen Intensität.

Was das Neodym, die zweite der von uns untersuchten Componente des alten Didyms, anbelangt, so lässt sich bezüglich der Einheitlichkeit desselben noch viel schwieriger etwas Bestimmtes sagen, als über das Praseodym. Während das letztere sich relativ leicht in reinem Zustande gewinnen lässt, hat das Neodym bis jetzt allen Anstrengungen getrotzt, es frei von Beimengungen darzustellen. Wir hatten grosse Hoffnungen auf die von dem Einen von uns in Gemein-

¹⁾ Diese Berichte 20, 2134 und 3067; 21, 585.

²⁾ *Bihang Sveuska Vetensk. Acad. Handliger* 18, 1, No. 4 und 10.

schaft mit Rölig¹⁾ ausgearbeitete Sulfatmethode gesetzt, doch auch diese führte nicht ganz zum Ziel; im vergangenen Jahre haben wir grössere Mengen Didymsulfat fractionirt krystallisiert und gelangten schliesslich zu einem Präparat, das noch ca. 2 pCt. Praseodym enthielt und sich nicht weiter veränderte — vermutlich war ein Punkt eingetreten, an dem die Zusammensetzung der Mischkrystalle mit der Zusammensetzung der Lösung identisch geworden war und deshalb die Möglichkeit einer Trennung aufhörte. Der Eine von uns beschäftigt sich jetzt mit Untersuchung der Chromate, welche eine schnellere Trennung und bessere Resultate versprechen, doch ist die Arbeit noch nicht zu Ende geführt.

Auch Auer v. Welsbach ist es nicht gelungen, ein reines Neodym-Präparat zu erhalten, wie L. Haitinger²⁾ angiebt, und ebenso wenig sind Shapleigh's Salze ganz einwandfrei; wir verweisen in dieser Hinsicht auf die Abhandlungen von Muthmann und Rölig, sowie von Brauner³⁾.

Das Neodym dürfte von sämtlichen Erden das complicirteste Absorptionsspectrum liefern. Die Anzahl der Banden in neutraler Chloridlösung beträgt 24; die in allen Präparaten, sowohl denen aus Bastnäs-Cerit als auch denjenigen aus Monazit verschiedenster Herkunft auftreten. Wir lassen die von Forsling gemessenen Wellenlängen hier folgen, von welchen unsere Bestimmungen kaum abweichen; die Messungen beziehen sich nicht auf Nitrat-, sondern auf neutrale Chlorid-Lösung, worauf besonders aufmerksam zu machen ist.

λ 689.2, λ 679.8, λ 672.0, λ 636.0, λ 628.5, λ 625.0, λ 621.5, λ 583.4, λ 580.8, λ 578.5, λ 575.4, λ 573.8, λ 571.6, λ 532.3, λ 525.4, λ 521.6, λ 520.5, λ 512— λ 511.0, λ 508.9, λ 474.5, λ 459.5, λ 434.0— λ 432.5, λ 427.3, λ 380.6— λ 380.0.

Man darf nun aber nicht etwa glauben, dass die sämtlichen angeführten Banden immer alle im Neodymspectrum zu sehen sind. Dies ist durchaus nicht der Fall. In einigermaassen concentrirten Lösungen fliessen die 6 getrennt aufgeföhrten Banden im Gelb in eine einzige zusammen und Aehnliches gilt von denen im Grün. Verdünnt man dagegen, so verschwinden einige Gruppen vollständig, besonders die zarten und feinen Banden im rothen Theile des Spectrums. Auch die Lichtquelle ist von grossem Einfluss bei den Beobachtungen; am besten ist es, die denkbar stärkste, das Sonnenlicht, zu verwenden, wie dies von Forsling geschah.

Garnichts kann man natürlich darüber sagen, ob mit den uns zur Verfügung stehenden Hülfsmitteln das Neodym in weitere Elemente zerlegbar ist oder nicht. Auer von Welsbach spricht sich

¹⁾ Diese Berichte 31, 1718.

²⁾ Monatshefte 1891, 12, 362.

³⁾ Journ. chem. Soc. 191, 70.

dagegen, Krüss und Nilson, sowie Crookes sprechen sich selbstredend dafür aus. Directe Beobachtungen über den Gegenstand liegen noch kaum vor, wie das Neodym überhaupt noch viel weniger bearbeitet worden ist, als das Praseodym.

Die Abhängigkeit der Wellenlängen im Absorptions-spectrum vom säurebildenden Bestandtheil der Salze.

Schon im Jahre 1866 hat Bunsen¹⁾ die Beobachtung gemacht, dass die Banden im Spectrum der Didymsalze sich mit Aenderung des sauren Bestandtheiles verschieben. Er untersuchte das Chlorid, das Sulfat und das Acetat und beobachtete, dass bei diesen Salzen die Streifengruppen in der Ordnung der wachsenden Molekulargewichte der wasserfreien Salze nach dem rothen Ende des Spectrums hin verschoben werden. Er verglich diese merkwürdige Erscheinung mit der Tonveränderung, welche eine Zungenpfeife durch Veränderung der Länge ihrer Röhre erleidet. Soviel uns bekannt, ist die zuerst von Bunsen beobachtete auffallende Thatsache nicht näher verfolgt worden, obwohl dieselbe für die Chemie der Didymen von grösster Wichtigkeit ist und eine Ausserachtlassung dieser Verhältnisse bei der Beurtheilung eines Präparates zu den grössten Irrthümern führen kann. Vorgreifend wollen wir nur ein Beispiel anführen:

Der Eine von uns versuchte, Neodym vom Praseodym durch Umkrystallisiren der Kaliumdoppelcarbonate zu trennen, und glaubte eine Zeit lang, diesen Zweck durch wenige Krystallisationen erreichen zu können, da nach etlichen Fractionen das Praseodymspectrum vollkommen verschwand. Eine nähere Untersuchung zeigte jedoch, dass diese Meinung durchaus irrthümlich war, denn in der Lösung des genannten Kaliumdoppelcarbonates verschwinden die Praseodymlinien bei nur mässiger Verdünnung fast vollständig, während die Neodymlinien namentlich im gelben Theile des Spectrums viel stärker hervortreten, als bei anderen Salzen.

Wir können an dieser Stelle keine ausführliche Darstellung der erwähnten Veränderungen geben; es müsste zu diesem Zwecke das ganze Spectrum verschiedener Salze der beiden Erden durchgemessen und in der Weise graphisch dargestellt werden, wie dies von Forsling für die Chloride geschehen ist. Die nothwendigen Apparate dazu stehen uns nicht zur Verfügung. Wir wollen im Folgenden nur eine kurze Beschreibung der Erscheinung geben, soweit sie für unsere Zwecke — quantitative Bestimmung der Erden — nöthig ist.

Schon zwischen Nitrat und Chlorid besteht beim Neodym ein wesentlicher Unterschied, der besonders im Grün auffallend ist. Bei

¹⁾ Ann. d. Chem. 128, 100.

ersterem¹⁾ beobachtet man eine einzelne verschwommene Bande $\lambda = \text{ca. } 522$, die sich in Chloridlösungen auflöst in zwei deutliche $\lambda 525.5$ und 521.5 und eine verschwommene $\lambda 520.5$. Auch die gelben Linien erscheinen beim Chlorid schärfer von einander gesondert als beim Nitrat. In Folge dessen gestattet des Spectrum des Chlorides genauere Wellenlängenbestimmungen, als das des Nitrates, und ist bei vergleichenden Studien diesem vorzuziehen.

Bemerkt muss noch werden, dass unsere sämmtlichen qualitativen Untersuchungen an Lösungen angestellt wurden, welche 1 g Oxyd auf 100 ccm Flüssigkeit enthielten.

Ganz merkwürdige Spectren erhält man aber, wenn man als Lösungsmittel solche Säuren verwendet, welche Carboxylgruppen enthalten. Leider sind die meisten dieser Salze schwer löslich; wir haben uns beschränkt auf die Untersuchung des Lactates, des Acetates und endlich des Carbonates. Eine Lösung von Nd_2O_3 in Aethylidenmilchsäure zeigt bezüglich der Intensität der Linien keine besonders in die Augen fallende Veränderung, nur die Bande im äussersten Violet, $\lambda 427$, wird undeutlicher. Dagegen sieht man auf den ersten Blick, dass alle Linien im Grün und Gelb nach dem rothen Theile des Spectrums zu verschoben sind und zwar betragen die Differenzen $1 - 2 \lambda$. Noch kleiner sind die Wellenlängen der zuletzt erwähnten Liniengruppen beim Acetat, und hier macht sich auch schon eine Zunahme der Intensität deutlich bemerkbar. Bezuglich der Wellenlängen liegt das Lactat ungefähr in der Mitte zwischen Nitrat und Acetat.

Eine Carbonatlösung endlich zeigt eine von der Nitratlösung so völlig verschiedene Absorption, dass die Farbe der Lösung gänzlich verändert erscheint. Man erhält derartige Lösungen nach den Beobachtungen von A. Job²⁾ am besten in der Weise, dass man die Hydroxyde in eine 40-procentige siedende Kaliumcarbonatlösung einträgt; es erfolgt dann glatte Auflösung. Die Erden sind darin wahrscheinlich als Kaliumdoppelcarbonate enthalten, denn wie der Eine von uns fand und später ausführlicher mittheilen wird, scheiden sich beim Verdünnen der Lösungen Doppelsalze von der allgemeinen Formel $\text{R}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ab, und zwar in schönen, nadelförmigen Krystallen. Eine solche Lösung von Neodymkaliumcarbonat besitzt nun nicht die himbeerrote Farbe des Nitrates, sondern eine ziemlich intensiv blaue Färbung, was davon herröhrt, dass die Intensität der Absorptionsbanden im Gelb sehr stark zugenommen hat. Die Bande im Violet, $\lambda 432 - 434$, war dagegen überhaupt nicht mehr wahrzunehmen, die im Grün erschien stärker als beim Nitrat, wenn

¹⁾ Die Lösungen enthielten immer etwas freie Salpetersäure.

²⁾ Compt. rend. 128, 178.

auch nicht in dem Maasse, wie die im Gelb. Zu gleicher Zeit bemerkte man eine ganz bedeutende Änderung der Wellenlängen und zwar durchgehends eine Verschiebung nach dem Roth zu. Für das Dunkelheitsmaximum des Streifens im Gelb beträgt diese Verschiebung ca. 7.5λ , fast ebenso viel im Grün. Außerdem erscheint merkwürdiger Weise in der Neodymcarbonatlösung noch eine schöne deutliche Absorptionslinie im Orange bei $\lambda 600.5$, die bei den Salzen mit starken Mineralsäuren garnicht, in der Acetat-Lösung viel schwächer und zwar bei $\lambda 597$ sichtbar war.

Das Spectrum der Carbonatlösung ist also ein von denen der Nitrat- und Chlorid-Lösung völlig verschiedenes; man glaubt garnicht, Lösungen desselben Metalles vor sich zu haben. Ganz merkwürdig ist ja auch schon der Farbenumschlag von Violetroth in Blau. Wenn wir auch durch Bunsen's Beobachtungen auf gewisse Änderungen im Spectrum vorbereitet waren, so hatten wir doch nicht geglaubt, solch ausserordentlichen Verschiedenheiten zu begegnen.

Eine hübsche Beobachtung möchten wir hier noch kurz mittheilen. Beim Fractioniren der Didymchromate aus Monazit gelangt man sehr bald zu Anteilen, in welchen Erbiumlinien sehr deutlich auftreten. Nun deckt sich bei Nitratlösungen eine der Banden dieses Elementes im Grün bei $\lambda 522$ völlig mit einer Neodymbande von derselben Wellenlänge, sodass man fast versucht sein könnte, zu glauben, Erbium und Neodym hätten einen gemeinsamen Bestandtheil, der eben jene Absorptionsbande liefert. Dass dieses nicht der Fall ist, sieht man indessen sofort, wenn man die Nitratlösung in concentrirte heisse Kaliumcarbonatlösung eingesst und das Spectrum betrachtet: die grüne Erbiumbande bleibt an ihrer Stelle stehen, während die Neodymlinie um $4-5\lambda$ sich nach dem weniger brechbaren Theile des Spectrums hin verschiebt.

Auch das Spectrum einer Praseodymkaliumcarbonatlösung ist völlig verschieden von dem einer Nitrat- oder Chlorid-Lösung. Die Linien haben an Intensität verloren und sind verschwommen, zu gleicher Zeit, wenigstens soweit sie im Blau liegen, um $3-4\lambda$ gegen das rothe Ende des Spectrums hin verschoben; die relative Helligkeit ist eine ganz andere geworden und auch die Reihenfolge, in welcher die Linien mit zunehmender Verdünnung verschwinden; während beim Nitrat die blaue Linie $\lambda 444$ zuletzt verschwindet, bleibt beim Carbonat die gelbe Linie am längsten bestehen.

Diese letztere Beobachtung scheint uns ein Argument von Crookes für seine »one band one element« Theorie hinfällig zu machen¹⁾. Aus dem Umstände, dass beim Verdünnen einer Didymnitratlösung verschiedene Banden im Spectrum nicht gleichzeitig, sondern successive

¹⁾ Chem. News 54, 27 u. Journ. of Chem. Soc. 55, 264.

unsichtbar werden, meint er nämlich den Schluss ziehen zu können, dass jeder Bande ein besonderes Element angehören müsse. Wenn nun aber bewiesen ist, dass gerade die Bande λ 444, welche in Nitratlösungen am längsten bleibt, in der Carbonatlösung zuerst verschwindet und andererseits bei Anwendung desselben Präparates die im Nitrat sehr bald verschwindende Bande λ 596.5 (gelb) in der Carbonatlösung am längsten bestehen bleibt, so ist damit der Beweis geliefert, dass jene Schlussfolgerung von Crookes hinfällig ist.

Dass auch der Gehalt an freier Säure auf das Absorptionsspectrum von gefärbten Erden von Einfluss ist, ist von Lecoq de Boisbaudran¹⁾ und Soret²⁾ bewiesen worden.

Es dürfte sehr schwer sein, über den Grund der geschilderten merkwürdigen Erscheinung etwas auszusagen. Es scheint, dass Carboxylgruppen die Farbe der Lösungen am meisten beeinflussen; das Spectrum des Carbonates ist gegen das des Chlorides am meisten verändert, während Lactat und Acetat zwischen beiden stehen; doch liegen der Beobachtungen noch zu wenige vor, um etwas Bestimmtes aussagen zu können. Eines dürfte sicher sein, nämlich, dass das Absorptionsspectrum nicht abhängig ist vom Molekulargewicht der wasserfreien Salze, wie Bunsen aus seinen, an drei Salzen angestellten Beobachtungen schloss.

Im Sinne der Theorie der Lösungen müssen wir wohl annehmen, dass die beschriebenen Farbenänderungen hervorgerufen werden durch Änderungen im Dissociationszustand der Lösung; es müssen in der Acetat- und Carbonat-Lösung wesentlich andere Ionen sich befinden als in der Nitrat- und Chlorid-Lösung. Welcher Art aber die Verschiedenheiten sind, kann man nicht wissen. Eine eingehendere Forschung würde sicherlich einen schönen Beitrag zu dem viel besprochenen Problem von der Farbe der Ionen liefern.

Es erinnern übrigens diese Farbenänderungen der Lösungen an den auffallenden Pleochroismus von Krystallen der Didymsalze, welcher von Bunsen³⁾ sowie von Becquerel⁴⁾ untersucht worden ist.

Quantitative Bestimmung von Neodym und Praseodym mit Hülfe der Absorptionsspectralanalyse.

Nachdem man erkannt hat, dass in den Ceriterde enthaltenden Mineralien, also Cerit, Allanit, Orthit, Fluocerit u. s. w. neben Cer und Lanthan der Hauptsache nach noch zwei, durch ihr Spectrum unterschiedene Elemente, nämlich Praseodym und Neodym, sich finden, musste es wünschenswerth erscheinen, diese Elemente quantitativ neben

¹⁾ Compt. rend. 91, 378.

²⁾ Compt. rend. 88, 1167.

³⁾ Bunsen, P. A. 128, 100.

⁴⁾ Becquerel, Compt. rend. 104, 165, 777 u. 1691; 102, 106.

einander bestimmen zu können. Gewichtsanalytische, sowie auch maassanalytische Methoden versagen im Allgemeinen bei der Analyse der Ceriterdengemische. In den meisten Mineralanalysen finden wir Cer neben Lanthan und Didym besonders angeführt und zwar pflegte man das Cer in der Weise zu bestimmen, dass man die Oxyde an der Luft bis zur Gewichtsconstanz glühte, dann mit Salzsäure kochte und das freiwerdende Chlor bestimmte. Aus der Menge desselben wurde dann unter der Annahme, dass aus Cer ein durch Salzsäure reducirbares Dioxyd sich bildet, dieses letztere berechnet, der Rest dann als Lanthan und Didym betrachtet.

Diese Methode ist, wie vor Kurzem von Mengel¹⁾ gezeigt wurde, zweifellos nicht richtig, denn beim Glühen an der Luft bildet nicht nur das Cer, sondern auch das Praseodym ein Dioxyd, welches ebenfalls in Salzsäure unter Chlorentwickelung zu einem Trichlorid sich auflöst. Es ist also in den bis jetzt bekannten Analysen der ceriterdehaltigen Mineralien Cer und Praseodym einerseits, Lanthan und Neodym andererseits zusammen bestimmt worden und, wenn es nun gelingt, Neodym und Praseodym zu bestimmen, so ist damit ein Mittel gegeben, die wahre quantitative Zusammensetzung dieser Erdgemische aufzufinden. Es ist dies nicht nur wichtig für den Chemiker, welcher sich die Aufgabe stellt, die Mineralien auf die darin enthaltenen Metalle zu verarbeiten, sondern auch von grossem theoretischem Interesse. Wissen wir doch garnicht, ob das Mengenverhältniss von Neodym zu Praseodym in den in der Natur vorkommenden Mineralien ein constantes ist oder ob dasselbe wechselt.

Die im Folgenden zu beschreibenden Versuche hatten den Zweck, eine diesbezügliche Methode auszuarbeiten und ihre Anwendbarkeit an künstlich hergestellten Gemischen, sowie an in der Natur vorkommenden Silicaten darzuthun.

Es ist schon einmal ein Versuch gemacht worden, die Elemente des Didyms mit Hülfe der Spectralanalyse quantitativ neben einander zu bestimmen und zwar von Schottländer²⁾, indessen mit völlig negativem Erfolge. Schottländer gelang es nicht, einigermaassen stimmende Zahlen mit Hülfe der Methode zu erhalten, doch scheint aus seinen eigenen Bemerkungen hervorzugehen, dass der Fehler nicht in der Methodik, sondern entweder in seinem Apparate oder in dem Mangel an Empfindlichkeit der Augen des Beobachters für kleinere Lichtunterschiede gelegen hat. Er schreibt nämlich, dass auch beim Chromalaun genügend übereinstimmende Resultate bei verschiedenen Concentrationsverhältnissen nicht hätten erhalten werden können,

¹⁾ Mengel, Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 67.

²⁾ Diese Berichte 25, 1, 569.

während doch, wie Vierordt¹⁾ dargethan hat, bei richtiger Anwendung der spectralanalytischen Methode der Chromalaun in Lösung sehr genau quantitativ bestimmt werden kann. Unsere Versuche ergaben, dass die Spectralanalyse ein vorzügliches Mittel liefert, Praseodym und Neodym neben einander, sowie auch in Mischungen mit anderen farblosen Salzen ihrer Menge nach zu bestimmen.

Der von uns verwendete Spectralapparat war ein von Krüss construirtes Instrument mit einem einfachen Prisma von 60° , Streuung $a - h = 4^\circ 18'$. Der Spalt war ein symmetrischer Doppelspalt, das Absorptionsgefäß der bekannte Glastrog, der mit zwei planparallelen, genau 11 mm von einander entfernten Glasplatten versehen war und in dem sich ein 10 mm dicker sogenannter Schulz'scher Glaskörper befand; die Beleuchtungsquelle war ein gewöhnlicher Argand Gasbrenner. Die Bestimmung des Lichtverlustes durch Reflexion am Schulz'schen Glaskörper fanden wir durch eine Reihe von Messungen zu ca. 4 pCt., sodass also die Trommel der oberen Spalthälfte bei allen Versuchen auf 96 statt auf 100 eingestellt wurde. Die Breite des Ocularspaltes betrug bei den Messungen des im Gelb liegenden Neodymstreifens 60 Trommeltheile = 0.3156 mm, beim grünen Neodymstreifen, sowie beim Praseodym wurde eine Breite von 55 Trommeltheilen = 0.2893 mm verwendet. Es berechnen sich daher folgende Wellenlängen für den gemessenen Theil des Spectrums:

Für Praseodymchlorid λ 481—482, Praseodymcarbonat λ 485—486. Für Neodymchlorid λ 581—579 und λ 522—520, Neodymcarbonat λ 585—583 und λ 525—523.

Was die Ablesung der Lichtstärke anbelangt, so wurde dieselbe immer von zwei verschiedenen Beobachtern ausgeführt und die Resultate sodann verglichen. Jeder Beobachter machte zehn Ablesungen, die unter einander im Allgemeinen Differenzen von ca. 5 pCt. zeigten, das arithmetische Mittel der 20 von zwei resp. der 30 von drei Beobachtern herrührenden Zahlen wurde sodann in Rechnung gebracht. Die Genauigkeit dieser Ablesungen ist in hohem Grade von der Disposition des Beobachters abhängig. Alkoholgenuss z. B. macht, wie wir beobachteten, selbst in kleinen Quantitäten das Auge unfähig, feine Helligkeitsunterschiede wahrzunehmen.

Die Berechnung der Concentration aus den Beobachtungen ist einfach. Nach Vierordt soll man mit Hülfe einer Lösung bekannter Concentration zunächst das Absorptionsverhältniss feststellen, eine Constante A, welche sich aus folgender Formel ergiebt:

$$A = \frac{c}{-\lg J}$$

¹⁾ Vierordt, die Anwendung des Spectralapparates zur quantitativen chem. Analyse. Tübingen 1873. S. 96.

c bedeutet die Concentration, J die nach dem Passiren einer 10 mm dicken Schicht übrig bleibende Lichtstärke, wenn die ursprüngliche Lichtstärke = 1 gesetzt wird. Hat man diese Constante A einmal festgestellt, so lässt sich nach obiger Formel aus dieser Zahl und dem zu messenden J für Lösungen unbekannter Concentration c leicht berechnen.

Die O bedeuten beobachtete, die X berechnete Punkte.

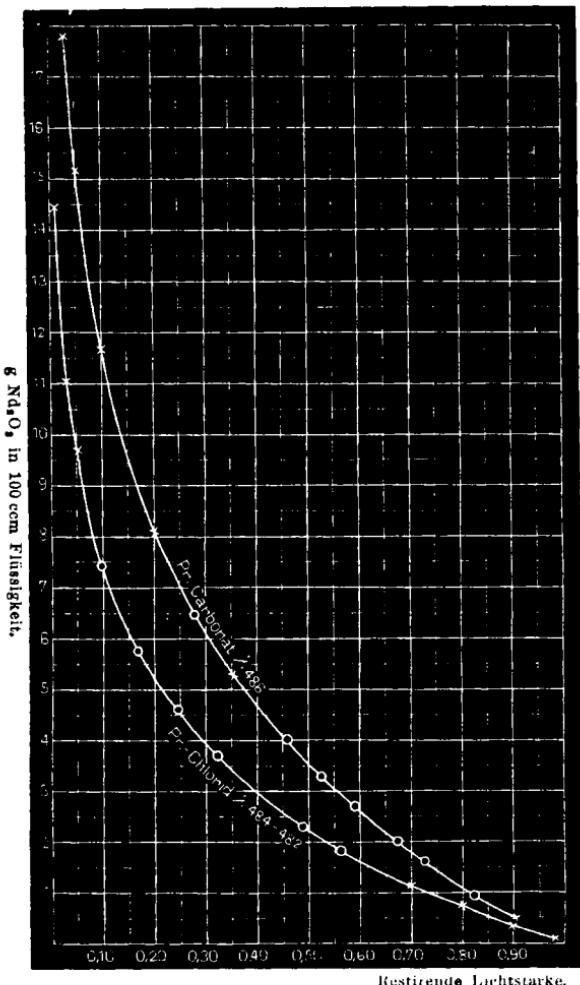


Fig. I.

Statt für jeden einzelnen Fall diese Rechnung durchzuführen, haben wir es vorgezogen, uns Curven zu construiren, in der Art, dass in ein rechtwinkliges Coordinatensystem die restirenden Lichtstärken J

als Abscissen, die Concentrationen als Ordinaten eingetragen wurden; mit Hülfe dieser Diagramme kann man dann aus den Spectralbeobachtungen ohne weitere Rechnung die gesuchten Concentrationen ablesen. Es haben diese Diagramme noch einen weiteren, sehr grossen Werth, indem sie eine Uebersicht über die Genauigkeit des ganzen Verfahrens geben. Es liefert nämlich die quantitative Spectralanalyse nur bei ganz bestimmten Concentrationsverhältnissen einwurfsfreie und gute Werthe, diese Concentrationen wechseln mit Wellenlängen und mit der Natur des in Lösung befindlichen Salzes. Wir werden bei Besprechung der Einzelheiten näher auf diesen Punkt zurückkommen.

I. Praseodym.

Verwendet wurde ein Material, welches von Shapleigh dargestellt war und das von Muthmann und Roelig durch Umkristallisiren des Sulfates, sowie durch basische Methoden (Fällen mit Magnesia) sorgfältig von Lanthan befreit wurde. Untersucht wurden die Lösungen des Chlorides, des Nitrates und des Kaliumdoppelcarbonates. Erstere wurde in der Weise hergestellt, dass das Oxyd in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Salzrückstand mit reinem Wasser aufgenommen wurde. Die Carbonatlösung erhielten wir in der Weise, dass eine concentrirte Lösung des Chlorides in 30-procentige Kaliumcarbonatlösung eingegossen und so lange erwärmt wurde, bis sich der zuerst entstandene Niederschlag völlig klar gelöst hat. Die Concentration der Lösung wurde durch directe Analyse festgestellt.

Im Falle des Praseodyms erwies sich nur die erste Bande im Blau, λ 481—482, zu Beobachtungen geeignet.

Die Ergebnisse der Beobachtungen an Lösungen verschiedener Concentration sind in nachstehender Tabelle niedergelegt:

Praseodymchlorid, λ 481—482.

Gehalt in 1 ccm c	Lichtstärke J	Extinctionscoefficient e	Absorptionsverhältniss A
0.074938	0.093	1.03152	0.07498
0.057970	0.166	0.77990	0.07433
0.046375	0.24	0.61979	0.07482
0.0371	0.32	0.49485	0.07497
0.023188	0.488	0.31159	0.07442
0.01885	0.56	0.25182	0.07366
Mittel:			0.07453

Wirklicher Gehalt in 1 ccm	Aus dem Mittel 0.07453 gefond. Gehalt
0.074938	0.07688
0.05797	0.05812
0.04638	0.04619
0.0371	0.03688
0.02819	0.02822
0.01885	0.01877

Aus der Formel $c = A - \lg J$ berechnet:

Lichtstärke	Extinctions- coefficient	Concentration
0.70	0.15491	0.01154
0.80	0.09691	0.00722
0.90	0.04576	0.00341
0.98	0.00878	0.000654
0.05	1.30103	0.09697
0.03	1.52288	0.1135
0.01	2.00000	0.14906

Praseodymnitrat, $\lambda 481 - 482$.

Gehalt in 1 ccm c	Lichtstärke J	Extinctionscoefficient	Absorptionsverhältnis
0.0821	0.077	1.11351	0.07233
0.0684	0.113	0.94693	0.07223
0.05864	0.154	0.81248	0.07217
0.0456	0.237	0.62526	0.07293
0.0342	0.388	0.47109	0.07260
0.0273	0.423	0.37366	0.07306
0.0164	0.593	0.22695	0.07228
Mittel:			0.07251

Wirklicher Gehalt in 1 ccm	Aus dem Mittel gefond. Gehalt in 1 ccm
0.0821	0.0807
0.0684	0.0687
0.0586	0.0589
0.0456	0.0453
0.0342	0.0341
0.0273	0.0271
0.0164	0.01645

Praseodymkaliumcarbonat, λ 486.

Gehalt in 1 ccm c	Lichtstärke J	Extinctionscoefficient	Absorptionsverhältniss
0.0649	0.281	0.5130	0.1177
0.04056	0.455	0.34199	0.1186
0.03245	0.523	0.28150	0.1153
0.02704	0.593	0.22695	0.1191
0.0203	0.67	0.17393	0.1168
0.016225	0.725	0.13967	0.1161
0.009894	0.82	0.08619	0.1148
Mittel:			0.1169

Aus der Formel $c = A \cdot -\lg J$ berechnet:

Lichtstärke	Extinctions- coefficient	Concentration ¹⁾
0.90	0.04576	0.005349
0.35	0.45594	0.05329
0.20	0.69897	0.0817
0.10	1.00000	0.1169
0.05	1.30103	0.1521
0.03	1.52283	0.1781
0.01	2.00000	0.2338

Es geht nun aus diesen Tabellen hervor, dass man bei einiger Uebung recht genaue Werthe für das Absorptionsverhältniss erzielen kann, allerdings gilt dies nur für bestimmte Concentrationen, beim Chlorid und beim Nitrat für solche Lösungen, welche 2 bis höchstens 6 g Pr_2O_3 in 100 ccm Flüssigkeit enthalten. Wie aus der Curve ersichtlich, giebt eine 2-prozentige Praseodymchloridlösung ein J von 0.53, eine 4-prozentige ein J von 0.29. Diese beiden J sind sehr bequem abzulesen. Dagegen liefert eine 9-prozentige Lösung ein J von 0.06, eine 15-prozentige ein solches von 0.01²⁾.

Bei einer zwei- und vier-prozentigen Lösung haben wir also einen Unterschied von 24 Theilstrichen der Mikrometerschraube, bei einer neun- und fünfzehn-prozentigen nur einen solchen von 5 Theilstrichen; dazu kommt, dass die Ablesungen viel genauer werden bei einer Absorption von etwa 50 pCt., als bei einer Absorption von 95—99 pCt. der ursprünglichen Lichtstärke. Wenn man also beim

¹⁾ Gramm Oxyd in 1 ccm.

²⁾ Wenn hier procentig geschrieben wird, verstehen wir darunter immer Gramm R_2O_3 in 100 ccm Lösung.

Praseodym genaue Resultate erzielen will, so muss man die Lösung so lange verdünnen, resp. concentriren, bis man an ein J von ca. 0 3—0 6 kommt, weil nur innerhalb dieser Grenzen ungefährre Proportionalität besteht zwischen Absorption und Concentration. Bei Mineralanalysen, die wir ausgeführt haben, sind wir immer so verfahren.

Die oben mitgetheilten Tabellen und Curven (Fig. 1) veranschaulichen zu gleicher Zeit auch die Intensitätsdifferenz des Absorptionsstreifens in verschiedenen Lösungen. Beim Nitrat und Chlorid ist dieselbe nur sehr klein, sodass wir von einer Einzeichnung der Curve des Nitrates abgesehen haben. Die Absorptionsstreifen waren etwas intensiver bei der Nitratlösung, wahrscheinlich weil die von uns angewandte Lösung des Nitrates etwas salpetersauer, die Chloridlösung neutral war. Ein sehr grosser Unterschied ergiebt sich dagegen zwischen Chlorid und Carbonat. Im Falle des letzteren ist z. B. in einer vier-prozentigen Lösung die Intensität der Absorption der blauen Bande um etwa 33 pCt. kleiner, als beim erstenen. Noch grösser würde sich der Unterschied bei der breiten violetten Bande ergeben, wenn da Beobachtungen möglich wären. Allein das menschliche Auge ist für Helligkeitsunterschiede im violetten Theile des Spectrums merkwürdig wenig empfindlich, sodass Versuche mit dieser Bande nicht zu einem brauchbaren Resultate führten.

II. Neodym.

Behufs Feststellung der Absorptionsverhältnisse des Neodyms sowie der Curven wurde genau wie beim Praseodym verfahren. Da wir kein ganz reines Neodym, sondern ein etwas Praseodym-haltiges Material zur Verfügung hatten, so musste bei Feststellung der Concentration eine Correction angebracht werden. Es geschah dies in der Weise, dass wir zunächst den Gehalt unserer Lösung an Praseodym nach der oben angegebenen Methode feststellten und die so gefundene Menge einfach in Abzug brachten¹⁾). Durch Fällen mit Magnesia war unser ohnehin schon fast lanthan- und gänzlich cer-freies Neodym-präparat nochmals gereinigt worden.

Im Neodym konnten zwei Absorptionsbanden sehr gut gemessen werden, nämlich die gelbe und die grüne. Curve I und II der Zeichnung (Fig. II) beziehen sich auf die letztere, Curve III und IV auf die erstere, Curve I und III auf das Chlorid, II und IV auf das Carbonat.

Die nachfolgenden Tabellen geben die Resultate der erhaltenen Messungen.

¹⁾ Eine Reihe sehr sorgfältig angestellter Messungen ergab in unserem Präparate 3.17 pCt. Pr_2O_3 .

Die **O** bedeuten beobachtete, die **X** berechnete Punkte.

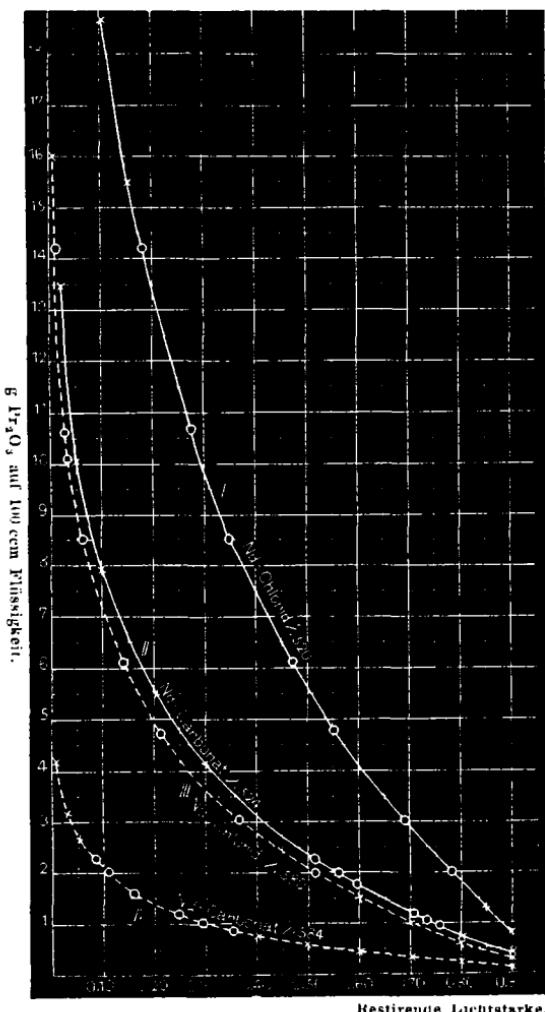


Fig. II.

Neodynamnitrat, λ 580—581.

Gehalt in 1 ccm c	Lichtstärke J	Extinctionscoefficient e	Absorptionsverhältniss A
0.07542	0.08	1.09692	0.06876
0.06035	0.13	0.88606	0.06812
0.05030	0.18	0.74473	0.06754
0.04527	0.21	0.67779	0.06679
0.03622	0.283	0.54822	0.06606
0.02829	0.375	0.42597	0.06611
Mittel: 0.06728			

Wahrer Gehalt in 1 ccm	Aus dem Mittel gefond. Gehalt in 1 ccm
0.0754	0.0738
0.0603	0.0596
0.0503	0.0501
0.0453	0.0456
0.0362	0.0369
0.0283	0.0287

Neodynamnitrat, λ 525—526.

Gehalt in 1 ccm	Lichtstärke	Extinctionscoefficient	Absorptionsverhältniss
0.0754	0.38	0.42022	0.1795
0.06035	0.47	0.32791	0.1840
0.0503	0.52	0.28400	0.1771
0.04527	0.58	0.23658	0.1913
0.03622	0.645	0.19045	0.1902
0.02829	0.69	0.16116	0.1755
Mittel: 0.18293			

Wahrer Gehalt in 1 ccm	Aus dem Mittel gefond. Gehalt in 1 ccm
0.0754	0.0769
0.06035	0.05998
0.0503	0.0519
0.0453	0.0433
0.0362	0.0348
0.0283	0.0295

Neodymchlorid, λ 580—581.

Gehalt in 1 ccm	Lichtstärke	Extinctionscoefficient	Absorptionsverhältniss
0.142341	0.009	2.04567	0.06958
0.106751	0.03	1.52288	0.07009
0.0854	0.06	1.22185	0.0699
0.061003	0.14	0.85388	0.07147
0.047447	0.212	0.67367	0.07047
0.030502	0.365	0.43771	0.06968
0.020334	0.513	0.28989	0.07014
Mittel: 0.07019			

Wahrer Gehalt in 1 ccm	Aus dem Mittel gefunden. Gehalt
0.142341	0.1436
0.1067	0.1069
0.0854	0.0857
0.061	0.0599
0.0475	0.04729
0.0305	0.03072
0.0203	0.02035

Aus der Formel $c = A \cdot -\lg J$ berechnet:

Lichtstärke	Extinctions- coefficient	Concentration
0.60	0.22185	0.01557
0.70	0.15491	0.01087
0.80	0.09691	0.006802
0.90	0.04576	0.003212

Neodynamicchlorid, 2.520—521.

Gehalt in 1 ccm	Lichtstärke	Extinctionscoefficient	Absorptionsverhältniss
0.142341	0.178	0.74958	0.1899
0.106751	0.27	0.56864	0.1878
0.085404	0.345	0.46219	0.1848
0.061003	0.47	0.32791	0.1861
0.047447	0.55	0.25964	0.1870
0.030502	0.685	0.16431	0.1856
0.020334	0.78	0.10791	0.1884

Mittel: 0.1871

Wahrer Gehalt in 1 ccm	Aus dem Mittel gefunden. Gehalt
0.14243	0.1403
0.1067	0.1064
0.0854	0.0864
0.06101	0.0613
0.0474	0.0486
0.0305	0.0308
0.0203	0.0202

Aus der Formel $c = A \cdot -\lg J$ berechnet:

Lichtstärke	Extinctions- coefficient	Concentration
0.10	1.00000	0.1871
0.15	0.82391	0.1541
0.85	0.07059	0.01321
0.90	0.04576	0.008562

Neodymcarbonat, λ 584.

Gehalt in 1 ccm	Lichtstärke	Extinctionscoefficient	Absorptionsverhältniss
0.02296	0.082	1.08619	0.02123
0.02010	0.105	0.97882	0.02053
0.017862	0.16	0.79588	0.02244
0.01206	0.25	0.60206	0.02003
0.01071	0.29	0.53761	0.01994
0.009646	0.355	0.44978	0.02144
Mittel:			0.020935

Wahrer Gehalt in 1 ccm	Aus dem Mittel gefunden. Gehalt
0.02296	0.02274
0.0201	0.0205
0.01786	0.01665
0.01206	0.0126
0.01071	0.01125
0.00965	0.00942

Aus der Formel $c = A \cdot -\lg J$ berechnet:

Lichtstärke	Extinctions- coefficient	Concentration
0.05	1.30103	0.02723
0.03	1.52288	0.03188
0.01	2.00000	0.04187
0.40	0.39794	0.00833
0.50	0.30103	0.0063
0.60	0.22185	0.0046
0.70	0.15491	0.0082
0.80	0.09691	0.0021
0.90	0.04576	0.00096

Neodymcarbonat, λ 524.

Gehalt in 1 ccm	Lichtstärke	Extinctionscoefficient	Absorptionsverhältniss
0.02296	0.513	0.28989	0.07922
0.02010	0.558	0.25887	0.07933
0.017862	0.595	0.22549	0.07924
0.01206	0.705	0.15182	0.07942
0.01071	0.785	0.13372	0.08015
0.009646	0.755	0.12206	0.07902
Mittel:			0.020935

Wahrer Gehalt in 1 ccm	Aus dem Mittel gefond. Gehalt
0.02296	0.02301
0.02010	0.02011
0.01786	0.01790
0.01206	0.01205
0.01071	0.0106
0.00965	0.00969

Aus der Formel $c = A \cdot -\lg J$ berechnet:

Lichtstärke	Extinctions- coefficient	Concentration
0.90	0.04576	0.003633
0.80	0.09691	0.007694
0.30	0.52288	0.04151
0.20	0.6987	0.05549
0.10	1.00000	0.079396
0.05	1.30103	0.1033
0.02	1.69897	0.1349

Wie aus den Tabellen hervorgeht, ist auch hier die Absorption beim Nitrat sowohl im Grün als auch im Gelb etwas grösser, als beim Chlorid, wahrscheinlich aus demselben Grunde, welcher beim Praseodym angeführt wurde. Ganz anders als beim Praseodym liegt dagegen die Sache im Falle des Carbonates.

Während das Kaliumdoppelcarbonat bei diesem viel schwächer das Licht absorbiert, als das Chlorid und das Nitrat, ist umgekehrt beim Neodym die absorbirende Kraft der Carbonatlösung bei weitem grösser, als diejenige der Chlorid- und Nitrat-Lösung, und zwar gilt dies sowohl für Gelb als für Grün.

Betrachten wir beispielsweise in einer 2-prozentigen Lösung die Absorption in Gelb, so geht aus den Curven hervor, dass die Carbonatlösung nur $\frac{1}{10}$, die Chloridlösung dagegen über die Hälfte des auffallenden Lichtes durchlässt, es ist also die Lichtstärke beim Carbonat fünfmal so klein als beim Chlorid.

Aehnliche Verhältnisse finden sich im Grün.

Schon oben bei anderer Gelegenheit haben wir ja erwähnt, dass das Neodymcarbonat ein viel intensiveres, das Praseodymcarbonat ein viel schwächeres Absorptionsspectrum zeigt, als die betreffenden Chloride.

Man könnte aus dem Gesagten den Schluss ziehen, dass zu quantitativen spectralanalytischen Untersuchungen sich das Neodymkaliumcarbonat besser eignet, als das Nitrat oder Chlorid. Dabei sind aber

zwei wichtige Punkte in Betracht zu ziehen: Erstens darf der Gehalt an Nd_2O_3 3 pCt. nicht übersteigen, weil sich sonst bei Zimmer-temperatur das Kaliumdoppelsalz auszuscheiden beginnt, und in zweiter Linie darf bei Anwendung von Carbonat keine Spur Cer zugegen sein, denn eine Cerokaliumcarbonatlösung oxydiert sich von selbst durch den Luftsauerstoff und färbt sich dabei gelbroth. Diese sehr intensive Färbung macht natürlich eine Bestimmung des Neodymgehaltes illusorisch.

Da man bei Mineralanalysen neben Neodym und Praseodym wohl immer mehr oder weniger grosse Mengen von Cerium hat, wird man im Allgemeinen wohl besser Chlorid- oder Nitrat-Lösungen anwenden. Die Nitratlösung muss besonders beim Neodym immer ca. $\frac{1}{2}$ pCt. freie Säure enthalten, weil sich sonst leicht ein basisches Salz abscheidet.

Auch bei Neodymsalzen ist die beste Concentration, wie beim Praseodym, etwa 2–6 pCt.

Controllanalysen.

Um unsere Methode zu controlliren, wurden in einigen Neodym- und Praseodym-Salzlösungen von unbekanntem Gehalt zunächst Bestimmungen mit dem Spectralapparat gemacht, sodann die Elemente in den Lösungen gewichtsanalytisch in der Weise bestimmt, dass mit Ammoniak gefällt und die Hydroxyde geäugt und gewogen wurden. Das Praseodym wurde unter diesen Umständen natürlich als Superoxyd zur Wägung gebracht.

Die Ergebnisse der Analysen sind folgende:

1. Praseodym.

Gehalt an Pr_2O_3 in ccm	Pr_2O_3 g	Pr_2O_3 pCt.	abgelesene Lichtstärke	Pr_2O_3 pCt.
8	0.1947	2.434	0.485	2.355
5	0.0958	1.92	0.57	1.79

2. Neodym.

Gehalt an Nd_2O_3 in ccm	Nd_2O_3 g	Nd_2O_3 pCt.	abgelesene Lichtstärke	Nd_2O_3 pCt.
10	0.4918	4.92	0.18	5.2
5	0.1987	3.97	0.26	4.1

Untersuchungen über Ceriterde-haltige Mineralien.

1. Orthit von Miask.

Engström¹⁾ hat eine ganze Reihe von Ceriterde-haltigen Mineralien besonders Orthite, von den verschiedensten Fundorten analysirt, bei deren Untersuchung er in folgender Weise verfuhr:

Das Cer bestimmte er durch Vermischen der geglühten Erden mit einer abgewogenen Menge Ammoniumferrosulfat und Lösen in verdünnter Schwefelsäure (in einer Kohlensäure-Atmosphäre). Das nicht oxydierte Eisensalz wurde durch Titriren mit Kaliumpermanganat und aus der Menge des oxydierten Eisensalzes der Cergehalt bestimmt. Hierbei musste er einen zu hohen Werth erhalten, da, wie früher erwähnt, auch das Praseodym ein Superoxyd bildet; es muss deshalb die Menge des letzteren von der auf obige Weise erhaltenen Zahl für das Cer in Abzug gebracht werden.

Das Didym bestimmte Engström durch Verdünnen der Lösung bis zum Verschwinden der Absorptionslinien des Didymus und durch nachberige Berechnung aus dem Volumen der Flüssigkeit; da er zur Herstellung der Vergleichslösung nicht ganz reines, sondern praseodym-haltiges Neodym benutzte, so muss auch in letzterem Falle der Gehalt des Praseodyms berücksichtigt werden.

Wir benutzten zur Analyse ebenfalls Orthit von Miask und bestimmten den Gehalt der Ceritoxyde an Neodym und Praseodym spectralanalytisch. Die Menge Lanthan und Yttererde erhielten wir aus der Differenz der Gesamtceritoxyde nach der Bestimmung von Cer, Neodym und Praseodym.

Die Zahlen unserer Analyse stimmen ziemlich gut mit den von Engström gefundenen Werthen überein:

	Engström:	
SiO ₂	30.81	34.46
Al ₂ O ₃	16.25	15.69
Fe ₂ O ₃	6.29	}
FeO	8.14	}
Ce ₂ O ₃	10.13	8.32
Nd ₂ O ₃ }	3.43	3.41
Pr ₂ O ₃ }	1.81	
La ₂ O ₃	6.35	}
Y ₂ O ₃	1.24	7.81
CaO	10.43	10.21
MgO	0.13	0.88
MnO	2.25	— ²⁾
K ₂ O	0.53	— ²⁾
H ₂ O	2.70	1.09
	98.77	99.00

¹⁾ Nils Engström, Undersökning af några mineral, som innehålla sällsynta jordarter. Inaug.-Dissert. Upsala 1877.

²⁾ Nicht bestimmt.

Wie man sieht, stimmt der von uns gefundene Werth von Neodym ziemlich genau mit demjenigen überein, welchen Engström für das Gesammtdidym gefunden hatte. Es bringt uns dies zur Vermuthung, dass das Didympräparat, welches Engström als Vergleichsobject benutzte, schon recht praseodymarm war. Da Professor Cleve, unter dessen Leitung Engström seine Analyse durchführte, schon damals durch Umkristallisiren eine theilweise Trennung von Neodym und Praseodym erreicht hatte, so dürfte unsere Vermuthung richtig sein.

2. Cerit von Riddarhyttan.

Bei der Analyse des Cerits sind dieselben Punkte zu beobachten, wie oben bei Orthit angegeben; auch hier wurde beim Cer das Praseodym bestimmt, da der Gehalt an Cer meist aus dem entwickelten Chlor berechnet werde.

Wir haben bei der Analyse folgende Werthe erhalten, welche wir zur Vergleichung den von Stolba¹⁾ erhaltenen gegenüberstellen:

	Stolba:	
SiO ₂	18.18	17.92
Ce ₂ O ₃	33.25	24.80
La ₂ O ₃ }		16.36 ²⁾
Nd ₂ O ₃ }	34.60	16.49
Pr ₂ O ₃ }		8.45
FeO	3.18	3.49 ³⁾
CaO	1.69	1.12
H ₂ O	5.18	6.95
Al ₂ O ₃	--	2.64
	96.08	98.22

3. Orthit (sog. Allanit) von Llano County in Texas.

Wir bestimmten in einem als Ceritoxyde vorliegenden Präparat Neodym und Praseodym mit Hilfe der Spectralanalyse und fanden in den Oxyden einen Gehalt von

$$\begin{aligned} & 18.99 \text{ pCt. Nd}_2\text{O}_3 \\ & \text{und } 9.22 \rightarrow \text{Pr}_2\text{O}_3, \end{aligned}$$

welche Zahlen auf einen Gehalt von 25.06 pCt. Gesamtceriterden des Orthits nach der Analyse berechnet ergaben:

$$\begin{aligned} & 4.76 \text{ pCt. Nd}_2\text{O}_3 \\ & \text{und } 2.31 \rightarrow \text{Pr}_2\text{O}_3. \end{aligned}$$

¹⁾ Stolba, Ber. Böhm. Ges. d. Wiss. 1879.

²⁾ Incl. der Yttererden.

³⁾ Als Eisenoxyd berechnet.

Analyse des Allanits:

SiO_2	29.21
Fe_2O_3	30.33
Gesamtceriterden	25.06
Al_2O_3	12.20
CaO	3.69
	100.49

Um obige Resultate vergleichen zu können, stellen wir in der folgenden Tabelle den Gehalt der untersuchten Mineralien an den Didymoxyden übersichtlich zusammen:

	Orthit		Cerit
	Ural	Texas	Schweden
Nd_2O_3	3.41 pCt.	4.76 pCt.	16.49 pCt.
Pr_2O_3	1.81 *	2.31 *	8.45 *

Wie man sieht, ist das Verhältniss von Neodym zu Praseodym ein fast ganz constantes; es beträgt 2 : 1, die Abweichungen liegen innerhalb der Beobachtungsfehler. Gewiss ein höchst merkwürdiges Resultat, dass in den natürlichen Vorkommnissen auf zwei Atome des einen immer genau ein Atom des anderen Elementes kommt, während die beiden Körper einander doch so ähnlich sind, dass sämmtliche bekannte Salze lückenlose Reihen von Mischkristallen liefern. Unwillkürlich führt uns dies auf Speculationen über die Genesis unserer Elemente; wenn zur Entstehung derselben in der Natur, wie man aus ihrer Seltenheit wohl schliessen mag, ganz bestimmte und eigenartige Bedingungen nötig waren, so muss auch das Verhältniss, in welchem sie gebildet wurden, ein nahezu constantes sein. Doch ist das Beobachtungsmaterial über die seltenen Erden noch ein zu dürftiges und vielfach zu unsicheres, als dass wir hier auf derartige Gedanken weiter eingehen könnten.

417. M. Krüger und P. Schmidt. Ueber das Verhalten von Theobromin, Paraxanthin und 3-Methylxanthin im Organismus. (Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Institutes zu Berlin.)

[Eingegangen am 13. October.]

Die im Ferienhefte der »Berichte« veröffentlichte Mittheilung von Albanese, in welcher nachgewiesen wird, dass das nach Verfütterung von Caffein am Hunde erhaltene Monomethylxanthin nicht, wie ursprünglich vom Autor angenommen war, Heteroxanthin (7-Methylxanthin), sondern 3-Methylxanthin war, nöthigt uns, in einer vorläufigen Notiz die Resultate von Untersuchungen mitzutheilen, welche zwar schon im Sommersemester 1898 ausgeführt sind, aber aus bestimmten Gründen erst späterhin veröffentlicht werden sollten.