Zur Kenntnis des Praseodyms.¹

Von

CARL VON SCHÉELE.

In den letzten Jahren haben besonders MUTHMANN und seine Schüler mehrere neue Beiträge zur Kenntnis des Praseodyms geliefert.² Während der Arbeit mit diesem Stoffe ist MUTHMANN zu der Überzeugung gelangt, daß derselbe zusammengesetzt sei, und zwar in der von BETTENDORFF³ zuerst angedeuteten Weise und er hält es für unwahrscheinlich, daß das Ergebnis BETTENDORFF's auf der Verwendung sehr verdünnter Lösungen beruhen sollte. — Daß indessen die Lösungen BETTENDORFF's sehr stark verdünnt gewesen sind, scheint mir ziemlich sicher. FORSLING⁴ hat nämlich gezeigt, daß Praseodym ein Absorptionsband bei $\lambda = 596.5$ besitzt, und dieses Band hätte notwendig in der Praseodymkomponente BETTEN-

¹ In meinen früheren Arbeiten über diesen Gegenstand habe ich die Bezeichnung Praseodidym angewandt, die ja vielleicht die richtigste von den beiden Benennungen ist. Da aber kein Grund vorliegt den von dem Entdecker vorgeschlagenen Namen zu ändern, und da ferner die Benennung Praseodym immer häufiger gebraucht zu werden scheint, bin ich zu dieser Bezeichnung übergegangen.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31** (1898), 1718 und **32** (1899), 2653.

³ *Annalen* **256** (1890), 159. Ich benutze hier die Gelegenheit, einige Irrtümer zu berichtigen, die sich leider in meine erste Abhandlung über Praseodym eingeschlichen haben. Es wurde dort behauptet (*Z. anorg. Chem.* **17**, 313), daß BETTENDORFF seine spektroskopischen Untersuchungen an einer Platte des Sulfates gemacht habe. Das ist selbstredend ein Versehen, denn aus der Abhandlung BETTENDORFF's geht deutlich hervor, daß er Lösungen benutzt hat. — Daß schließlich die Menge der Komponente des Praseodyms, welcher die Absorption in Blau zugeschrieben wurde, dieselbe in den Mutterlaugen 2 und 18 zu sein scheint, wurde als eine Eigentümlichkeit hervorgehoben; das ist doch eine Folge, die sich aus der Methode BETTENDORFF's, die Menge der absorbierenden Substanz zu bestimmen, ergibt.

⁴ *Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akad. Handl.* **18**, Nr. 10, S. 16.

DORFF's mit Absorption in Gelb vorkommen müssen. Dies ist aber gar nicht der Fall, sondern dieses Band ist von BETTENDORFF vollständig übersehen worden. FORSLING hat auch hervorgehoben,¹ daß dieser Umstand nur dadurch erklärt werden könne, daß BETTENDORFF bei seinen spektroskopischen Messungen zu schwache Konzentrationen benutzt hat. Hiermit hängt nun auch wahrscheinlich die Thatsache zusammen, daß die Konzentrationen der BETTENDORFF'schen Lösungen geringer waren als diejenigen (2—6 g Pr_2O_3 auf 100 ccm Lösung), für welche nach MUTHMANN's Angabe die von BETTENDORFF angewendete Methode zur Bestimmung der Menge der absorbierenden Substanz, genügend genau ist. Es ist daher nicht unmöglich, daß er, anstatt in den Mutterlaugen 2 und 18 dieselbe Menge der Substanz mit Absorption in Blau und verschiedene Mengen von der hypotetischen Substanz mit Absorption in dem gelben Felde zu haben, in Wirklichkeit verschiedene Praseodymen in den beiden Präparaten gehabt hat.

Wie in meiner ersten Abhandlung über Praseodym hervorgehoben wurde, bietet es keine Schwierigkeiten, ein Praseodymspektrum mit demselben Aussehen wie BETTENDORFF's Mutterlauge 18 zu bekommen. Ich fand nämlich, daß in einer Lösung von reinem Praseodymchlorid in einer 2 cm langen Schicht noch Spuren von Absorption in Gelb bei einer Konzentration von 0.18 g Pr_2O_3 in 100 ccm Lösung beobachtet werden konnten. Bei einer Konzentration von 0.12 g Pr_2O_3 in 100 ccm Lösung war die Absorption in Gelb vollständig verschwunden, während dagegen die Absorption in Blau sehr deutlich wahrgenommen werden konnte.

Meiner Ansicht nach darf man also füglich an der Richtigkeit der BETTENDORFF'schen Zerlegung zweifeln, solange BETTENDORFF nicht gezeigt hat, daß die Substanz in der Mutterlauge 18, in lanthan- und neodymfreiem Zustande dargestellt, entweder ein Spektrum ergibt, das mit dem BETTENDORFF'schen identisch ist, oder auch ein Spektrum, wo die Proportion zwischen den Absorptionsbändern in Gelb und Blau eine andere ist, als in den jetzt bekannten Praseodympräparaten.

MUTHMANN hebt hervor, daß BETTENDORFF Orthit, ich dagegen Monazit zur Darstellung von Praseodym angewandt habe und daß man diesen Umstand bei der Beurteilung der verschiedenen Resultate zu denen wir gekommen sind, nicht unberücksichtigt lassen dürfe.

¹ l. c.

Es ist freilich richtig, daß die Proportion der hypothetischen Praseodymkomponenten in diesen Mineralien eine verschiedene sein kann, das heißt, daß das eine mehr Neodym und das andere mehr Praseodym enthalten kann, aber dieselbe Fraktionierungsmethode muß doch wenigstens analoge Resultate ergeben. v. WELSBACH, SCHOTTLÄNDER und ich haben ja bei Umkrystallisation der Ammoniumdoppelnitrate keine Variation in der relativen Intensität der Praseodymbänder wahrnehmen können, und doch erscheint diese Variation bei BETTENDORFF, was mir eigentümlich scheint. Bei der jetzigen Lage dieser Frage muß man zugestehen, daß das Resultat der drei von mir ausgeführten Fraktionierungen, Umkrystallisation der Doppelnitrate, Krystallisieren des Oxalates aus Salpetersäure und Kochen des Superoxyds mit einer Lösung von Ammoniumnitrat, bei denen keine Variation in den Bändern des Praseodyms beobachtet wurde, für die Einheitlichkeit des Stoffes spricht. Die Formel des Praseodymsuperoxyds PrO_2 spricht ebenfalls dafür.

MUTHMANN und STÜTZEL haben auch versucht, Praseodym und Neodym mit Hilfe der Absorptionsspektren quantitativ zu bestimmen, und sie haben in Orthit und Cerit die Proportion $\text{Nd}:\text{Pr} = 2:1$ gefunden.

In cerfreien Mischungen seltener Erden kann die Praseodymmenge nach der Menge des Sauerstoffes, der bei der Einwirkung von Säuren weggeht, auch bestimmt werden. CLEVE hat in seinem reinen Didymoxyd von 1885 diese Sauerstoffmenge durch Auflösen des Superoxyds in einer schwefelsauren Lösung von Ferroammoniumsulfat und Titrieren des unoxydierten Salzes mit Kamäleon zu 0.74 bis 0.90 Teilen Sauerstoff auf 100 Teile D_2O_3 bestimmt. In reinem Praseodymsuperoxyd, in derselben Weise wie CLEVE's Didymsuperoxyd dargestellt, habe ich bei Anwendung derselben Methode bei Bestimmung des Sauerstoffes 2.52% O oder 2.80 Teile Sauerstoff auf 100 Teile Pr_2O_3 gefunden. Hieraus berechnet man die Menge Pr_2O_3 in dem Didymoxyd von CLEVE zu 28.5%. Daß indessen die Methode nur approximativ richtig ist, geht aus meinen in dieser Weise ausgeführten Analysen von dem Praseodymsuperoxyde hervor.

Bei vergleichender Prüfung der Absorptionsbänder von CLEVE dargestellten Lösungen von Didymchlorid und von meinem Praseodymchlorid hat FORSLING gefunden, daß das Didym von CLEVE bei 30% Praseodym enthielt, ein Ergebnis, das mit dem von MUTHMANN und STÜTZEL gefundenen ziemlich gut übereinstimmt.

Eine spektroskopische Untersuchung des in meiner oben erwähnten Arbeit verwendeten Praseodymoxyds zwecks Feststellung, ob die letzten Spuren von Lanthan beseitigt waren, war damals noch nicht angestellt worden. Diese Untersuchung ist später im hiesigen physikalischen Laboratorium von dem Assistent E. ALMÉN ausgeführt worden.

Das Experiment wurde so angeordnet, daß man die Lanthan- und Praseodymspektren unmittelbar oberhalb einander erhalten, beide gleichzeitig beobachten und außerdem die Lichtstärke bei jedem unabhängig von dem anderen variieren konnte.

In der untenstehenden Tabelle sind die Wellenlängen folgender starken Lanthanlinien und dabei Bemerkungen rücksichtlich ihrer Abwesenheit oder ihres Vorkommens im Praseodymspektrum angeführt.

$\lambda =$	
518.3	Im Praseodymspektrum nicht vorkommend.
492.1—492.0	„ „ „ „
465.5	„ „ „ „
455.8	„ „ „ „
433.0	„ „ „ „
429.5	Eine äußerst nahe liegende Linie im Praseodymspektrum machte eine genaue Bestimmung über das Vorkommen oder die Abwesenheit dieser Linie nicht möglich.
428.6	Im Praseodymspektrum nicht vorkommend.
426.8	„ „ „ „
423.8	„ „ „ „

Es geht also aus dieser Untersuchung thatsächlich hervor, daß das von mir angewandte Praseodymoxyd vollkommen frei von Lanthan war. Daß das Oxyd von Neodym und Samarium befreit war, hatte FORSLING¹ schon voraus gezeigt.

Bei Verwendung der Atomgewichte $O = 16.00$, $S = 32.00$ habe ich damals das Atomgewicht dieses reinen Praseodyms = 140.40 (Durchschnittszahl) gefunden. Werden die Bestimmungen bei Verwendung der richtigen Atomgewichte $O = 16.00$, $S = 32.06$ umgerechnet, erhält man als Atomgewicht des Praseodyms:

Bestimmung 1.	140.45
„ 2.	140.58
„ 3.	140.58
„ 4.	140.53
„ 5.	140.48

Durchschnittszahl: 140.52

Mittels der Methode der kleinsten Quadrate findet man den mittleren Fehler dieses Wertes = 0.02.

Das Atomgewicht kann also folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$140.52 \pm 0.02.$$

Es war anfänglich meine Absicht, diesen Wert durch eine Reihe neuer Bestimmungen womöglich zu bestätigen; das von JONES gleichzeitig gefundene Atomgewicht 140.46 (O = 16.00) stimmt aber mit dem meinigen so gut überein, das mir vorläufig eine neue Bestimmung nicht nötig scheint.

Die von diesem Forscher ausgesprochene Vermutung,¹ daß der von v. WELSBACH gefundene Wert 143.6 auf einer Verwechslung der Atomgewichte von Praseodym und Neodym beruhe, dürfte wahrscheinlich das richtigste treffen.

¹ *Z. anorg. Chem.* **19** (1899), 339.

Upsala, Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Februar 1901.