

tausende fortgesetzte, Wassercirculation in einer Gangspalte die bedeutendsten Quantitäten Barytspath darin abgesetzt werden konnten. Da kohlensaure Alkalien so frequente Bestandtheile in kalten wie in warmen Mineralquellen sind, so ist es klar, dafs noch jetzt, wenn solche Gewässer in der Tiefe mit Barytspath in Berührung kommen, jene Zersetzungen eintreten müssen, und so begreift man, wie noch jetzt der an sich höchst schwerlösliche Barytspath durch Wasser fortgeführt werden kann. Ich brauche nicht zu bemerken, dafs so manche neuere Bildungen des Barytspaths wahrscheinlich auf diese Weise entstanden sind.

---

VII. *Ueber die das Cerium begleitenden neuen Metalle Lanthanium und Didymium, so wie über die mit der Yttererde vorkommenden neuen Metalle Erbium und Terbium;*  
*von C. G. Mosander*

[Nachstehendes ist ein vom Hrn. Verf. in der Versammlung skandinavischer Naturforscher zu Stockholm im Juli 1842 gehaltener Vortrag. In Ermanglung vollständigerer Nachrichten geben wir einstweilen diesen nach einer im *Phil. Mag. Vol. XXIII p. 241* mitgetheilten englischen Uebersetzung, die der Major Beauvish verfaßt und in der Versammlung englischer Naturforscher zu Cork im August d. J. vorgelesen hat.]

---

Obwohl ich wegen Unvollständigkeit der Resultate meiner Untersuchungen über das Cerium und Lanthan nicht die Absicht hatte gegenwärtig eine Mittheilung über diesen Gegenstand zu machen, so schien es mir doch, nach Anhörung der interessanten Vorlesung des Dr. Scheerer<sup>1)</sup>, dafs es nützlich seyn könnte, einige bei meinen Arbeiten erlangte Erfahrungen allgemeiner bekannt zu ma-

1) Vergl. *Annal.* Bd. LVI S. 479 und 503. . . . . P. . . .

chen, vorzüglich um anderen Chemikern unnöthigen Zeitverlust zu ersparen.

Als ich vor sechzehn Jahren einige Versuche über das Cerium machte, führten mich verschiedene Umstände zu der Annahme, daß das Ceroyd von einem anderen Metalle begleitet seyn möchte; es gelang mir jedoch nicht dasselbe abzutrennen, und Mangel an Material verhinderte mich die Untersuchung fortzusetzen. Vor wenigen Jahren verschaffte ich mir jedoch eine größere Menge Cerit und Cerin, und bereitete daraus das Doppelsalz von schwefelsaurem Ceroyd und schwefelsaurem Kali; ich wusch das Salz mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali, bis die durchgehende Flüssigkeit keine Spur eines Niederschlags mit ätzendem Ammoniak oder kohlen-saurem Natron gab. Ich glaubte auf diese Weise ein reines, von allen fremdartigen Substanzen freies Salz zu erhalten. Hierauf wurde das Doppelsalz auf nassem Wege durch kohlen-saures Natron zerlegt, und mit dem so erhaltenen kohlen-saurem Ceroydul alle sogleich erwähnten Präparate dargestellt.

Nach langer Untersuchung verschiedener Ceroydul-salze gelang es mir nicht ein Salz zu entdecken, daß hauptsächlich aus dem vermutheten neuen Oxyde bestanden hätte, obwohl das Daseyn desselben im Laufe der Versuche immer wahrscheinlicher wurde. Da es bekannt war daß es zwei Oxydationsstufen des Cers giebt, so hielt ich es für wahrscheinlich, daß wenn man Ceroydul-Hydrat, gemengt mit Wasser, der Wirkung des Chlors aussetzte, Ceroyd gebildet, und das elektro-positivere Metalloxyd in der Flüssigkeit gelöst werden würde; und dies geschah wirklich zu meiner Zufriedenheit. Als das Chlor in die Flüssigkeit geleitet wurde, begann das Ceroydul-Hydrat sogleich sein Ansehen zu ändern, das Volum nahm ab, und ein schweres, helles, gelbes oder vielmehr orangefarbenes Pulver fiel zu Boden. Wenn, nachdem das Chlor keine Veränderung mehr zu bewirken schien, die

Flüssigkeit filtrirt wurde, ging eine farblose, stark nach unterchloriger Säure riechende Lösung durch, aus welcher Kalihydrat im Ueberschuß einen Niederschlag fällte, der, auf einem Filtrum gesammelt, weiß oder in's Violette fallend war. An der Luft begann jedoch dieser Niederschlag bald gelb zu werden. Als der Niederschlag wieder mit Wasser gemengt und Chlor hineingeleitet wurde, löste sich der größte Theil desselben, während sich eine neue Portion des gelb gefärbten Oxyds bildete und ungelöst blieb; die filtrirte Flüssigkeit gab mit Kalihydrat wiederum einen Niederschlag, welcher, wie zuvor, mit Chlor behandelt wurde. Dies wurde fünf oder sechs Mal wiederholt, wo dann endlich das Kalihydrat einen Niederschlag fällte, welcher an der Luft nicht im Mindesten gelb wurde, und sich, in Wasser eingerührt, bei Hineinleitung von Chlor vollständig löste, ohne eine Spur eines gelben Oxyds ungelöst zurückzulassen.

Es war dieses an der Luft oder durch Chlor nicht weiter oxydirbare Oxyd, welchem ich den Namen *Lanthanoxyd* gab, nachdem ich, bei näherer Bekanntschaft mit seinen Eigenschaften, eine andere und einfachere Methode zu seiner Darstellung aufgefunden hatte. Die starke Basicität des neuen Oxyds lieferte ein leichtes Mittel, es vom Ceroyd zu trennen, durch Behandlung des rothbraunen Oxyds, welches man erhält, wenn sogenanntes salpetersaures Ceroydul mit Salpetersäure, verdünnt durch 75 bis 100 Mal Wasser, erhitzt wird. Eine so verdünnte Säure läßt den größten Theil des rothbraunen Oxyds ungelöst, und aus der so erhaltenen Lösung gewann ich das Lanthanoxyd, welches ich zu meinen Anfangs 1839 angestellten Versuchen anwandte.

Einige meiner Resultate wurden unglücklicherweise dem Publicum bekannt. Entdecken wir das Oxyd eines bisher unbekanntes Körpers, so ist im Allgemeinen nichts leichter als die Eigenschaften dieses Körpers zu bestimmen; und ich glaubte daher in kurzer Zeit einen voll-

ständigen Bericht von meinen Versuchen geben zu können; allein hierin täuschte ich mich sehr. Was einer chemischen Untersuchung zuvörderst einen Werth giebt, ist die Gewifsheit, daß der untersuchte Körper rein sey, d. h. frei von fremdartigen Substanzen. Ich war indels nicht weit im Detail meiner Untersuchung vorgeschritten, als ich ersah, daß das, was ich zuerst für reines Lanthanoxyd gehalten hatte, in der That noch ein Gemenge war von dem neuen Oxyde mit mehren anderen Substanzen, so daß es mir im Laufe der Versuche gelang, nicht weniger als sieben Substanzen, eine nach der andern, davon abzutrennen. Die erste war, zu meinem großen Erstaunen, Kalk, in nicht unbeträchtlicher Menge, und ich fand dabei, daß schwefelsaurer Kalk und schwefelsaures Kali ein spärlich lösliches Doppelsalz gaben. Späterhin wurden durch Anwendung verschiedener Mittel folgende Oxyde abgetrennt: Eisenoxyd in großer Menge, Kupfer-, Nickel-, Ceroxyd, ein dem Uranoxyd ähnliches Oxyd u. s. w. Allein selbst das Oxyd, welches nach Abtrennung aller dieser Substanzen übrig blieb, liefs mich fast in derselben Lage, in der ich mich zu Anfange meiner Untersuchungen befand, so daß ich, obwohl ich zu Ende des Jahres 1839 glücklich genug war, ein leidlich reines Lanthanoxyd zu erhalten, mich nicht eher als zu Anfang des folgenden Jahres im Stande sah, es mit Leichtigkeit und in größerer Menge darzustellen. Ungeachtet aller meiner Anstrengungen gelang es mir jedoch nicht, eine Methode zu entdecken, das Lanthan mit einem Grade analytischer Genauigkeit vom Cerium u. s. w. zu trennen.

Das Lanthanoxyd, so rein als ich es bisher zu erhalten vermochte, besitzt folgende Eigenschaften.

Es ist von heller Lachsfarbe oder fast weiß, nicht im Geringsten röthlich oder braun, und behält sein Ansehen unverändert, wenn es entweder in offenen oder in verschlossenen Gefäfsen bis zur Roth- oder Weißgluth erhitzt wird; die leichte Farbe scheint von einem

kleinen Rückstand einer fremden Substanz herzurühren. Das Oxyd, wenn auch kurz zuvor bis zur Weisgluth erhitzt, verändert im Wasser sein Ansehen bald; es wird schneeweiss, voluminöser, und geht bei gewöhnlicher Lufttemperatur in 24 Stunden in ein leicht in Wasser schwebendes Hydrat über. Mit siedendem Wasser erfolgt diese Umwandlung sehr rasch und beginnt sogleich. Das frisch geglühte Oxyd, so gut wie das Hydrat, stellen die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers sogleich wieder her. Das Lanthanoxyd löst sich leicht in Säuren, selbst in sehr verdünnten. Die Salze, die es mit farblosen Säuren bildet, sind ebenfalls farblos, auch in concentrirten Lösungen. Die Lanthansalze haben einen süßen, schwach zusammenziehenden Geschmack, und aus ihren Lösungen kann das Lanthanoxyd vollständig abgeschieden werden, wenn man schwefelsaures Kali in hinreichender Menge zusetzt, weil das Doppelsalz aus schwefelsaurem Lanthanoxyd und schwefelsaurem Kali ganz unlöslich ist in einer mit schwefelsaurem Kali gesättigten Lösung. Das Atomgewicht des Lanthanoxyds, so wie es bis dahin in mehren Fällen erhalten wurde, lag um 680 herum, eine Zahl, die indess keinen wissenschaftlichen Werth besitzt, seit ich später bemerkte, dass ein ganz reines Oxyd bisher noch nicht erhalten worden.

Von den dargestellten Salzen will ich nur ein Paar der charakteristischeren kurz erwähnen. Schwefelsaures Lanthanoxyd krystallisirt in kleinen sechsseitigen Prismen mit sechsseitigen Pyramiden, die drei Atome Wasser enthalten. Dieses Salz hat, wie die Sulfate der Yttererde, Thorerde und anderer Oxyde, die Eigenschaft, in warmem Wasser weniger löslich zu seyn als im kalten. Bei 73,94 F. erfordert 1 Th. wasserfreies schwefelsaures Lanthanoxyd  $42\frac{1}{2}$  Th. Wasser zu seiner Lösung; vom siedenden Wasser verlangt es dazu aber ungefähr 115 Th.

Die Krystalle sind sehr langsam löslich, das wasserfreie Salz löst sich aber sogleich. Letzteres mit etwas

kaltem Wasser übergossen, erhitzt sich stark, und das Salz bildet dann eine krystallinische Kruste, welche sich darauf langsam löst. Schüttet man gepulvertes schwefelsaures Lanthanoxyd in Wasser von  $35^{\circ},6$  bis  $37^{\circ},45$  F. und rührt um, mit der Vorsicht, daß die Flüssigkeit, welche überdies an der Außenseite abgekühlt wird, niemals eine höhere Temperatur als  $55^{\circ},4$  F. erreicht, so kann ein Theil schwefelsaures Lanthanoxyd in weniger als sechs Theilen Wasser gelöst, und die Lösung, innerhalb der angegebenen Temperaturgränzen, in verschlossenen Gefäßen Wochen lang unverändert aufbewahrt werden. Wenn man aber die Flüssigkeit allmählig erhitzt und sie dabei  $86^{\circ}$  F. erreicht, schlagen sich sogleich viele Gruppen kleiner, von einem Centrum auslaufender Krystallnadeln nieder, und wenn diese Krystallisation einmal angefangen hat, ist sie nicht aufzuhalten, wie rasch man auch abkühlen möge. Durch die Anzahl und Form der abgesetzten Gruppen wird die ursprünglich klare Flüssigkeit in wenig Minuten in einen dünnen Brei verwandelt. Wenn bei der Lösung des Salzes auf angegebene Weise ein Theil der Flüssigkeit durch die bei Verbindung des Salzes mit dem Wasser entwickelte Wärme eine höhere Temperatur erlangt, so beginnt sogleich ein Theil des Salzes heraus zu krystallisiren, und wenn diese Erscheinung einmal begonnen hat, fährt sie selbst bei Temperaturen wie  $55^{\circ},4$  und  $57^{\circ},2$  F. noch fort, bis die Lösung nur noch  $\frac{2}{3}$  vom Gewicht des wasserfreien Salzes enthält. Das solchergestalt abgesetzte Salz enthält dieselbe Menge Wasser, wie das durch Verdampfung, sey es bei  $55^{\circ},45$  oder  $212^{\circ}$  F. gebildete Salz. Wenn das schwefelsaure Lanthanoxyd eine Stunde in der Weisgluth erhalten wird, verliert es die Hälfte seiner Schwefelsäure und das entstandene basische Salz ist unlöslich in Wasser.

Salpetersaures Lanthanoxyd ist ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Salz, welches aus einer bis zu

Syrupssteife abgedampften Lösung in großen prismatischen, an feuchter Luft rasch zerfließlichen Krystallen anschießt. Dampft man die Lösung bei einer Temperatur von 86° F. und darüber ab, so wird eine trübe milchweiße Masse erhalten. Erhitzt man das Salz vorsichtig, so daß alles Wasser ausgetrieben wird, so kann das wasserfreie Salz bei einiger Sorgfalt in höherer Temperatur ohne Zersetzung geschmolzen werden, und nach dem Erkalten ähnelt es einem farblosen Glase; allein bei geringster Unachtsamkeit hinsichtlich der Temperatur wird ein Theil der Salpetersäure ausgetrieben, und die geschmolzene Masse ist ein Gemisch von neutralem und basischem Salz, das zu einer schneeweissen opaken Masse erstarrt, welche einen Moment nach dem Erstarren die merkwürdige Eigenschaft zeigt, in ein voluminöses weißes Pulver zu zerfallen, mit solcher Hestigkeit, daß, unter einer Art von schwacher Detonation, Theile desselben bis mehre Zoll fortgeschleudert werden.

Das Lanthanoxyd hat eine besondere Neigung basische Salze zu bilden, und nur solche werden durch ätzendes Ammoniak gefällt, in wie großem Ueberschuß dieß auch hinzugefügt seyn mag; trifft es sich, daß es mit einer organischen Säure, wie Weinsäure, verbunden ist, so löst es sich in dem überschüssigen Ammoniak. Mehre der basischen Salze, z. B. das basisch salpetersaure Lanthanoxyd und das basische Lanthanchlorid, zeichnen sich durch die Eigenschaft aus, daß sie auf dem Filtrum nicht ausgewaschen werden können mit Wasser; vielmehr geht dieses milchig durch, bis nichts mehr auf dem Filtrum ist. Kocht man den erhaltenen Niederschlag mit Wasser, so läuft sogleich das Ganze durch das Filtrum. Läßt man den Niederschlag einige Tage feucht auf dem Filtrum, so verändert er sich in ein neutrales Salz, welches sich in Wasser löst, während kohlen-saures Lanthanoxyd auf dem Filtrum zurückbleibt.

In Bezug auf das *Cerium* sind meine Untersuchun-

gen so unvollkommen, wie die über das Lanthan. Ich will jedoch kurz einige Thatsachen nahmhast machen, die mir für jetzt interessant scheinen.

Das röthlichbraune Pulver, welches nach der Ausziehung des Lanthanoxyds mit verdünnter Salpetersäure zurückbleibt, ist ein Gemenge von Ceroxyd mit Lanthanoxyd und all den oben erwähnten begleitenden Substanzen. Ich war nicht im Stande eine gute Methode zur Darstellung reinen Ceriumoxyds aufzufinden. Die Salze des Ceroxyduls sind, gleich denen des Lanthanoxyds, vollkommen farblos, und das Ceroxydul wird durch schwefelsaures Kali vollständig aus der Lösung gefällt. Wenn Ceroxydul-Hydrat, gefällt durch ätzendes Kali, auf einem Filtrum gesammelt wird, so beginnt es sogleich gelb zu werden, und nachdem die Oxydation so weit als auf diese Weise an der Luft möglich fortgeschritten ist, bleiben nach dem Trocknen opake, hellgelbe Klumpen, welche Wasser enthalten. Nach Vertreibung dieses durch Hitze bleibt sogenanntes Ceroxyd, welches nicht die geringste braune Farbe hat, sondern nach einstündiger Erhitzung in der Weifsgluth einen schwachen Stich in's Rothe besitzt. Wenn das so dargestellte Ceroxyd den geringsten Stich in's Braune hat, oder nach dem Trocknen und Erhitzen dunkel wird, rührt es von fremden Substanzen her.

Diefs gelbe Oxyd enthält jedoch immer Ceroxydul; es ist mir nicht geglückt, Ceroxyd frei von Oxydul zu erhalten. Das hellgelbe Oxyd, welches sich bildet, wenn Ceroxydul-Hydrat, entweder allein oder gemengt mit Lanthanoxyd-Hydrat u. s. w., der Wirkung von Chlor ausgesetzt wird, enthält nicht nur Chlor, sondern sogar Ceroxydul. Wird salpetersaures Ceroxydul erhitzt, so erhält man ein hellgelbes Pulver, aus welchem sich mittelst Salpetersäure viel Ceroxydulsalz ziehen läfst, und wird diese Lösung abermals eingedampft und die trockne Masse erhitzt, so erhält man wieder Ceroxydulsalz, und  
diefs



dies bleibt so selbst nach fünfmaliger Wiederholung der Operation. Was ich Ceroxyd nenne, ist also in Wirklichkeit ein Gemenge von Oxyd und Oxydul.

Das geglühte Ceroxyd wird kaum von siedender concentrirter Salzsäure angegriffen, noch weniger von anderen, schwächeren Säuren. Das Hydrat dagegen löst sich leicht in Salzsäure, unter Entwicklung von Chlor; allein selbst nach langem Sieden behält die Lösung eine gelbe Farbe. In schwächeren verdünnten Säuren löst sich kaum eine Spur von Ceroxyd-Hydrat; allein es nimmt eine dunklere gelbe Farbe an und verbindet sich mit einem Theil der angewandten Säure. In Lösungen von kohlensauren Alkalien, namentlich kohlensaurem Ammoniak, löst sich das Ceroxyd-Hydrat in großer Menge, und die Lösung nimmt eine hellgelbe Farbe an. In Lösungen, die bis zum Sieden erhitzt sind, wird das Ceroxyd durch Kleesäure augenblicklich zu Ceroxydul reducirt, während sich Kohlensäure entwickelt. Mittelst warmer concentrirter Schwefelsäure wird das geglühte Ceroxyd sogleich löslich gemacht, in Folge seiner Verbindung mit der Säure. Neutrales schwefelsaures Ceroxyd ist, getrocknet, schön gelb, wird bei Erhitzung orange gelb und in einer noch höheren Temperatur fast zinnoberroth, nimmt aber beim Erkalten die hellgelbe Farbe wieder an. Das Salz ist in einer kleinen Menge Wasser löslich, erhitzt man aber die Lösung zum Sieden, so wird der größere Theil des Salzes abgesetzt, in Form einer zähen, weichen, halb durchsichtigen und sehr klebrigen Masse. Verdünnt man die concentrirte Lösung, welche rothgelb ist, so wird sie heller gelb, beginnt aber sogleich trüb zu werden und ein schwefelgelbes Pulver abzusetzen, welches ein basisches Salz ist, das 2500 Th. Wasser zu seiner Lösung erfordert. Mit schwefelsaurem Kali giebt das schwefelsaure Ceroxyd ein schön gelbes Salz, welches in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali ganz unlöslich ist; allein das Doppelsalz

kann nicht in Wasser gelöst werden, ohne dafs es sich zersetzt und ein basisches Salz ablagert. Ungeachtet das Ceroyd fast unlöslich ist in verdünnten Säuren, mufs doch bemerkt werden, dafs es sich, innig gemischt mit anderen leicht löslichen Oxyden, leicht auflöst. Schwefelcerium ist dunkel braunroth.

Das Lanthanoxyd, welches ich zuerst erhielt, war von brauner Farbe, wurde aber nach Erhitzung bis zur Weifsgluth schmutzigweifs. Auch bei Erhitzung in Wasserstoffgas verliert es seine braune Farbe, obwohl dabei nur ein kaum wahrnehmbarer Gewichtsverlust stattfindet. Bei Erhitzung an der Luft kehrt die braune Farbe zurück.

Diese Umstände, vereint mit mehren anderen Erscheinungen, die sich mir bei Untersuchung der Eigenschaften des Lanthanoxyds darboten, veranlafsten mich zu vermuthen, dafs das bisher erhaltene Lanthanoxyd noch von anderen Oxyden begleitet sey; erst zu Anfange 1840 gelang es mir, das Lanthan von derjenigen Substanz zu befreien, welche die braune Farbe bewirkte. Dem Radical dieses neuen Oxyds gab ich den Namen *Didymium* (von dem griechischen Worte *δίδυμος*, dessen Plural *δίδυμοι*, Zwillinge, bedeutet), weil es in Gesellschaft des Lanthans entdeckt worden ist. Es ist das Didymoxyd, welches den Salzen des Lanthans und Ceriums die amethystrothe Farbe giebt, die diesen Salzen zugeschrieben ward, eben so auch die braunrothe Farbe, welche die Oxyde derselben Metalle annehmen, wenn sie an der Luft bis zur Rothgluth erhitzt werden. Ungeachtet aller möglichen Sorgfalt ist es mir nicht gelungen diefs Oxyd im Zustand der Reinheit zu erhalten; ich bin nur so weit gediehen, mich zu versichern, dafs auf verschiedene Weise eine constante Verbindung mit Schwefelsäure dargestellt werden kann; allein aus der Menge des Krystallwassers und aus anderen Umständen läfst sich schliessen, dafs diefs Salz in Wahrheit ein Doppelsalz ist, obwohl ich für jetzt nicht zu sagen vermag, ob

das begleitende Oxyd Lanthanoxyd oder ein anderes sey. Das, was ich jetzt kurz als Didymoxyd beschreiben will, ist die Basis in dem schwefelsauren Salz, dessen Eigenschaften und Darstellungsweise ich nun mittheilen werde.

Das auf verschiedene Weise bereitete schwefelsaure Didymoxyd ist weit löslicher in Wasser als das schwefelsaure Lanthanoxyd. Dieser Umstand veranlafste mich zu versuchen, ob nicht, bei Behandlung eines Gemenges der wasserfreien Salze beider Oxyde mit kleinen Mengen Wasser, Lösungen entstünden, welche, je nach der Ordnung, in welcher sie erhalten worden, reicher an Didymoxydsalzen, namentlich am schwefelsauren, seyn würden, während ein beinahe reines schwefelsaures Lanthanoxyd zurückbliebe. Allein nach Untersuchung von fünf gesättigten Lösungen, die nach einander von demselben Gemenge der wasserfreien Salze erhalten worden, fand sich, daß ein Theil wasserfreies Salz bei dem ersten Versuch in 7,64 Th. Wasser gelöst worden, beim zweiten Versuch in 8,48 Th.; beim dritten in 7,8 Th.; beim vierten in 5 Th. und beim fünften in 7,44 Th.

Diese merkwürdigen Verhältnisse von gelöstem Salz erklärte ich so: Während der ungleichen Temperaturen, welche zufällig entstehen durch die Wärmeentwicklung, die stattfindet, wenn das wasserfreie Salz, beim Zusatz von Wasser, Krystallwasser aufnimmt, bildeten sich Salze von ungleichem Gehalt an Krystallwasser und ungleicher Löslichkeit; um die Richtigkeit dieser Voraussetzung zu prüfen, bereitete ich später die Lösung der Salze auf die schon bei Beschreibung des schwefelsauren Lanthanoxyds angegebene Weise, wobei eben die ungleiche Löslichkeit dieses Salzes bei verschiedener Temperatur entdeckt wurde. Wenn daher die gemischten Salze bei einer nicht 48°,2 F. übersteigenden Temperatur in 6 Th. Wasser gelöst werden und man darauf die erhaltene Lösung bis 104° F. erhitzt, so wird eine Quan-

tität von hell amethystfarbenem Lanthansalz abgesetzt, welches bei 10 bis 15 Mal wiederholter gleicher Behandlung farblos und fast rein wird. Die vom Lanthansalz getrennte amethystfarbene Lösung wird zur Trockne verdampft und das Salz vom Wasser befreit; es wird auf jene beschriebene Weise wiederum gelöst, die Lösung nun aber bis 122° F. erhitzt, und, nachdem sich kein Salz mehr absetzt, filtrirt. Die nun rothe Lösung, verdünnt mit einem gleichen Gewichte Wasser, das mit einer Portion Schwefelsäure angesäuert worden, wird an einem warmen Ort abgedampft. Es bilden sich nun mehre Arten von Krystallen, von denen viele eine bedeutende Größe haben und zu Boden fallen. Wenn nur noch ein Sechstel der gewöhnlich gelben Flüssigkeit übrig ist, wird sie abgegossen, die am Boden liegende Salzkruste abgeschieden, und die gesammelten Krystalle mit siedendem Wasser geschüttelt, welches plötzlich abgegossen wird, sobald ihm eine Anzahl kleiner Krystalle folgen. Die zurückgebliebenen großen rothen Krystalle bringt man wiederum in Wasser, säuert die Lösung mit Schwefelsäure an, dampft in zuvor beschriebener Weise ab, und trennt die großen rothen Krystalle ab, wo es sich bei näherer Untersuchung finden wird, daß sie ein Gemenge von zwei Arten darstellen. Die einen, welche in Gestalt langer, schmaler, rhomboïdaler Prismen erscheinen, werden herausgenommen, und die übrigen großen rothen Krystalle mit vielen Flächen, die, nach Wallmark's Messungen, zum triklinometrischen Systeme gehören, bilden ein Salz, welches ich schwefelsaures Didymoxyd nenne.

Aus einer Lösung eines Didymsalzes wird durch einen Ueberschuß von Kali Didymoxyd-Hydrat niedergeschlagen und auf einem Filtrum gesammelt. Es hat eine bläulich-violette Farbe, absorbirt während des Waschens Kohlensäure aus der Luft, und der Rückstand, der meistens aus kohlenurem Didymoxyd besteht, ist nach dem Trocknen hell rötlich-violett. Erhitzt man diesen zum

Rothglühen, so gehen Wasser und Kohlensäure leicht davon.

Das auf diese Weise dargestellte Oxyd erhält man als kleine Klumpen, von dunkelbrauner Farbe an der Oberfläche, zuweilen von hellbrauner im Bruch, von Harzglanz, zuweilen fast schwarz, mit dem Glanz und dem Ansehen des dunklen Orthits; zugleich erhält man Theilchen von den verschiedenartigsten Farben, so daß sie eine Musterkarte der verschiedenartigsten Abänderungen des Orthits, vom hellrothbraunen bis zum fast schwarzen, darstellen. Das Pulver ist hellbraun. Erhitzt man dieses Oxyd zur Weißgluth, so nimmt es eine schmutzig-weiße, in's Graugrüne fallende Farbe an.

Das Didymoxyd ist eine schwächere Basis als das Lanthanoxyd. Es hat keine alkalische Reaction, und scheint, nachdem es geglüht worden, kein Wasser zu absorbiren. Es löst sich jedoch ziemlich leicht selbst in verdünnten Säuren, und das braune Oxyd mit einer Gasentwicklung. Es ist unlöslich in kohlen saurem Ammoniak. Seine Salze sind amethystroth, eben so die Lösungen derselben. Letztere werden nicht durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt, sobald man nicht eine große Menge von ihm hinzusetzt oder die Flüssigkeit erhitzt, wo dann Schwefelwasserstoff entweicht und ein basisches Salz von einem schwachen Stich in's Rothe niederfällt. Löst man das Oxyd vor dem Löthrohre in Phosphorsäure, so wird die Perle amethystfarben, stark in's Violette fallend, ganz wie von einer Spur Titansäure nach der Reduction.

Das Didymoxyd, auf Platinblech mit kohlen saurem Natron erhitzt, schmilzt zu einer grauweißen Masse. Hinsichtlich der Didymsalze will ich im Kurzen die beschreiben, die den zuvor erwähnten Lanthan- und Ceriumsalzen analog sind, wobei ich zugleich anführen muß, daß das durch ätzendes Ammoniak gefällte basische Didymsalz gewaschen werden kann, ohne durch das Filtrum zu gehen.

Die Darstellungsweise des schwefelsauren Didymoxyds, so wie das Ansehen desselben, ist bereits angegeben. Diefs Salz ist in Wasser von der gewöhnlichen Temperatur der Luft leicht löslich, obwohl die Krystalle sich sehr langsam lösen. Das wasserfreie Salz löst sich auf einmal, wenn man es vor der Lösung sich nicht mit Krystallwasser verbinden läßt. Sollte diefs der Fall gewesen seyn, indem man das Salz mit nur wenig Wasser übergossen hat, so erhitzt sich die Masse und es bildet sich eine harte Salzkruste, welche gepülvert werden muß, ehe sie sich leicht lösen kann. Ein Theil wasserfreies schwefelsaures Didymoxyd erfordert bei gewöhnlicher Lufttemperatur fünf Theile Wasser zu seiner Lösung. Bei 127°,4 F. beginnt diese Lösung Krystalle abzusetzen, deren Anzahl in dem Maafse, als die Temperatur steigt, zunimmt, so dafs die siedende Lösung nur einen Theil wasserfreien Salzes auf 50,5 Th. Wasser enthält. Bei schwacher Rothgluth geht ein unbedeutender Theil Schwefelsäure davon; allein nach einstündiger Weifsglühhitze verliert das Salz zwei Drittel seiner Säure. Mit schwefelsaurem Kali giebt das schwefelsaure Didymoxyd ein amethystfarbenes Doppelsalz, welches in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali ganz unlöslich ist.

Salpetersaures Didymoxyd ist sehr löslich in Wasser und krystallisirt schwierig. Zu einem dünnen Syrup abgedampft, hat die Lösung eine schön rothe Farbe, welche, in gewisser Richtung betrachtet, in's Blaue spielt. Dunstet man die Lösung an einem warmen Orte zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand zum Schmelzen, was nicht ohne Zersetzung eines grofsen Theils der Salpetersäure geschehen kann, so erhält man eine rothe Flüssigkeit, welche, erkaltet und erstarrt, nicht so mit Heftigkeit zu Pulver zerfällt wie das entsprechende Lanthansalz, sondern seine Form behält.

Ich muß bei dieser Gelegenheit noch erwähnen, dafs unter den vielen Körpern, welche ich im Laufe dieser

Untersuchungen zu prüfen genöthigt war, sich auch die Yttererde darbot, und dafs ich fand, dafs diese Erde, frei von fremden Substanzen, vollkommen farblos ist, und vollkommen farblose Salze liefert; doch will ich nicht behaupten, dafs die Amethystfarbe, welche diese Salze für gewöhnlich zeigen, vom Didym herrühre.

Nachschrift <sup>1)</sup>. Ueber *Yttererde*, *Terbium* und *Erbium*.

Im letzten Sommer veröffentlichte ich eine kurze Notiz über Yttererde, hinsichtlich welcher Erde die folgenden späterhin entdeckten Thatsachen Beachtung verdienen. Als ich früher angab, dafs reine Yttererde, so wie deren Salze mit farbloser Säure, farblos seyen, so waren meine Versuche nur so weit gediehen, um zu zeigen, dafs alle Yttererden, die ich mir zur Untersuchung verschaffen konnte, mit Leichtigkeit in zwei Portionen zu trennen seyen, von denen die eine eine stärkere farblose Base, die andere eine schwächere ist, welche in dem Maafse als sie frei von Yttererde ist, bei Erhitzung eine mehr intensiv gelbe Farbe annimmt und mit Säuren Salze von röthlicher Farbe giebt. Im folgenden Herbst und Winter setzte ich meine Untersuchungen fort, und ward dadurch nicht nur in den Stand gesetzt, die Richtigkeit meiner früheren Beobachtungen zu bestätigen, sondern auch die unerwartete Entdeckung zu machen, dafs, wie beim Ceriumoxyd, das, was die Chemiker bisher als Yttererde betrachteten, nicht aus blofs einem Oxyd besteht, sondern meistens als ein Gemenge von wenigstens drei betrachtet werden mufs, von denen zwei bisher unbekannt waren, welche aber alle die meisten ihrer chemischen Charaktere gemein haben, und eben deshalb so leicht von den Chemikern als einerlei angesehen wurden.

Die Kennzeichen, welche diese Oxyde von allen übrigen unterscheiden, sind folgende:

*Erstens*. Obgleich diese Oxyde kräftige Salzbasen

1) Datirt vom Juli 1843.

sind, alle mehr als die Beryllerde, so sind sie doch unlöslich in Wasser und ätzenden Alkalien, jedoch andererseits, selbst wenn sie einer starken Hitze ausgesetzt worden, löslich in einer kochenden Lösung von kohlen-saurem Natron, wiewohl sich nach einigen Tagen der gröfsere Theil in Form eines Doppelsalzes aus der Lösung abscheidet.

*Zweitens.* Verbunden mit Kohlensäure, sind sie sehr löslich in einer kalten Lösung von kohlen-saurem Ammoniak, und wenn diese mit ihnen gesättigt ist, beginnt sogleich ein Doppelsalz von ihren Carbonaten und dem kohlen-sauren Ammoniak sich abzuschneiden, und zwar in solcher Menge, dafs nach wenig Stunden nur noch sehr wenig Oxyd in der Lösung vorhanden ist. Diefs erklärt die Beobachtung mehrerer Chemiker, dafs, wie sie sich ausdrücken, die Yttererde sich zuweilen leicht, zuweilen fast gar nicht in kohlen-saurem Ammoniak löse. Die Salze dieser Oxyde haben einen süfsen Geschmack, und die schwefelsauren lösen sich schwieriger in warmem als in kaltem Wasser, und bilden Doppelsalze mit schwefelsaurem Kali, welche in einer gesättigten Auflösung des letzteren unlöslich sind.

Wenn man für die stärkste dieser Basen den Namen *Yttererde* beibehält, die nächste in der Reihe *Terbiumoxyd* und die schwächste *Erbiumoxyd* nennt, so finden sich zwischen diesen drei Substanzen folgende charakteristische Unterschiede.

Die salpetersaure Yttererde ist ungemein zerfliefslich, so sehr, dafs wenn eine geringe Menge der Lösung dieses Salzes Wochen lang an einem warmen Ort steht, das erzeugte Salz nicht frei von Feuchtigkeit ist. Die Lösung des salpetersauren Terbiumoxyds ist von blafs röthlicher Farbe, dampft bald ein und hinterläfst eine strahlige krystallinische Masse, die sich an der Luft, wenn sie nicht sehr feucht ist, nicht verändert. Die Krystalle der schwefelsauren Yttererde sind farblos, und bleiben



in einer Luft, deren Temperatur von  $86^{\circ}$  bis  $158^{\circ}$  F. schwankt, Wochen lang klar und durchsichtig, wogegen eine Lösung vom schwefelsauren Terbiumoxyd bei Abdampfen in niederer Temperatur ein Salz liefert, welches sogleich zu einem weissen Pulver verwittert. Terbiumoxyd, dessen Salze von röthlicher Farbe sind, scheint, im Zustande der Reinheit, gleich der Yttererde farblos zu seyn.

Das Erbiumoxyd weicht von den beiden obgenannten durch die Eigenschaft ab, dafs es beim Erhitzen an der Luft dunkelorange wird, und diese Farbe beim Erhitzen im Wasserstoffgas, unter einem unbedeutenden Gewichtsverlust, wieder verliert. Es ist das Daseyn des Erbiumoxyds, dem die Yttererde ihre gelbe Farbe verdankt, wenn sie wie bisher bereitet wird, und überdiess ist wahrscheinlich, dafs in all den Fällen, wo man meinte farblose Yttererde erhalten zu haben, diese angebliche Yttererde meistentheils aus Beryllerde bestand, wenigstens ehe es bekannt war, wie diese Erde vollständig abzuscheiden sey.

Das schwefelsaure und das salpetersaure Erbiumoxyd sind farblos, obwohl die Lösungen des Oxyds in Säuren oft eine gelbe Farbe haben. Das schwefelsaure Salz efflorescirt nicht.

Diese und mehre andere weniger merkwürdige Verschiedenheiten der drei Oxyde, scheinen es mir aufser Zweifel zu setzen, dafs das, was bisher als Yttererde erhalten und beschrieben worden, nichts anderes ist als ein Gemenge jener drei Basen, wenigstens in den Fällen, wo die Yttererde aus Gadolinit, Cerin, Cerit und Orthit bereitet worden. Bis jetzt bin ich jedoch noch nicht so glücklich gewesen, eine einigermafsen leichte oder sichere Weise zur Darstellung des einen oder andern Oxydes im Zustande chemischer Reinheit aufzufinden, und daher werde ich mich für jetzt auf diese kurze Angabe der Thatsachen beschränken.

Zunächst will ich zwei leichte Methoden angeben, mittelst welcher die Chemiker die Richtigkeit der obigen Angaben prüfen können.

Wird ätzendes Ammoniak nach und nach in kleinen Mengen zu einer Lösung von Yttererde in Salzsäure gesetzt, der auf jeden Zusatz entstehende Niederschlag für sich ausgewaschen und getrocknet, so erhält man basische Salze, von denen die zuletzt gefällten farblos sind, und nur Yttererde enthalten. Geht man von dem letzten in umgekehrter Ordnung zurück, so findet man, daß die Niederschläge mehr durchscheinend und röthlich werden, und mehr und mehr Terbiumoxyd enthalten, während die ersten Niederschläge größtentheils Erbiumoxyd, gemischt mit Terbiumoxyd und Yttererde, einschließen.

Behandelt man eine Lösung von gewöhnlicher Yttererde in Salpetersäure auf dieselbe Weise, und glüht die verschiedenen Niederschläge für sich, so giebt der erste ein dunkelgelbes Oxyd, die Farbe eines jeden folgenden ist blässer und blässer, bis man zuletzt ein weißes Oxyd bekommt, welches hauptsächlich aus Yttererde besteht, und nur eine unbedeutende Menge Terbiumoxyd enthält.

Bei Anstellung dieser Versuche ist es von Wichtigkeit, daß die Yttererde frei sey von Eisen, Uran u. s. w., was beträchtliche Schwierigkeiten hat. Es ist daher besser die Fällung mit einer schwachen Lösung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu beginnen, und erst, wenn der Niederschlag keinen Stich in's Blaugrüne mehr hat, das ätzende Ammoniak in der beschriebenen Weise anzuwenden.

Eine bessere Methode ist im Allgemeinen, daß man etwas freie Säure zu einer Lösung von Yttererde setzt, und dann eine Auflösung von saurem kleesauern Kali unter fortwährendem Umrühren hinzufügt, bis sich der Niederschlag nicht mehr auflöst. In ein Paar Stunden wird ein Niederschlag entstehen; diesen sondert man ab und behandelt die Lösung wie zuvor, und zwar so lange

als noch ein Niederschlag entsteht. Wird die rückständige Flüssigkeit alsdann mit einem Alkali neutralisirt, so erhält man eine geringe Menge fast reiner kleeaurer Yttererde. Von den Niederschlägen sind die zuerst erhaltenen am krystallinischsten; sie fallen leicht zu Boden, während die letzten mehr pulverförmig sind und langsam niedersinken. Die ersten enthalten meist Erbiumoxyd, gemengt mit Terbiumoxyd und Yttererde, während die letzten immer mehr und mehr Yttererde, gemischt mit Terbiumoxyd, einschließen. Die ersten Niederschläge sind immer röthlich und die letzten farblos. Wird ein Gemenge von Oxalaten dieser Basen mit sehr verdünnter Säure behandelt, so bekommt man zuerst ein Salz, das meistens Yttererde enthält, dann eins, das reicher an Terbiumoxyd ist, und das Uebrige enthält hauptsächlich Erbiumoxyd. Es ist mir sogar einmal gelungen ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Erbiumoxyd (welches in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali schwer löslich ist) zu erhalten, indem ich eine etwas concentrirte Lösung von salpetersaurem Terbiumoxyd und salpetersaurem Erbiumoxyd mit einem Ueberschuß von schwefelsaurem Kali behandelte.

Dafs viel Zeit und Arbeit darauf verwandt wurde, um selbst nur zu den bisherigen Resultaten zu gelangen, wird aus dem Wenigen erhellen, welches ich bekannt zu machen vermochte, besonders, wenn man erwägt, dafs öfters ein oder zwei Gran Yttererde in fast hundert Niederschlägen zerfällt wurden, die ich einzeln untersuchte. Ich lebe indefs der Hoffnung, dafs die bereits erlangte Kenntniß mich bald in den Stand setzen werde, einen vollständigeren Abrifs von meinen Untersuchungen zu veröffentlichen.

---