

und Bunsen *) haben dasselbe neuerdings studirt. Legt man die auf Tafel II im 2. Bande dieser Zeitschrift enthaltene Scala zu Grunde, so besteht danach das Didymspectrum aus folgenden Streifen: α von 48,5—56, — β von 70,8—75,2, — γ von 91—93, schwächere Streifen finden sich noch von 20,8—23,2, — von 30—31, — von 41—42, — von 68—69,2, — von 75,7—80, — von 95,6—96,4, — von 98,6—101,3, — von 114—119,2. — Wie die Erbinerde, so liefert auch das Didymoxyd ein Emissionsspectrum. Wenngleich dasselbe nicht so scharf und deutlich ist als das Erbin-Emmissionsspectrum, so zeigt sich doch auch bei den Didymspectren, dass die Hauptlinien, was Lage der Maxima und relative Intensität anbelangt, vollkommen übereinstimmen.

Bestimmung von Ceroxydul, Lanthanoxyd und Didymoxyd neben einander. Bei Analyse des Gadolinitis bedienten sich Bahr und Bunsen **) zur Bestimmung der Ceriterden der folgenden Methode:

a. In einer gewogenen Menge wurde das Ceroxyd nach der früher von Bunsen ***) angegebenen Methode (Erhitzen mit Jodkalium und Salzsäure im zugeschmolzenen Glaskölbchen und Bestimmen des ausgeschiedenen Jods) bestimmt.

b. Die in a erhaltene Flüssigkeit, welche zur Titrirung benutzt war, wurde mit schwefliger Säure versetzt, zur Verjagung des Salzsäureüberschusses eingedampft und filtrirt. Die Ceritoxide wurden daraus mit oxalsaurem Ammon wieder gefällt, der Niederschlag gegläht und gewogen, unter Zusatz von etwas schwefliger Säure in Schwefelsäure gelöst, die Lösung eingedampft, der Rückstand erhitzt und die wasserfreien schwefelsauren Salze gewogen.

Da aus a das Ceroxyd und somit auch das ihm entsprechende Sulfat bekannt war, so lagen — nachdem man jenes von der Summe der Erden, dieses von der der Sulfate abgezogen hatte — alle Factoren zur indirecten Bestimmung des Lanthans und Didyms vor.

Ausserdem bestimmten die Verf. das Verhältniss des Didyms zum Lanthan auf Grund einer spectralanalytischen Titirmethode, welche zwar keine ganz genauen Resultate, wohl aber annähernd richtige liefert.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 137. 12.

**) Ebendasselbst 137. 29.

***) Ebendasselbst 105. 46.

Die Methode gründet sich darauf, dass man die Absorptionsbänder einer gemessenen Lösung von bekanntem Didymgehalt mit den Absorptionsbändern der fraglichen, ebenfalls gemessenen Lösung von unbekanntem Didymgehalt vergleicht und die eine der Lösungen so lange durch eine gemessene Wassermenge verdünnt, bis die Bänder gleiche Intensität zeigen. Der Versuch gelingt in folgender Weise am Besten: Man bringt zwei calibrierte Messröhren von ganz gleichen Dimensionen, die eine, I, mit der Lösung des zu untersuchenden didymhaltigen Salzes, vor den freien Spalt des Spectralapparates, die andere, II, mit einer Lösung von bekanntem Didymoxydgehalt vor das Spaltprisma, und erzeugt durch dieselben zwei übereinanderliegende Absorptionsspectren. Die Messröhre I enthält T_1 CC., die Messröhre II dagegen T_2 CC. Flüssigkeit, die in 1 CC. α Grm. Didymoxyd enthält. Es sei ferner die Anzahl der in II zugesetzten CC. Wasser, die nöthig sind, um die Intensität der Absorptionsbänder gleich erscheinen zu lassen, t , so ist das Gewicht d des in der zu untersuchenden Lösung I enthaltenen Didymoxyds:

$$d = T_1 \frac{T_2}{T_2 + t} \alpha.$$

Zur directen Trennung von Cer, Lanthan und Didym sind in letzterer Zeit ebenfalls verschiedene neue Methoden in Vorschlag gekommen. Das Verfahren von Gibbs zur Trennung des Cers von Lanthan und Didym findet sich bereits in dieser Zeitschrift 3. 396, das von Cl. Winkler zur Trennung des Cers und Didyms von Lanthan ebendasselbst 4. 417, über zwei weitere Methoden berichte ich nachstehend:

O. Popp *) empfiehlt die salzsaure, vom grössten Theil der freien Säure durch Abdampfen befreite, mit Wasser verdünnte Lösung mit einer genügenden Menge von essigsauerm Natron zu versetzen und Chlor bis zum Ueberschuss einzuleiten. Die Lösung nimmt hierdurch eine gelbe Farbe an, ohne dass Ausscheidung eintritt. Erhitzt man jetzt zum Kochen und erhält einige Zeit darin, so wird alles Cer, frei von Lanthan und Didym, als hellgelber Niederschlag ausgeschieden. Ist viel freie Essigsäure vorhanden, so verschwindet der Niederschlag beim Erkalten, entsteht jedoch beim Kochen von Neuem. Er wird noch siedendheiss auf einem Wasserbadtrichter schnell abfiltrirt und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat darf nur eine reine

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 131. 359.

Didymfarbe zeigen und muss beim Erhitzen keine Trübung geben, denn eine solche würde in der Lösung zurückgebliebenes Cer anzeigen. — Bequemer als das beschriebene Verfahren und von gleich günstigem Resultate ist folgende Modification desselben. Man neutralisirt die Lösung der drei Oxyde annähernd, doch so, dass noch keine bleibende Trübung eintritt, vermischt mit einer genügenden Menge von essigsaurem Natron und einem Ueberschuss von unterchlorigsaurem Natron und kocht einige Zeit. Die vom Niederschlag wie oben abfiltrirte Flüssigkeit darf nach Zusatz von unterchlorigsaurem Natron und Erhitzen nicht getrübt werden; wäre es der Fall, so müsste sie nochmals unter Zusatz von solchem gekocht werden. — Nach dem Verf. ist bei sorgfältiger Ausführung einmalige Behandlung genügend, um jede Spur Cer, frei von Lanthan und Didym, zu fällen. — Den gelben hydratischen Cerniederschlag, welcher sich in concentrirter Salzsäure unter Chlorentwicklung mit tiefgelber Farbe löst, hält der Verf. für Cerhyperoxyd (CeO_2). Concentrirte Salpeter- und Schwefelsäure lösen denselben mit rothgelber Farbe, die Farbe verschwindet nicht beim Erwärmen. Mit Oxalsäure und Schwefelsäure schwach erwärmt, bildet sich unter Kohlensäureentwicklung schwefelsaures Ceroxydul. Beim Erhitzen verglimmt das Hyperoxyd und hinterlässt ein tief braun gefärbtes Oxyd.

Damour und St. Claire Deville *) fällten bei der Analyse des Parisits die drei Oxyde enthaltende Lösung mit Kalilauge, vertheilten die Oxydhydrate in Kalilauge und leiteten Chlor ein. Lanthan- und Didymoxyd lösten sich, während das Cer in Oxyd oder Hyperoxyd überging und ungelöst blieb. Man löste den noch feuchten Niederschlag in Salzsäure, fällte mit oxalsaurem Ammon und wog das durch Glühen des Oxalats erhaltene blassrothe Ceroxyduloxyd. — Das alkalische, die beiden anderen Basen enthaltende Filtrat wurde mit oxalsaurem Ammon gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, geglüht und gewogen. Beim Behandeln mit sehr schwacher Salpetersäure blieb noch etwas Ceroxyd ungelöst. Die Lösung wurde zur Scheidung des Lanthans vom Didym in einer Schale mit flachem Boden zur Trockne verdampft und der Rückstand einige Minuten lang auf 400—500° C. erhitzt. Die Salze schmolzen, Untersalpetersäure entwich. Ehe die Zersetzung beendigt war, nahm man die Schale vom Feuer und behandelte deren Inhalt mit heissem Wasser; es löste sich

*) Compt. rend. 59. 272.

salpetersaures Lanthanoxyd, während graues basisch-salpetersaures Didymoxyd ($4\text{DiO}, \text{NO}_3 + 5\text{HO}$) als flockiger Niederschlag zurückblieb. Nach längerem Stehen kochte man und filtrirte ab. Durch dreimalige Wiederholung der Operation des Abdampfens etc. gelang es eine farblose, nur noch Lanthan enthaltende Lösung zu erhalten und somit die Basen relativ befriedigend zu trennen. — Die durch Glühen der Nitate erhaltenen Oxyde wurden gewogen.

Die Verf. machen namentlich darauf aufmerksam, dass man nicht zu stark erhitzen, auch nicht mit zu grossen Mengen arbeiten darf, weil sonst ungleichmässige Zersetzung eintritt.

Bei der ersten Operation erhält man einen Didymrückstand, welcher, mit Schwefelsäure behandelt, rothviolette Krystalle liefert, denen nur Spuren weisser Nadeln von schwefelsaurem Lanthanoxyd beigemengt sind, die späteren Abscheidungen sind etwas reicher an Lanthan. Bei Scheidungsversuchen mit gewogenen Mengen beider Basen erhielten die Verf. beim Didymoxyd einen Ueberschuss von 5–6 Proc. — Das der Weissgluth ausgesetzt gewesene Lanthanoxyd löst sich in einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammon unter Ammoniakentbindung leicht, selbst in der Kälte, — das auf gleiche Art geglühte Didymoxyd löst sich auch, aber etwas langsamer.

Trennung des Kobalts von Nickel und des Mangans von Nickel und Kobalt. A. Terreil *) schlägt zur Erreichung dieser für die Analyse wichtigen Ziele folgende Methoden vor:

Man versetzt die Nickel und Kobalt enthaltende Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss bis zur Wiederlösung der Oxyde, erhitzt und fügt von einer Lösung von übermangansaurem Kali so lange zu, bis die Flüssigkeit durch den Ueberschuss desselben einige Augenblicke violett bleibt; man erhitzt mehrere Minuten hindurch zum Sieden, fügt etwas Salzsäure hinzu bis zur Wiederlösung des gebildeten Manganoxydes, erhält die Flüssigkeit 20–25 Minuten lang in mässiger Wärme und lässt sie dann etwa 24 Stunden lang stehen. Nach des Verf. Angabe scheidet sich dann alles Kobalt als Roseokobaltchlorid (salzsaures Roseokobaltiak) in Gestalt eines schön rothvioletten Pulvers aus. Man sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter und wäscht ihn erst mit kalter verdünnter Salzsäure oder Salmiaklösung, dann mit Weingeist von gewöhnlicher Stärke aus. 100 Theile des bei 110°C . getrockneten Niederschlages entsprechen 22,761 Theilen metallischen Kobalts. Noch zweckmässiger ist es je-

*) Compt. rend. Bd. 62. 139.

Fresenius, Zeitschrift. V. Jahrgang.