

Die modificirte Chromsäure - Trennungsmethode in ihrer Anwendung auf die Ceritelemente.

Von Dr. C. Richard Böhm.

Die Reindarstellung der seltenen Erden bietet von allen Elementen die grössten Schwierigkeiten. Wenn man von Cer, Thorium und Zirkon absieht, so giebt es kein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal bei dem heutigen Stande der Wissenschaft, worauf man vortheilhaft eine Trennungsmethode gründen könnte. Nur allein die verschiedene Löslichkeit einiger Salze und Basicität der Erden erlauben es, beim Fractioniren Endproducte zu erhalten, deren Menge in keinem Verhältniss zum Ausgangsmaterial steht. Bei Anwendung einer Trennungsmethode erhält man im Allgemeinen als Endglieder einfachere Gemische als das Ausgangsproduct, so dass Combinationen mit anderen Methoden getroffen werden müssen. Allerdings kann dieses nur bei Vernachlässigung von Zwischenfractionen geschehen, und es ist eine alte Erfahrung, die Materialien hierbei derartig reducirt zu sehen, dass ein weiteres Fractioniren mit denselben unmöglich ist. Es ist auch eine häufige Beobachtung, dass die Leichtigkeit, mit der sich ein Endgemisch zerlegen lässt, mit der Anzahl der Operationen zunimmt.

Ohne Zweifel fehlt es uns noch an exacten Methoden zur Trennung der seltenen Erden, und auch manches der häufig benutzten Verfahren ist noch nicht in zuverlässiger Weise ausgebildet, denn welch' Aufwand von Mühe und Zeit ist erforderlich, um einige dieser Erden zu isoliren.

Mehrere Forscher, deren Namen mit den wichtigsten Entdeckungen auf diesem Gebiet eng verknüpft sind, haben den grössten Theil ihres Lebens dem näheren Studium der Trennungsmethoden gewidmet. Schon Marignac stellte genaue Untersuchungen über die Löslichkeit der verschiedenen Salze von seltenen Erden an, und in den letzten Jahren wurden ausführliche Löslichkeitsbestimmungen der Oxalate und Sulfate von Brauner¹⁾, Muthmann und Roelig²⁾ gemacht. Je grösser die Löslichkeitsdifferenzen sind, um so schneller wird man bei der Methode des Umkrystallisirens zum Ziele gelangen, und eine mittlere Löslichkeit erleichtert das Arbeiten ungemein. Es scheint, als ob, wenigstens in vielen

Fällen, die Trennungsmethoden, die im wiederholten Umkrystallisiren irgend eines Salzes der seltenen Erden bestehen, vor den sog. basischen Methoden den Vorzug verdienen. Jedoch sind hierüber die Ansichten getheilt, wieweil die in den letzten Jahren ausgebildeten Methoden zur Darstellung der Ceritmetalle so gut wie ausschliesslich Krystallisationsmethoden sind. W. Muthmann und R. Böhm³⁾ hatten vor zwei Jahren auf ein Trennungsverfahren hingewiesen, welches ausserordentlich schnell beim Fractioniren von Erdgemischen zum Ziele führt. Es wurde nämlich gefunden, dass die neutralen Chromate der seltenen Erden ausnahmslos schwerer löslich sind, als die entsprechenden Sulfate.

Innerhalb kaum einer Woche gelang es, aus einem käuflichen Yttererdegemisch „Yttrium oxydatum purum“ 15 Proc. der Yttria in völlig reinem Zustand zu gewinnen. Man musste dieses als ein sehr günstiges Resultat bezeichnen, denn die früher gebräuchlichen Methoden führen bekanntlich sehr langsam zum erwünschten Ziele.

Natürlich bedurfte es langwieriger und mühsamer Vorarbeiten, um die günstigsten Bedingungen für eine Trennung ausfindig zu machen.

Wie aus Nachstehendem ersichtlich, ist der Gedanke, die Chromate der seltenen Erden für eine Trennung zu verwenden, nicht neu.

N. J. Berlin⁴⁾ machte 1835 bei der chromsauren Yttererde, die leicht löslich und zerfliesslich war, die Beobachtung, dass eine Lösung derselben noch Yttererde aufnahm, letztere also löste. Beim Kochen fiel dann ein basisches Salz aus, während sich in der Lösung das neutrale befand. Offenbar hatte sich hierbei die alte Yttria theilweise in ihre Componenten gespalten, was Berlin bei der damaligen Kenntniss dieser Erde entgegen musste.

Pattinson und Clark⁵⁾ erhitzten die gemischten Ceritchromate auf 110°, wobei Cer in unlöslicher Form zurückbleibt, während die anderen Ceritchromate sich hierbei nicht verändern. Bei Zusatz von heissem Wasser lösen sich ausser Cer die übrigen Erden auf. Da die Methode als eine quantitative empfohlen wird, ist es auffällig, dass jeder Analysenbelag fehlt. (Vergl. auch Alexander Brauell, Dissertation Jena 1875, p. 11; L. M. Dennis und B. Dales,

¹⁾ W. Muthmann und R. Böhm, Ber. 1900, p. 42—49; Chem. Centralbl. 1900, I, p. 397.

²⁾ N. J. Berlin, 1835 Kongl. Sv. Akad. Handl. 212; Berz. Jahresber. 1837, p. 139.

³⁾ Pattinson und Clark, Chem. News 16, 259; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1868, 7, p. 249; Zeitschr. f. Chem. 1868, p. 191.

¹⁾ Brauner, Journ. of the Chem. Soc. 1898, LXXIII, p. 951.

²⁾ Muthmann und Roelig, Zeitschr. f. anorg. Chem. 16, p. 450, u. Ber. 31, p. 1718.

Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, p. 400; Chem. Centralbl. 1902, I, p. 1395.)

Eine elektrolytische Oxydation des Cers bewirkte G. Bricout⁶⁾ durch Anwendung einer schwachsauren Chromatlösung der Ceriterden, während G. Krüss und A. Loose⁷⁾ Didym durch Fällen einer Nitratlösung seltener Erden mittels Kaliumchromat darstellten.

Moissan und Étard⁸⁾ benutzten ebenfalls diese Methode zur Darstellung von Yttria und gingen von einer Sulfatlösung aus. Ebenso prüften Dennis und Dales (l. c.) das Fällen mit Kaliumchromat auf seine Verwendbarkeit für die Trennung der Yttererden.

Die Einwirkung von freier Chromsäure auf Thorium-, Zirkon-, Cer-, Lanthan- und Didymisalze studierte Ludwig Haber⁹⁾ und fand, dass dieselbe Thorium und Zirkon leicht fällt, hingegen Cer, Lanthan und Didym nicht.

Dass Kaliumdichromat mit einer Thoriumchloridlösung keine Fällung giebt, beobachtete bereits 1861 J. J. Chydenius¹⁰⁾.

Bald nach der Veröffentlichung von Muthmann und Böhm (l. c.) reinigten Muthmann und Baur¹¹⁾ mit Hilfe der modificirten Chromsäuremethode käufliches Thoriumnitrat. Es folgten dann die Arbeiten von Baur¹²⁾, Marc¹³⁾, Hofer und Weiss¹⁴⁾, Postius¹⁵⁾ — in Gemeinschaft mit Muthmann — und K. A. Hofmann und F. Zerban¹⁶⁾.

Die eben angeführten Schüler Muthmann's beschäftigten sich fast ausschliesslich mit Erdgemischen der Yttergruppe und gelangten zu denselben günstigen Resultaten wie s. Z. Muthmann und Böhm.

⁶⁾ G. Bricout, Compt. rend. 1894, **118**, p. 145; Centralbl. 1894, **1**, VIF, p. 408.

⁷⁾ G. Krüss und A. Loose, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1893, **3**, p. 103—107. — Anton Loose, Dissertation, Universität München 1892, p. 16—27.

⁸⁾ Moissan und Étard, Compt. rend. 1896, **122**, p. 573—574. — Moissan, Der elektrische Ofen, 1897, p. 291—292.

⁹⁾ Ludwig Haber, Monatshefte 1897, XVIII, p. 688—689.

¹⁰⁾ J. J. Chydenius, Kemisk undersökning of Thorjod och Thorsalter, Helsingfors; im Auszuge übersetzt von Rammelsberg in Pogg. Ann. 1863 (2), **119**, p. 53.

¹¹⁾ Muthmann und Baur, Ber. 1900, **33**, p. 2028; Chem. Centralbl. 1900, IV, **2**, p. 420.

¹²⁾ Muthmann und Baur, Ber. 1900, p. 1756 bis 1757 u. 1758.

¹³⁾ Rob. Marc, Ber. 1902, **35**, p. 2382; Centralbl. 1902, **2**, p. 498; Dissertation, Universität München 1902, p. 15—16, 22—23, 48.

¹⁴⁾ Muthmann, Hofer, Weiss, Lieb. Ann. 1902, **320**, p. 268. — Weiss, Dissertation, Polytechnikum München 1902, p. 46.

¹⁵⁾ Postius, Dissertation, Polytechnikum München 1902, p. 12—13 u. 18—19.

¹⁶⁾ K. A. Hofmann und F. Zerban, Über radioactives Thorium, Ber. 1902, p. 531.

Beim Fractioniren eines Didymchromats hatten 1899 bereits Muthmann und L. Stützel¹⁷⁾ wahrgenommen, dass man bald zu Antheilen gelangt, in welchen Erbiumlinien sehr deutlich auftreten.

Nach Hofmann und Zerban lässt sich die Wirksamkeit der Thorpräparate aus Bröggerit an Radioactivität durch fractionirtes Fällen mit Kaliumchromat steigern, wobei die Activität sich in den am leichtesten fällbaren Theilen anreichert.

Weiss konnte aus einem Neodymmaterial, welches noch Praseodym und grosse Mengen Yttererden enthielt, zum allergrössten Theil mit der CrO₃-Methode diese Verunreinigungen entfernen.

Bevor ich in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Muthmann über die Trennung der Gadoliniterden arbeitete, beschäftigte ich mich ausschliesslich mit der Reindarstellung des Neodyms. Nachdem ich sämmtliche hierfür in Betracht kommenden Methoden ohne Erfolg durchgeführt hatte, versuchte ich die Krüss'sche Chromatmethode zu modificiren und gelangte dabei in erster Reihe zu der ausserordentlich schnellen Reindarstellung von Yttria.

Die Anwendung dieser Methode auf die Ceritelemente soll im Folgenden ausführlich besprochen und eine Recapitulation der einzelnen Manipulationen gegeben werden.

Specieller Theil.

Versetzt man irgend eine neutrale Salzlösung der Cerit- oder Gadoliniterden mit Kaliumchromatlösung, so erhält man selbst bei grosser Verdünnung Niederschläge, die nach genügendem Auswaschen völlig frei von Alkali sind und, wenn krystallinisch, der allgemeinen Formel R₂(CrO₄)₃ + nH₂O entsprechen. Der Wassergehalt wechselt, wie nicht anders zu erwarten, mit der Temperatur und der Natur der Metalle; meist krystallisiren die Chromate mit acht Moleculen Wasser, indessen existiren, wie bei den Sulfaten, sicher auch andere Hydrate, welche noch nicht näher untersucht sind.

Diese neutralen Erdchromate bieten nun, wie ich gefunden habe, ein vorzügliches Mittel zur Trennung von Erdgemischen. Ich habe durch fractionirte Fällung mit Kaliumchromat Trennungen in relativ kurzer Zeit ausführen können, die nach den früher üblichen Methoden nur mit grossem Aufwand von Mühe und Material zu erzielen waren. Dabei stellte sich, wie ich unten näher dar-

¹⁷⁾ W. Muthmann und L. Stützel, Ber. 1899, **32**, **3**, p. 2660.

legen werde, die merkwürdige Thatsache heraus, dass man beim Fractioniren weitaus am schnellsten zum Ziele kommt, wenn die leicht löslichen Dichromate mit gelbem Kaliumchromat behandelt werden.

Wenn man Erdgemische, welche wie das käufliche oxalsaure Cer und Yttriumoxyd aus sämtlichen seltenen Erden bestehen, durch Fällung fractioniren will, so hat man bei den Manipulationen eine Anzahl von Vorsichtsmaassregeln anzuwenden, die, so nebensächlich sie erscheinen, doch das Gelingen der Trennung in hohem Maasse beeinflussen. In allen Fällen ergaben zahlreiche Vorversuche folgende Bedingungen für eine möglichst schnelle Trennung:

- I. Sowohl die Erdsalzlösungen als auch die Kaliumchromatlösungen müssen stark verdünnt sein.
- II. Die Flüssigkeit muss während der ganzen Fällung im heftigsten Sieden erhalten werden.
- III. Der entstehende Niederschlag muss sehr fein vertheilt und mit der Flüssigkeit in möglichst innige Berührung gebracht werden.

Um diese Bedingungen zu erfüllen, habe ich bei meinen Versuchen folgende Anordnung verwendet.

Die zu fällenden Flüssigkeiten wurden in grossen tubulirten Retorten zunächst fast bis zum Sieden erhitzt und dann ein starker Dampfstrom eingeleitet. Um Verspritzen zu vermeiden, lässt man den Retortenhals schräg aufwärts ragen. Ausser dem Dampfzuleitungsröhr wurde durch den Tubus noch ein zweites mit Quetschhahn verschliessbares Röhr geführt, welches durch eine Hebevorrichtung langsames Eintropfen der Kaliumchromatlösung aus einer calibrirten Glasflasche ermöglichte. Dieses Röhr war so angebracht, dass die durch jeden Tropfen erzeugte minimale Fällung sofort in der ganzen, in heftigster Bewegung befindlichen Flüssigkeit fein vertheilt wurde. Entsprechend grosse Rundkolben mit weiten Hälsen sind weniger zerbrechlich und daher empfehlenswerther. Auch scheint mir die von Muthmann in letzter Zeit gewählte Tropfvorrichtung, welche sich im oberen Ende des Dampfrohres in Form eines Zerstäubers befindet, von wesentlichem Vortheil betreffs feiner Vertheilung der Kaliumchromatlösung zu sein. Um unter gleichmässigen Bedingungen zu arbeiten, wurde nach jeder Fraction die Flüssigkeit durch Eindampfen wieder auf das ursprüngliche Volumen gebracht.

Die ersten Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass in die siedende, mit einem

Rührwerk in Bewegung gehaltene Flüssigkeit die Chromatlösung eingetropft wurde; auch probirte ich, bei jedem Versuch die ganze, für die einzelne Fraction berechnete Chromatlösung auf einmal einzugiessen und den Niederschlag durch Kochen und Rühren fein zu vertheilen. Es stellte sich aber heraus, dass in beiden Fällen die Trennung nie so glatt erfolgt wie bei der zuerst beschriebenen Methode. Was man an Zeit gewinnt, geht nachher durch das nothwendige öftere Wiederholen der Fällungen wieder verloren. Besonders das Tropfen ist unbedingt nöthig, denn sonst fallen die Erdchromate meistens amorph aus und werden selbst nach mehrstündigem Kochen nicht krystallinisch. Meyer und Koss haben später (Ber. 1902, S. 676) diese Anordnung der Fractionirung bei ihrer Magnesiumacetatmethode verwendet.

Handelt es sich um ein Yttriummaterial, welches im Fractioniren sehr weit vorgeschritten ist, so erhält man selbst nach dem Hinzufügen der berechneten Menge Kaliumchromatlösung keine Fällung. Erst beim Eindampfen der Flüssigkeit bildet sich dann der charakteristische goldgelbe krystallinische Niederschlag (prismatische Nadelchen). Derartige Materialien fractionirt man am besten in einer Porzellanschale, indem man die verdünnte Dichromatlösung der Erden mit der berechneten Menge Kaliumchromatlösung vereinigt und hierauf so lange eindampft, bis der entstandene Niederschlag der Quantität nach als für eine Fraction genügend erachtet wird.

Die betreffenden Oxyde wurden mit ca. der dreifachen Menge schwefelsäurefreier Chromsäure gemischt und hierauf in kleinen Portionen in eine entsprechend geringe Quantität Wasser eingetragen. Das Ganze wurde hierauf in einer Porzellanschale unter beständigem Rühren so lange erhitzt, bis ein dünner Brei entstanden war, und alsdann mit Wasser auf das gewünschte Volumen verdünnt. Es hinterblieb fast immer ein grösserer Niederschlag des basischen Cerichromats, von welchem abfiltrirt wurde. Nachdem das Filtrat mit Kalilauge oder Kaliumchromat bis zur bleibenden Trübung versetzt war, konnte fractionirt werden.

Die einzelnen Hauptfractionen führte ich in folgenden Verhältnissen aus, wobei die gesammte zu lösende Oxydmenge (cerarme Monazitoxide, d. h. Cerium oxalicum medicinale, welchem der grösste Theil des Cers in Form von Ceriammonnitrat entzogen worden war) jeder Retorte 1400,0 g betrug und die Flüssigkeit jedesmal nach dem Fractioniren auf 6 l gebracht wurde.

Fraction	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Kaliumchromat	200	200	100	100	100	100	100	100	100	50

Fraction	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX
Kaliumchromat	50	50	50	50	50	50	25	Überschuss von Kalium- chromat	Überschuss von Kalilauge

Die Kaliumchromatlösungen von Fraction I bis IX waren 10-proc., diejenigen von X bis XVI 5-proc. und von Fraction XVII 2,5-proc.

Ein anderes Mal fractionirte ich den Inhalt dreier Retorten parallel und vereinigte die Flüssigkeiten, nachdem der grösste Theil der gelösten Oxyde herausgefällt war. Die

letzten Fractionen, welche Anreicherungen der noch unbekannten Erden mit λ 475,0, λ 460,0 und λ 433,0, ausserdem die sämtlichen Yttererden und Neodym mit λ 469 enthalten, wurden als werthvolles Ausgangsmaterial für weitere Fractionen benutzt.

Nachdem der Inhalt jeder der drei Retorten sechsmal im folgenden Verhältniss

Retorte I, II und III.

Fraction	I	II	III	IV	V	VI
Kaliumchromat	200	200	200	200	200	100

fractionirt war, wurden die Flüssigkeiten vereinigt und durch Eindampfen auf 6 l gebracht, wobei ein grosser Theil Kaliumdichro-

mat auskrystallisirt werden musste. Die weiteren Fällungen führte ich mit nachstehend benannten Kaliumchromatmengen aus:

Fraction	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Kaliumchromat	100	100	100	50	50	50	50	50	50

Der Retorteninhalt wurde hierauf getheilt und hiermit zwei Retorten mit je 6 l dieser sehr weit im Fractioniren vorgeschrittenen Flüssigkeit beschickt. Um in recht starken Verdünnungen zu arbeiten, wurden jetzt $2\frac{1}{2}$ -proc. Kaliumchromatlösungen gewählt,

während die früheren Fractionen mit 5-proc. Lösungen ausgeführt wurden.

Die Fällungen der Retorteninhalte wurden alsdann in nachstehenden Verhältnissen ausgeführt:

Fraction	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Kaliumchromat	50	50	50	50	50	50	Überschuss von Kalium- chromat	Überschuss von Kalilauge
Erhaltene Oxydmenge	45,0	45,0	44,0	43,5	37,0	32,5	36,5	5,3
Farbe der Oxyde	braun	braun	braun	graubraun	bräun- lich	zwei verschie- dene Krystalli- sationen er- gaben hell- braunes und braunes Oxyd	gelbbraunlich (Terbium!)	hellgelb
Farbe der Oxalate	rosa	rosa	rosa	dunkel- rosa	rosa	hellrosa	erbiumrosa	weiss

Erst Fraction III zeigte mikroskopisch schön ausgebildete doppelbrechende prismatische Nadelchen und kleine doppelbrechende Krystallaggregate, die nicht zu grösseren

Complexen vereinigt waren, sondern isolirt auftraten. Fraction IV und V ergaben nur die meistens auftretenden Aggregate, während Fraction VI zwei verschiedene Krystallbildun-

gen aufwies, eine dunkelbraune, aus kleinen Aggregaten bestehend und der Wandung der Retorte fest ansitzend, und eine hellgelbe seidenglanzende, auf der ersteren herum schwimmend und in geringerer Menge. Beim Eindampfen der darüber stehenden Flüssigkeit hatte sich nur die hellgelbe Modification gebildet, die aus sehr feinen gelben, gerade auslöschenden prismatischen Nadelchen bestand. Durch Schlämmen konnte ich aus den Niederschlägen die beiden Modificationen leicht von einander trennen, indem die dunkelbraune sich sehr schnell zu Boden setzte, während die hellgelbe suspendirt blieb und daher leicht abgegossen werden konnte.

Zur weiteren Untersuchung wurden aus dem geschlammten Material isolirt:

- a) helle Modification, gelbes voluminöses Chromat, aus kleinen prismatischen Nadelchen bestehend, 1,3 g; reducirt lieferte es mit Oxalsäure gefällt ein hellrosafarbiges Oxalat, welches vergl. 0,51 g eines hellbraunen Oxydes ergab. Das Chromat enthielt mithin 39,2 Proc. Oxyd;
- b) dunkle Modification aus braunen Krystallkrusten bestehend, die aus kleinen doppelbrechenden Aggregaten zusammengesetzt waren. 5,0 Chromat ergaben 1,5 dunkelbraunes Oxyd = 30,0 Proc. Das Oxalat war schön rosafarbig und wies hierdurch auf einen grösseren Neodymgehalt hin, was eine spectroscopische Prüfung auch bestätigte. In der gelben Modification waren entschieden Yttererden enthalten, denn das Spectrum war nur schwach und die Gegenwart von Lanthan ausgeschlossen, da sich dasselbe bei dieser Methode bereits in den ersten Fractionen anreichert und die Chromate der Yttererden in Folge ihrer bedeutend grösseren Löslichkeit sich in den Laugen befinden. Dass bei den einzelnen Modificationen der Wassergehalt mit spricht und auf die procentische Zusammensetzung der Chromate von Einfluss war, ist wohl nicht anzunehmen, da die Temperaturverhältnisse und sämtliche anderen Bedingungen in beiden Fällen dieselben waren. Jedenfalls erklärt sich der wechselnde Gehalt der Chromate an Oxyd durch das Auftreten von Erden mit grösserem und kleinerem Äquivalent, wie Muthmann und Böhm¹⁸⁾ bereits für die Yttererden es bewiesen haben.

¹⁸⁾ Muthmann u. Böhm, l. c.

Bei der siebenten Fraction bildete sich mit 50,0 g Kaliumchromat nicht der geringste Niederschlag. Die Flüssigkeit wurde auf etwa 3 l eingedampft und mit 500 g Kaliumchromat versetzt; der sich hierauf bildende sehr voluminöse Niederschlag eines hellgelben Chromats war amorph und lieferte 36,5 g eines hellbraunen Oxyds, dessen Farbe jedenfalls zum grössten Theil von Terbium herrührte. Spectroskopisch konnte ich im Verhältniss zu den früheren Fractionen einen Rückschritt in der Intensität des Spectrums constatiren, wenngleich das Neodymspectrum noch deutlich hervortrat. Erbiumbanden traten zum ersten Mal auf, während Samariumbanden sich in Fraction VI stark zeigten. λ 481,2 und λ 444,0 waren in Fraction VI nur andeutungsweise, während λ 475,0 und λ 469,0 intensiv hervortraten; λ 433,0 und λ 460,0 erschienen in demselben Präparat sichtlich verstärkt, hingegen traten alle vorher genannten Banden ausser λ 469,0 und λ 475,0 in Fraction VII gar nicht auf.

Nachdem Kaliumchromat selbst bei einem Überschuss keine Trübung der Flüssigkeit hervorrief, wurde Kalilauge bis zur vollständigen Bildung der einfachen Chromate hinzugesetzt, was durch den Eintritt der gelben Farbe erkenntlich ist.

Der mehrere Male ausgewaschene hydroxydartige, schmutzige Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, mit Alkohol reducirt und ergab nach fünfmaligem Fällen mit Oxalsäure 5,3 g eines ganz hellgelben Oxyds, welches kein Spectrum zeigte. Muthmann und Baur¹⁹⁾ untersuchten s. Z. dieses Präparat mit Hilfe der Kathodoluminescenz und identificirten es als ein Gemisch von Yttrium und Gadolinium, in welchem letzteres vorherrschen sollte.

Nachdem E. Wiedemann und G. C. Schmidt²⁰⁾ die Luminescenz anorganischer Körper und fester Lösungen genauer untersucht hatten und die Angaben E. Goldstein's²¹⁾ bestätigten, dass die Anwesenheit farbiger Oxyde die intensive Luminescenz hervorruft, studirte Marc (l. c. S. 9—12) den Einfluss der gefärbten seltenen Erden (Neodym, Praseodym, Erbium und Samarium) auf die farblosen Erden.

Hiernach kommen den farblosen Oxyden und Salzen des Yttriums, Gadoliniums und Lanthans keine Luminescensspectren zu, wohl aber unter bestimmten Umständen den

¹⁹⁾ Muthmann u. Baur, Ber. 1900, Heft XI, 1758.

²⁰⁾ E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. XVIII, 4, 529.

²¹⁾ E. Goldstein, Sitzungsber. d. Akademie d. Wissensch. Berlin 1900, 2, 824.

bunten Erden, Neodym, Erbium und Praseodym, so dass die Prüfung meiner letzten Chromsäurefraction bezüglich Yttrium und Gadolinium in Frage gezogen werden muss.

Da aber Marc als Ausgangsmaterial für seine Gadoliniumpräparate gerade die letzten Chromsäurefractionen verwendete und Yttria sich nach früheren Untersuchungen von Muthmann und Böhm (l. c.) beim Fractioniren mit Chromsäure in den letzten Fractionen anreichert, ist wohl die Annahme berechtigt, dass das hellgelbe Oxyd der Hauptsache nach aus einem Gemisch dieser beiden farblosen Erden bestand.

Die letzten Chromsäurefractionen wurden als Ausgangsmaterialien für weitere Trennungen benutzt und sind gewissermaassen als Hauptfractionen zu betrachten. Ihre Oxyde sind in den beigegebenen Tabellen mit „A“ bezeichnet.

Über die weitere Zerlegung der sog. Hauptfractionen dürften die nachfolgenden Tabellen genügend Aufschluss geben.

Bemerkungen zu den Tabellen.

Die Ausgangsoxyde A wurden in Chromsäure gelöst und die Verhältnisse derartig gewählt, dass man in grossen Verdünnungen arbeitete. 25 g Oxyde befanden sich immer in einem Liter Flüssigkeit. Jede Fraction wurde mit 500 ccm einer 2-proc. Kaliumchromatlösung ausgeführt, denn viele Versuche bestätigten mir dieses Verhältniss als das günstigste. Fiel zuletzt mit dieser Menge Kaliumchromat nichts mehr von seltenen Erden aus, so wurde ein Überschuss dieses Salzes, etwa die 6- bis 7-fache Menge, verwendet. Den Rest der noch in Lösung befindlichen Erden fällte ich mit überschüssiger Kalilauge. Beim Eindampfen der fractionirten Flüssigkeit auf das ursprüngliche Volumen bildete sich abermals ein Niederschlag, der meistens eine weitere Trennung zeigte und in den Tabellen als Unterfraction b bezeichnet ist.

Die Vergleichslösungen zu den spectrokopischen Untersuchungen waren meistens 25-proc. neutrale Nitratlösungen, im anderen Falle, wenn es die geringe Oxydmenge nicht gestattete, 10 Proc. Der Durchmesser der dazu verwendeten Reagensgläser betrug 16 mm. Der benutzte Spectralapparat war ein von Krüss construirtes Instrument mit einem einfachen Prisma von 60°, Streuung $\alpha - h = 4^\circ 18'$. Durch ein Vergleichsprisma wurden die Spectren zweier Lösungen übereinander projectirt und auf diese Art die Unterschiede bei den einzelnen Fractionen bestimmt. Die Eichungscurve meines sehr sorgfältig geeichten Apparates muss richtig gewesen sein, denn die Messungen von Absorptionsbanden verschiedener Erden stimmten mit denjenigen anderer Forscher (Schottländer, Forsling, Thalén, Soret, Krüss und Nilson etc.) sehr gut überein.

Das Auffassen der Intensitäten ist natürlich rein subjectiv, aber immerhin dürften die Tabellen den manchmal rapiden Fortgang des Fractionirens verdeutlichen. Auch das Bestimmen der Farbe bei den Chromaten, Oxalaten und Oxyden ist natürlich ebenso subjectiv, weil mir die Radde'schen Farbentafeln leider nicht zur Verfügung standen. Da die Oxyde durchschnittlich drei Stunden geglüht wurden, kann man meistens aus dem Dunkler- oder Hellerwerden derselben Schlüsse bezüglich des Fractionirens ziehen. Bei denjenigen Erden, welche ein Absorptionsspectrum liefern, giebt die Columnne „Spectroskopischer Befund“ über das Ab- und Zunehmen einzelner Erden genügende Auskunft. Die Menge der Chromate und Oxyde wurde auf einer kleinen sog. Apothekerwaage bestimmt, die eine verhältnissmässig hohe Empfindlichkeit zeigte, denn bei allen ausgeführten Fractionen hatte ich immer nur den geringen Verlust von 3—5 Proc. Es sei nur kurz bemerkt, dass zur Ausführung einer Fraction doch mehrere Operationen erforderlich sind, wobei ein geringer Verlust unvermeidlich ist, so z. B. Fällen der Chromate, Abfiltriren und Trocknen derselben, Reduciren, zweimaliges Fällen mit Oxalsäure und zweimaliges Verglühen der Oxalate.

Tabelle XI.

Beim Eindampfen des Filtrats von Fraction IV entstand kein auffallender Niederschlag. Trotzdem bei den ersten drei Fractionen keine merkliche Trennung vor sich gegangen war, zeigte dennoch Fraction Va eine wesentliche Änderung im Spectrum, Neodym mit $\lambda 469,0$, $\lambda 475,0$, $\lambda 460,0$ und nur Andeutungen von $\lambda 481,2$ und $\lambda 444,0$. Die Lösung von Fraction VIb sah sogar gelblich aus und an die Stelle von Neodym trat jetzt Samarium mit seinen charakteristischen Banden. Aus der Abnahme des Spectrums, aus dem Hellerwerden der Oxalate und der gelblichen Farbe der Oxyde konnte man von Fraction Vb ab auf das Auftreten farbloser Erden schliessen, die als Yttererden identificirt wurden.

Tabelle XII.

Während das Ausgangsoxyd A von XII sich wesentlich von demjenigen von XI unterschied, spectrokopisch vergleichsweise zwischen Fract. 4 und 5 von XI stand, war es höchst auffallend, erst bei Fraction IVa ein Präparat zu erhalten, welches spectrokopisch eine fast gänzliche Übereinstimmung mit Fract. Va von XI zeigte. Fract. IVb ergab ein Oxyd, dessen Nitratlösung von dunkelrother Farbe war; das Spectrum hatte im Allgemeinen an Intensität nicht abgenommen. Hingegen war eine solche Abnahme bei Va wahrzunehmen, mithin stellten sich die farblosen Yttererden hier eine Fraction früher ein als bei XI. Samarium tritt bereits bei Va recht stark auf, während bei XI dasselbe erst Fract. VIb zeigte.

Tabelle XIII.

Das Ausgangsoxyd A von XIII enthielt bereits eine grössere Menge, etwa ein Drittel, Ytter-

erden, denn die Chromatkrystalle wiesen bereits Globuliten und prismatische Nadelchen auf, die bei Fraction XII nicht beobachtet wurden. Die etwa zu einem Drittel darin enthaltenen prismatischen Nadelchen traten nämlich ohne Beimischung anderer Krystalle in Fraction XIV auf und enthielten bestimmt eine Erde von geringem Atomgewicht. Durch Schlämmen konnte ich auch in diesem Falle die beiden Modificationen sehr leicht trennen, indem die dunkelbraunen Globuliten sich schnell zu Boden setzten, während die hellgelben prismatischen Nadelchen längere Zeit in der darüber stehenden Flüssigkeit suspendirt blieben. Ich untersuchte diese beiden Chromate und fand für die mechanisch möglichst gereinigten Globuliten und prismatischen Nadelchen fast dieselben Verhältnisse, wie auf S. 1286 bereits angegeben.

Während Fract. 5 von XI, 4a und 4b von XII Spectren mit sehr scharf hervortretender Bande λ 469,0 zeigten, war bei XIII eine weitere Trennung zu beobachten, nämlich die, dass auch die Banden λ 475,0, λ 469,0 und λ 433,0 im Abnehmen begriffen waren. Zu gleicher Zeit traten aber an ihre Stelle Banden eines anderen Elementes, des Erbiums auf. Aus dieser Erscheinung konnte geschlossen werden, dass fast sämtliche Yttererden zugegen waren, denn Erbium begleitet nie allein die Ceriterden. Erbium lässt sich mit Hilfe der Chromsäuremethode ausserordentlich leicht von den Elementen der Ceritgruppe trennen, was man schon daraus ersehen kann, dass bis zur zwölften Fraction diese Erde nicht auftrat, zumal Erbium in dem Monazitmaterial nur in ausserordentlich geringer Menge vorhanden war.

Tabelle XIV.

Das Ausgangsoxyd A zeigte nur ein schwaches Spectrum, in welchem auch wieder an die Stelle von Neodym Erbium getreten war. Die XV. Fraction lieferte ein gelbliches Oxyd, in welchem Erbium spectroscopisch kaum nachweisbar war. Im Wesentlichen zeigte es fast die gleiche Zusammensetzung wie die letzten Fractionen von XIV. Die braune charakteristische Farbe des Oxydes XIV, 1b rührte jedenfalls von Terbium her, denn die neuesten Arbeiten von Marc (l. c.) haben hierfür genügend Anhaltspunkte gegeben. Beim Fractioniren mit Chromsäure fällt dasselbe zwischen Samarium und Erbium resp. Ytterbium aus.

Tabelle der Lauge L I.

Das Ausgangsoxyd A stammte aus den drei ersten Chromsäurefractionen, die cerfrei gemacht und in Ammondoppelnitrate umgewandelt waren. Durch Umkrystallisieren der letzteren entstanden mehrere Laugen, von denen die beiden ersten sehr neodymreich waren, während die folgenden den grössten Theil Lanthan mit entsprechenden Praseodymanreicherungen enthielten. Die Oxyde der beiden ersten Laugen waren verhältnissmässig hell, dasjenige der Lauge III zeigte eine schwarzbraune Farbe. Von hier ab wurde die Farbe der Oxyde immer heller, so dass die zehnte

Krystallisation ein schwach lachsfarbiges Oxyd lieferte. Auch die Farbe der Lösungen zeigte die Fortschritte im Krystallisiren sehr gut, so waren z. B. die beiden ersten Laugen rosa gefärbt, die dritte mischfarbig, die sechste lauchgrün und die letzte gar nicht. Bei einem Vergleich der Spectren konnte ich mich von der Zu- und Abnahme der einzelnen gefärbten Erden noch besser überzeugen. Während Lauge I und II spectroscopisch wie auch sonst keinen merklichen Unterschied zeigten, verhielten sie sich bei dem weiteren Fractioniren mit Chromsäure wesentlich anders. Das Oxyd der ersten Fällung von L I war hellkaffeebraun und liess eine Zunahme des Praseodyms im Allgemeinen erkennen, während das Oxyd der entsprechenden Fraction von L II dunkler gefärbt war und auch ein anderes Spectrum aufwies. Nach verhältnissmässig wenigen Fractionen erhielt ich doch ein Neodympräparat (Vb) mit der Bande λ 469,0 und den noch unbekannten Streifen λ 475,0 und λ 460,0, wovon die beiden ersten Linien eine ziemliche Intensität zeigten. Bei Vb trat aber gleichzeitig eine Abnahme des Spectrums im Allgemeinen auf, was in dem Auftreten von Yttererden seine Erklärung findet. Samarium zeigte sich in den letzten Fractionen VIb und VII nur angedeutet, Erbium war gar nicht vorhanden und λ 433,0 eben noch sichtbar.

Tabelle der Lauge L II.

Das Oxyd der ersten Fraction war spectroscopisch wesentlich von Fract. I L I verschieden. Spectroscopisch konnte man die interessante Beobachtung machen, dass die mittlere blaue Praseodymbande λ 469,0 ganz verwaschen war und einen Raum gleichmässiger Absorption mit diffusen Kanten bildete. λ 481,2 trat scharf und deutlich hervor, λ 444,0 war breit und intensiv; λ 589,6 war ebenfalls recht deutlich sichtbar. Die nächstfolgenden Fractionen zeigten unwesentliche Fortschritte, aber in Fraction Vb erreichte die Trennung abermals ihren Höhepunkt. Hier zeigte sich das bekannte Neodymbild mit den Banden λ 469,0 und λ 475,0 mit einer Schärfe und Intensität, wie ich es bisher nicht angetroffen hatte. Die Yttererden, welche meistens zum Schluss des Fractionirens auftraten und durch ihre Gegenwart das Spectrum schwächten, hatten bei L II bedeutend abgenommen; Samarium konnte nicht nachgewiesen werden.

Tabelle der Lauge L III.

Das Oxyd dieser Lauge war schwarzbraun und zeigte schmutzigrüne Lösungen, enthielt recht viel Praseodym, wenig Neodym, der Hauptsache nach Lanthan, aber keine Andeutungen von λ 475,0, λ 460,0 und λ 433,0, welche Banden aber in L I und L II beobachtet wurden. Die weitere Zerlegung dieses Oxydes lieferte keine bemerkenswerthen Resultate. In den Schlussfractionen hatte sich selbstverständlich Neodym bedeutend angereichert. Yttererden waren in L III nur in Spuren vorhanden.

Samarium.

Zerlegung der Fraction XI.

Neodym mit λ 475,0 und λ 469,0.

Nummer der Fraction	Menge der Chromate	Menge der Oxyde	Procent zusammen	Farbe der Chromate	Farbe der Oxalate	Farbe der Oxyde	Mikroskopischer Befund	Spektroskopischer Befund
A	—	25,0	—	—	rosa	grau-bräunlich	—	Starkes Neodymspectrum; Praseodym gegen Fraction λ bedeutend abgenommen.
Ia	5,8	2,6	44,8	dunkelbraun	hellrosa	hellbraun	Prismatische Nadelchen mit gerader Auslöschung.	Neodymspectrum unwesentlich verändert: λ 481,2 und λ 444,0 etwas verstärkt; λ 475,0 u. λ 469,0 schwächer geworden.
Ib	3,5	1,3	37,1	dunkelbraun	hellrosa	etwas dunkler als Ia	Wie Ia.	Wie Ia, nur sind λ 481,2 und λ 444,0 etwas verstärkt. Lösung rosa.
IIa	10,0	4,5	45,0	braun	hellrosa	bedeutend heller als Ia	Wie Ia.	Spectrum im Allgemeinen unwesentlich verändert; nur λ 475,0 und λ 469,0 etwas stärker auftretend.
IIb	1,5	0,7	46,6	braun	rosa	etwas dunkler als IIa	Wie Ia.	λ 475,0 und λ 469,0 wieder abgenommen; ebenso λ 481,2 und λ 444,0.
IIIa	10,0	4,6	46,0	braun	rosa	fast wie Oxyd von A	Wie Ia.	Spectrum unmerklich verändert; λ 475,0 und λ 469,0 etwas abgenommen.
IIIb	—	0,2	—	dunkelbraun	rosa	wie Ib	Wie Ia.	λ 481,2 und λ 444,0 abnormals abgenommen.
IV a	12,0	4,7	39,16	braun	dunkelrosa	wie IIa	Kleine, schön doppelbrechende Globuliten.	λ 481,2 und λ 444,0 bedeutend abgenommen; λ 469,0 unscharf, aber dennoch deutlicher als beide blauen Praseodymbanden. Die Lösung ist roth und unterscheidet sich in der Farbe von den früheren Fractionen wesentlich. Die violetten Samariumbanden treten schwach auf.
IV b	—	—	—	—	—	—	—	Beim Eindampfen auf das ursprüngliche Volumen bildete sich kein merklicher Niederschlag.
Va	—	3,55	—	braun	rosenroth	blaugrau	Kleine, schön doppelbrechende Kryställchen mit prismatischen Nadelchen — letztere in Mehrzahl.	Neodymspectrum sehr stark; λ 481,2 fehlt, λ 444,0 Neodym andeutungsweise; λ 469,0 deutlich hervortretend und mit λ 475,0 sehr stark; λ 460 bedeutend angereichert, und ebenso Samarium; λ 433,0 deutlicher hervortretend als in A.
Vb	—	0,25	—	braun	hell roseuroth	gelblichgrau	Prismatische Nadelchen mit doppelbrechenden Kryställchen — letztere in Mehrzahl.	Spectrum im Verhältniss zu Va sehr schwach; λ 469,0 andeutungsweise; λ 475,0, λ 460 und Samarium sichtlich abgenommen.
VIa	—	0,05	—	dunkelbraun	hellrosa	gelblich	Theilweise amorph, theilweise Globuliten und Prismen.	Wegen der zu geringen Oxydmenge konnte keine Vergleichslösung angefertigt werden.
VIb	1,2	0,55	45,8	hellgelb	fast weiss	gelblich	Schön ausgebildete prismatische Nadelchen.	Lösung rein gelblich, Neodymspectrum nur andeutet im Grün und Gelb. Samarium tritt dafür recht stark auf.
VII	—	0,3	—	schmutzig farbig	weiss	gelblich	Amorph.	Lösung farblos, nur noch Andeutung von Samarium.
VIII	—	0,08	—	—	weiss	gelblich	Amorph.	Wegen der geringen Menge Oxyd kein Vergleich gezogen.

Neodym-Samarium.

Zerlegung der Fraction XII.

Neodym mit λ 469,0.

Nummer der Fraction	Menge der Chromate	Menge der Oxyde	Procentzusammensetzung	Farbe der Chromate	Farbe der Oxalate	Farbe der Oxyde	Mikroskopischer Befund	Spektroskopischer Befund
A	40,0	17,5	43,75	helloliv	dunkelrosa	schmutzig grau	Doppelbrechende Krystallaggregate.	Im Verhältniss zu A von Fraction XI: Praseodym im Allgemeinen bedeutend abgenommen; λ 481,2 nur angedeutet; λ 469,0 deutlich und scharf conturirt. λ 444,0 ganz verschwommen; λ 589,6 noch sichtbar, aber an Intensität abgenommen; λ 475,0 und λ 460,0 angereichert; Neodymspectrum recht stark. Das gesamte Spectrum liegt bei einem Vergleich zwischen Fraction 4 und 5 von Hauptfraction XI.
Ia	4,3	1,7	39,5	dunkelgelb	rosa	grau mit einem braunen Schein	Ausserordentlich fein globulitische, doppelbrechende Krystallaggregate.	Fast dasselbe Spectrum wie Fraction XI, 4a, nur ist λ 589,6 stärker. Im Verhältniss zu A von XI ist λ 481,2 verstärkt, ebenso λ 589,6; λ 475,0 und λ 460,0 etwas an Intensität zurückgegangen. λ 469,0 tritt jedoch scharf conturirt hervor.
Ib	2,8	1,15	41,07	wie Ia	rosenroth	grau	Krusten aus obigen Aggregaten bestehend, daneben braunroth gefärbte Nadeln.	Im Verhältniss zu Ia hat eine wesentliche Verstärkung von λ 481,2 und λ 444,0 stattgefunden, sonst keine merkliche Veränderung.
IIa	7,2	3,25	45,13	dunkelgelb, seidenglänzend	rosenroth	graubräunlich, wie Fract. XI, 4	Schön ausgebild. prismat. Nadeln in Mehrzahl mit gering. Menge braun aussehender Krystallaggregate.	Eine Abnahme der Praseodymbanden λ 481,2 und λ 444,0, ebenso von λ 589,6 zu constatiren. λ 481,2 ist jedoch noch stärker als in A von Fraction XII, ebenso λ 444,0.
IIb	1,8	0,7	38,88	hellbraun	rosenroth	fast grau	Krystallkrusten aus den bekannten Aggregaten bestehend; keine Nadeln.	λ 481,2 und λ 444,0 abermals abgenommen, jedoch noch etwas stärker als A von Fraction XII. Die Lösungen von II zeigen bereits eine reinere Farbe.
IIIa	6,0	2,6	43,33	hellbraun	rosenroth	graubräunlich, wie Fract. XI, 2a	Kurze Nadelchen mit kleinen, eiförmigen, traubenartig vereinigten Kryställchen.	Spectrum wie Fraction XII A, also Praseodymbanden λ 481,2 und λ 444,0 noch mehr zurückgegangen als bei II b. Farbe der Lösung noch reiner.
IIIb	2,7	0,95	35,18	hellbraun	rosenroth	grau, wie Fract. XI, 5a	Kleine gelbe Aggregate.	Spectrum wenig verändert, nur λ 475,0 und λ 460,0 etwas angereichert. Farbe der Lösung wie III a.
IVa	5,3	2,25	42,45	gelbbraun	rosenroth	gelblichbraun	Wie III b.	Praseodymbanden λ 481,2 und λ 444,0 gänzlich verschwunden, sonst Spectrum wie III b. Das ganze Spectrum gleicht demjenigen von XI, 5a, nur ist in XII, 4a λ 475 und λ 460 etwas schwächer an Intensität. λ 469,0 tritt scharf conturirt hervor.
IVb	2,8	1,2	42,85	gelbbraun	rosenroth	gelblichbraun	Wie III b, nur mit einigen Nadelchen.	λ 469,0 abgenommen, ebenso λ 589,6; λ 475,0 und λ 460,0 verschwommen. Neodymspectrum recht stark. Farbe der Lösung rein rosa.
Va	4,2	1,8	42,85	hellgelb	rein hellrosa	gelbbraunlich	Kleine prismatische, gerade auslöschende Nadelchen.	Neodymspectrum bedeutend zurückgegangen: λ 469,0 kaum noch sichtbar; λ 475,0 verschwunden; λ 427,0 nur noch schwach sichtbar, hingegen λ 463,4 mit weiteren violetten Samariumbanden stark auftretend. Lösung nur noch hellrosa.
Vb	1,0	0,36	36,0	canariengelb und seidenglänzend	fast weiss	bräunlich	Wie Va.	Lösung rein gelblich. Neodymspectrum im Gelb und Grün nur angedeutet. Samariumspectrum tritt mit allen Banden recht stark auf.
VI	0,7	0,25	35,71	schmutzig braun	weiss	gelblichgrau	Kleine Aggregate.	Nur noch Andeutungen eines Samariumspectrum. Lösung farblos.
VII	—	0,1	—	—	weiss	gelblich	Amorph.	Wie VI.

Neodym mit λ 589,6.

Zerlegung der Fraction XIII.

Terbium-Erbium.

Nummer der Fraction	Menge der Chromate	Menge der Oxyde	Procentzusammensetzung	Farbe der Chromate	Farbe der Oxalate	Farbe der Oxyde	Mikroskopischer Befund	Spectroskopischer Befund
A	36,0	15,0	41,66	dunkelgelbbraun	hellrosa	hellbraun	Globuliten und Prismen mit gerader Auslöschung.	Spectrum im Allgemeinen wie Fraction XII A, nur um ein Drittel an Intensität abgeschwächt, was auf eine farblose Erde hindeutet. Lösung rein rosa, jedoch nicht so intensiv wie XII A. Spectrum ganz unwesentlich vom vorigen verändert.
Ia	1,0	0,45	45,0	rothbraun	rosa	blaugrau	Prismatische Nadelchen mit feinen doppelbrechenden Krystallaggregaten gemischt.	
Ib	4,0	1,7	42,5	gelbbraun	rosa	grau	Grosse gelbe prismatische Nadeln.	Neodymbanden sichtlich verstärkt, hingegen Praseodymbanden abgenommen; λ 475,0 und λ 460,0 wie in A.
IIa	4,8	2,08	43,16	gelbbraun	dunkelrosa	grau	Schön regelmässig ausgebildete prismatische Nadeln mit vereinzelten braunen kugelförmigen und traubenartig vereinigten Krystallaggregaten	λ 481,2 und λ 444,0 nur noch angedeutet; λ 589,6 abgenommen. aber dennoch deutlich sichtbar; λ 469,0 etwas verschwommen und nicht so stark wie in Fraction XII. 4a: Neodymspectrum, λ 475,0 und λ 460,0 wie in Ib. Lösung rein rosa.
IIb	2,8	1,15	41,07	gelbbraun	rosa	hellgrau	Zum grössten Theil Krusten aus gelbbraunen kleinen Aggregaten m. grösseren prismat. Nadeln gemischt.	Neodymspectrum an Intensität gleichgeblieben, alle übrigen fremden Banden nur noch angedeutet. Farbe der Lösung rein rosa.
IIIa	2,6	1,1	42,3	gelbbraun	rosa	gelbbraun, bereits die Farbe von Terbiumoxyd zeigend	Braune runde Krystallaggregate, die in Fract. XIII, 2a und XII, 2a als traubenartig vereinigte Aggregate auftraten, hier jedoch ohne Nadelchen.	Neodymspectrum bedeutend abgenommen: nur noch λ 469,0 angedeutet, hingegen λ 589,6 recht scharf hervortretend; λ 475,0 und λ 460,0 treten wieder auf; λ 427,0 noch schwach sichtbar. Lösung rosa.
IIIb	3,5	1,45	41,42	goldgelb	fleischfarbig	hellgrau m. c. gelbl. Schein	Krusten aus kleinen doppelbrechenden Kryställchen bestehend.	Spectrum wie IIIa, nur λ 469,0 ganz verschwunden, λ 460,0 mit vielen schwach angedeuteten Samariumbanden aufrtend.
IVa	4,3	1,9	44,18	canariengelb wie Fraction XIV A	fast weiss, Andeutung von Rosa	etwas heller als IIIa	Kleine Nadelchen mit gerader Auslöschung, die öfter zu Büscheln vereinigt sind; sie sind vollständig identisch mit denjenigen von Fract. XIV A, auch ebenso voluminös.	Nur noch gelbe und grüne Neodymbanden schwach auftretend. Im Grün jedoch die ersten Andeutungen von Erbium. λ 475,0 und 460,0 angedeutet. Lösung gelblich.
IVb	3,5	1,5	42,80	hellgelb	weiss	wie IIIa	Grosse hellgelbe schön ausgebildete Nadelchen mit gerader Auslöschung.	Neodymbanden im Grün u. Gelb noch sichtbar; λ 475,0 u. λ 460,0 angedeutet. Erbium deutlicher werdend, sogar die breite violette Bande zum ersten Mal auftretend. Lösung gelblich.
Va	4,0	1,7	42,5	hellgelb	weiss	heller als IVb	Amorph erscheinend.	Nur noch gelbe Neodymbanden sichtbar; λ 475,0 und λ 460,0 angedeutet. Erbiumppectrum an Intensität zugenommen. Lösung erbiumröthlich.
Vb	2,4	1,05	43,75	hellgelb	weiss	heller als Va	Kleine prismat. Nadelchen mit schön ausgebild. grösseren vereinigt.	Reines Erbiumppectrum ohne jede fremde Bande. } Erbium schön erbiumrot.
VI	0,7	0,3	42,8	hellgelb	weiss	heller als Vb	Amorph.	Ebenso wie Vb, nur ist dabei das Spectrum im Allgemeinen abgeschwächt, daher auch die Lösung ganz hellrosa.
VII	—	0,2	—	—	weiss	gelblich	Amorph.	Erbiumspectrum schwach angedeutet — Lösung farblos.

Neodym mit λ 589.6.

Zerlegung der Fraction XIV.

Terbium - Yttererden.

Nummer der Fraction	Menge der Chromate	Menge der Oxyde	Procentzusammensetzung	Farbe der Chromate	Farbe der Oxalate	Farbe der Oxyde	Mikroskopischer Befund	Spektroskopischer Befund
A	—	15,0	—	gelb l.	hellrosa	hellbraun, die Farbe von Terbiumoxyd zeigend	Kleine Nadelchen mit gerader Auflösung, die öfter zu Büscheln vereinigt sind.	Neodymbanden nur im Grün und Gelb. Erbiumbanden: λ 656,5 und 643,0, ferner im Roth, Grün und Violett, jedoch fehlt die Bande λ 660,0. Gelbe Praseodymbande 589,6 recht deutlich; λ 475,0 u. 460,0 angedeutet. Lösung schwach hellrosa.
I a	—	0,05	—	braun	hellrosa	grau	Amorph.	Wegen der zu geringen Oxydmenge konnte keine Vergleichslösung angefertigt werden.
I b	4,2	1,75	41,66	ein gelbes in geringerer Menge, u. ein braunes Chromat in Blättchen in grösserer Menge	hellrosa	rein braune Farbe von Terbiumoxyd	Lange gelbe, schön ausgebildete Nadeln mit kleinen doppelbrechenden Aggregaten.	Neodym ganz bedeutend zugenommen. Während λ 427,0 in A garnicht sichtbar war, tritt diese Bande hier sehr scharf und intensiv auf, ebenso die rothen Neodymbanden. Erbium ist vollständig verschwunden, dafür treten die Praseodymbanden wieder auf und zwar λ 481,2 und λ 444,0 verschommen; λ 469,0 stärker sichtbar. Das Eigenthümlichste aber: λ 589,6 recht scharf und dunkel, λ 460,0 und λ 475,0 ebenfalls sehr deutlich und scharf.
II a	—	0,3	—	dunkelbraun	hellrosa	ganz hellbraun	Sehr kleine doppelbrechende Aggregare zu runden Gebilden vereinigt. Nadelchen sind nicht vorhanden.	Spektrum im Allgemeinen bedeutend abgenommen, nur im Grün und Gelb Neodymbanden, λ 475,0, λ 469,0 und λ 460,0 schwach sichtbar, Spektrum jedoch noch etwas stärker als in A. Lösung schwach hellrosa, während dieselbe von I b rein rosa war.
II b	—	0,75	—	dunkelbraun	schwach hellrosa	noch heller als II a	Wie II a.	Fast das gleiche Spektrum wie II a. nur λ 475,0, λ 469,0 und λ 460,0 etwas verstärkt. Im Grün und Roth Erbium angedeutet; λ 589,6 noch sichtbar. Lösung schwach hellrosa.
III a	5,3	2,3	43,39	gelb	fast weiss	wie II a	Wie II a.	Erbiumspektrum im Grün und Roth, λ 556,5 und λ 643,0 deutlicher geworden; violette Erbiumbande fehlt noch. λ 475,0, λ 469,0 und λ 460,0 angedeutet; Neodym nur im Gelb noch schwach sichtbar. Lösung sehr schwach hellrosa.
III b	4,25	1,72	40,47	gelb	fast weiss	heller als III a	Zum grössten Theil amorph, sonst kleine, schwach doppelbrechende Aggregate.	Erbiumspektrum etwas deutlicher; Neodym im Gelb andeutungsweise. λ 475,0 und λ 460,0 kaum sichtbar. Im Roth Erbiumbanden. λ 656,5 und λ 643,0 deutlich hervortretend, hingegen λ 666,0 fehlt. Lösung fast farblos.
IV a	—	2,0	—	hellgelb	weiss	heller als III b	Wie II a.	Erbiumspektrum allein und etwas stärker auftretend. Neodym im Grün minimal angedeutet. Lösung fast farblos.
IV b	2,4	0,95	39,58	hellgelb	weiss	dunkler als IV a	Prismatische Nadelchen manchmal zu Büscheln vereinigt.	Erbiumspektrum in gleicher Intensität wie IV a, jedoch ohne Andeutung einer fremden Bande. Lösung fast farblos.
V a	5,3	2,1	39,62	hellgelb	weiss	heller als IV a	Wie II a.	Erbiumspektrum sichtlich verstärkt; λ 656,5 und λ 643,0 von gleichen Intensitäten recht scharf sichtbar. λ 666,0 fehlt gänzlich. Lösung fast farblos.
V b	1,5	0,5	33,33	hellgelb	weiss	gelblich	Sehr feine Nadeln u. dicke Tafeln mit diagonalen Auslöschung.	Gleiches Erbiumspektrum wie V a. Lösung etwas gelblich.
VI a	0,9	0,35	38,88	hellgelb	weiss	heller als V b	Sehr feine Nadelchen.	Spektrum i. Allgem. etwas abgenommen. Lösung gelblich.
VI b	—	0,35	—	hellgelb	weiss	heller als VI a	Wie VI a.	Spektrum fast wie VI a. Lösung gelblich.
VII	—	0,1	—	hellgelb	weiss	fast weiss	Amorph.	Minimales Spektrum. Lösung farblos.
VIII	—	0,1	—	—	weiss	weiss	Amorph.	Wie VII. Lösung farblos.

Neodym mit λ 469,0.

Zerlegung der Lauge I.L.

Neodym mit λ 469,0.

Nummer der Fraction	Menge der Chromate	Menge der Oxyde	Procentzusammensetzung	Farbe der Chromate	Farbe der Oxalate	Farbe der Oxyde	Mikroskopischer Befund	Spectroskopischer Befund
A	—	57,0	—	—	rosa	grau Braun, etwas dunkler als L II	—	25-proc. Nitratlösung rosa; Spectrum: Neodym sehr stark. Praseodym λ 481,2 und λ 469,0 scharf und schmal, λ 440,0 breit. λ 433,0 deutlich auftretend; λ 475,0 und λ 460,0 verschwommen, aber sehr deutlich. λ 589,6 durch das starke Neodymspectrum verdeckt.
Ia	18,0	6,4	49,23	dunkeloliv	rosa	hell kaffeebraun, wie L II, 3a	Prismatische Nadelchen ohne Krystallaggregate, jedoch von verschiedener Grösse.	Neodymspectrum etwas abgenommen, dagegen Praseodym verstärkt. λ 481,2 scharf conturirt, λ 444,0 breiter geworden; λ 469,0 verschwommen, aber deutlich verstärkt. λ 475,0 scharf, λ 460,0 verschwommen, aber beide verstärkt. Lösg. mischfarbig.
Ib	6,7	2,9	43,28	gelblich-braun	rosa	hellbraun, heller wie a	Ausserordentlich feine doppelbrechende Krystallaggregate.	Fast das gleiche Spectrum wie Ia, nur tritt λ 589,6 etwas deutlicher hervor. Farbe der Lösung schmutzig rosa.
IIa	28,3	11,6	49,78	gelbbraun	rosa	hell kaffeebr., heller als Ia.	Kleine gerade auslöschende Nadelchen zu Büscheln vereinigt.	Spectrum unwesentlich verändert; jedoch Farbe der Lösung reiner geworden.
IIb	4,2	1,7	40,47	hellbraun	rosa	kaffeebraun, wie Ia	Kleine doppelbrechende Krystallaggregate — keine Nadelchen.	Neodymspectrum an Intensität zugenommen, ebenso λ 475,0. λ 589,6 wird wieder durch das zunehmende Neodymspectrum etwas verdeckt, jedoch noch deutlich sichtbar.
IIa	22,2	9,8	44,18	braun	dunkelrosa	hell kaffeebraun, wie IIa	Prismatische Nadelchen und gerundete doppelbrechende Krystallchen.	Spectrum im Allgemeinen wie IIb, jedoch tritt λ 469,0 deutlicher hervor und wird schärfer. Lösung in der Farbe reiner als diejenige von IIb.
IIIb	5,0	2,0	40,0	hellbraun	dunkelrosa	kaffeebraun, wie Ia	Kleine doppelbrechende Krystallchen zu unregelmässigen Aggregaten vereinigt.	Spectrum fast wie IIIa, nur tritt λ 469,0 noch deutlicher und schärfer hervor und getrennt von λ 460,0. λ 589,6 verschwommen.
IVa	22,0	8,8	40,0	dunkelbraun	dunkelrosa	wie IIa	Wie IIIb, nur mit wenigen prismatischen Nadelchen gemischt.	Spectrum unwesentlich verändert; λ 469,0 scharf conturirt; λ 481,2 und λ 444,0 abgeschwächt. Farbe der Lösung etwas reiner geworden.
IVb	1,5	0,62	41,33	braun	rosa	dunkler als IVa	Wie IIIb ohne jede Nadel.	Neodymspectrum dasselbe geblieben. λ 481,2 und λ 444,0 bedeutend abgenommen; λ 469,0 scharf conturirt; λ 433,0 unwesentlich abgenommen.
Va	—	8,4	—	hellbraun	hellrosa	schmutzig-bräunlich	Wie IVb.	Neodymspectrum an Intensität unwesentlich zugenommen; λ 481,2 und λ 444,0 abermals bedeutend abgenommen; λ 469,0 hingegen scharf conturirt u. angereichert; λ 475,0 bedeut. verstärkt, λ 460,0 etw. zugenommen an Intensität. Lösg. schön rosa.
Vb	—	0,95	—	hellbraun	hellrosa	grau Braun	Wie IVb.	Spectrum im Allgemeinen sichtlich abgenommen; λ 469,0 stark und scharf conturirt hervortretend; λ 481,2 und λ 444,0 fehlen gänzlich. λ 475,0 und λ 460,0 ebenso wie in Va.
VIa	4,5	1,8	40,0	hellbraun	ganz hellrosa	gelb	Kleinere Nadelchen in geringerer Zahl als doppelbrechende Aggregate.	Spectrum bedeutend abgenommen, jedoch λ 475,0 u. λ 460,0 wie in Vb, λ 469,0 dünn aber sehr scharf hervortretend. λ 481,2 u. λ 444,0 fehlen gänzl. Lösg. hellrosa.
VIb	1,45	0,6	41,37	hellbraun	fast weiss	gelb	Nadelchen, Aggregate u. amorph.	Nur noch gelbe und grüne Neodymbanden, ebenso intensiv wie in Vb, λ 475,0 und λ 460,0. Im Violett tritt eine Samariumbande auf. Lösung gelblich.
VII	—	0,3	—	dunkelbraun	weiss	gelblich	Amorph.	Gelbe und grüne Neodymbanden nur noch angedeutet, ebenso λ 475,0 und Samarium. Lösung gelblich.
VIII	—	0,15	—	—	weiss	gelblich	Amorph.	Nur noch gelbe Neodymbanden schwer sichtb. Lösg. gelbl.

Neodym mit λ 589,6, λ 481,2 und λ 444,0.

Zerlegung der Lauge L.II.

Neodym mit λ 469,0 und λ 475,0.

Nummer	Menge der Fraktion	Menge Chromate	Menge der Oxyde	Procent- zusammensetzung	Farbe der Chromate	Farbe der Oxalate	Farbe der Oxyde	Mikroskopischer Befund	Spektroskopischer Befund
A	—	—	75,0	—	—	hellrosa	graubraun	—	Spectrum unmerklich verschieden von L.I; λ 469,0 und λ 480,0 etwas schwächer, ebenso λ 433,0. Die Farben der Lösungen auch unmerklich verschieden. <i>Lösung bräunlich, mehr mischfarbig als Ia von L.I. Neodymspectrum etwas abgenommen; λ 589,6 verbreitert; λ 481,2 bedeutend stärker und scharf, λ 444,0 bedeutend breiter und λ 469,0 kaum sichtbar. Letztere Bande bildet einen Raum gleichmässiger schwacher Absorption zwischen λ 481,2 und λ 444,0. λ 475,0, λ 460,0 und λ 433,0 sehr abgenommen.</i>
Ia	27,5	—	13,0	47,27	helloliv	schmutzig hellrosa	chokoladenbraun	Aggregate mit dunkelbraun gefärbten Nadelchen, die gerade Auslöschung zeigten und oben rechtwinklig abgeschnitten waren (rhombisch).	
Ib	6,9	—	3,1	44,92	braun	wie Ia	kaffeebraun, dunkler als Ia	Nadelchen von verschiedener Grösse und olivgrüner Farbe mit feinen Aggregaten untermischt.	Neodymspectrum nochmals etwas abgenommen, dagegen Praseodym verstärkt; λ 469,0 wird wieder etwas sichtbar, jedoch mit λ 460,0 verschwommen. λ 589,6 deutlich sichtbar; λ 475,0 etwas verstärkt.
IIa	32,3	—	14,7	45,51	braun	wie Ia	hellbraun	Prismatische Nadelchen mit gerader Auslöschung u. von verschiedener Grösse — ohne feine Aggregate.	Neodymspectrum wieder zugenommen: λ 589,6 sehr deutlich; λ 469,0 u. λ 460,0 ganz verschwommen, so dass kein Maximum sichtbar ist; λ 433,0 deutlicher hervortretend. Lösung bräunlich.
IIb	4,5	—	1,75	38,88	dunkelbraun	gelblich rosa	dunkler als IIa	Dunkelbraune Krystallkrusten aus kleinen doppelbrechenden Aggregaten bestehend.	Spectrum fast gleich geblieben; λ 589,6, λ 475,0, λ 469,0, λ 460,0 und λ 433,0 etwas abgenommen. λ 469,0 und λ 460,0 jedoch noch ganz verschwommen. Lösung bräunlich.
IIIa	31,7	—	13,0	41,00	dunkelbraun	wie IIb	hell-kaffeebraun	Kleine stark lichtbrech. Kryställchen m. wenig Nadeln untermischt.	Spectrum im Allgem. dasselbe. Neodym nur unbedeutend zugenommen. Die Farbe d. Lösung erinnert schon etwas an rosa.
IIIb	—	—	1,8	—	dunkelbraun	wie IIb	dunkler als IIIa	Kleine stark lichtbrechende Kryställchen, ohne Nadeln.	Neodym etwas zugenommen. λ 589,6 sehr deutlich, im Verhältnis zu L.I, 3 b sehr stark, ebenso Praseodym. Lösung mit einem Rosaschein.
IVa	30,2	—	10,5	34,76	dunkelbraun	noch mischfarbig, jedoch mehr hellrosa	hellbraun	Wie III b.	Neodymspectrum etwas stärker; λ 469,0 und λ 460,0 noch immer verschwommen; λ 475,0 und λ 433,0 gleich stark wie in III b; λ 481,2 und λ 444,0 etwas abgenommen; λ 589,6 sehr deutlich sichtbar. Lösung mehr rosa als III b.
IVb	1,9	—	0,6	31,57	braun	wie IVa	braun	Wie III b.	λ 589,6 gänzlich verschwunden; λ 481,2, λ 475,0 u. λ 444,0 abgenommen; λ 469,0 tritt wieder deutlich hervor; λ 460,0 verschwommen; λ 433,0 etwas abgenommen. Lös. schmutzig rosa.
Va	30,0	—	11,9	39,66	braun	rosenroth	grau-bräunlich	Zum grössten Theil kleine doppelbrechende Aggregate — wenig amorph.	Praseodym im Allgemeinen zugenommen; λ 589,6 wieder deutlich sichtbar; λ 469,0 und λ 460,0 wieder mit einander verschwommen; λ 475,0 und λ 433,0 etwas stärker. Neodym unbedeutend abgenommen.
Vb	2,0	—	0,8	40,0	braun	rosenroth	mehr grau	Kleine, stark doppelbrechende Krystallaggregate.	Neodymspectrum das gleiche; λ 475,0 ungemein scharf und intensiv; an gleicher Schärfe und Intensität λ 469,0; λ 481,2 und λ 444,0 kaum sichtbar; λ 460,0 und λ 433,0 gleich geblieben. Lösung schön rosa.
VIa	—	—	1,4	—	braun	rosenroth	grau	Wie Vb.	Spectrum fast das gleiche, nur fehlen jetzt λ 481,2 und λ 444,0 und λ 433 gänzlich; λ 460,0 etwas stärker geworden. Lösung schön rosa.
VIb	0,55	—	0,2	36,36	dunkelbraun	hellrosa	gelbbraun	Zum grössten Theil amorph.	Spectrum abgeschwächt. Lösung hellrosa.
VII	—	—	0,25	—	dunkelbraun	weiss	gelb-bräunlich	Amorph.	Neodymspectrum nur im Grün und Gelb noch ange deutet. Lösung ganz hellrosa.
VIII	—	—	0,05	—	—	weiss	eallich	Amorph.	Wegen der geringen Oxidmenge kein Vergleich möglich.

Zerlegung der Lauge L III.

Nummer der Fraction	Menge der Chromate	Menge der Oxide	Procentzusammensetzung	Farbe der Chromate	Farbe der Oxalate	Farbe der Oxide	Mikroskopischer Befund	Spectroskopischer Befund
A	—	70,0	—	—	schmutzig rosa, mehr grünlich	dunkel-kaffeebraun	—	Farbe der Lösung schmutzig grün. Spectrum im Verhältniss zu L I und L II: Neodym bedeutend geringer; λ 433,0 fehlt; Praseodym bedeutend angereichert; λ 469,0 mit λ 460,0 ganz verschwommen; λ 475,0 nur angedeutet.
Ia	26,5	10,9	41,13	olivbraun, heller als diejenigen von Fraction I der Lauge L u. 2	grünlich	schwarzbraun	Enorm kleine, schwach doppelbrechende Krystallaggregate, die zu unregelmässigen dicken Aggregaten vereinigt sind, so dass es einen amorphen Anschein hat.	Neodymspectrum abgenommen und Praseodymspectrum zugenommen, ebenso λ 589,6, welche Bande mit der angrenzenden Neodymbande zusammenfliesst; λ 469,0 verschwommen; λ 475,0 fehlt.
Ib	0,8	0,33	41,25	hellbraun	grünlich	heller als Ia	Kleine, schön doppelbrechende, mehr isolirte Krystallaggregate.	Spectrum gegen das vorige wenig verändert, nur λ 589,6 etwas abgenommen; λ 469,0 etwas weniger verschwommen; λ 475,0 angedeutet. Lösung gelblich grün.
IIa	20,7	8,6	41,54	hellbraun	grünlich	dunkel-kaffeebraun	Krusten aus den bekannten Aggregaten bestehend mit wenigen kurzen Nadelchen.	Spectrum fast das gleiche wie Ib, nur 589,6 noch etwas verringert.
IIb	3,5	1,35	38,57	hellbraun	schmutzig hellrosa	etwas dunkler als IIa	Wie IIa, jedoch ohne Nadelchen.	Spectrum unwesentlich verändert. λ 469,0 tritt etwas deutlicher hervor, wodurch λ 460,0 angedeutet erscheint.
IIIa	25,25	10,7	42,36	hellbraun	wie IIb	schwarzbraun fast wie Ia	Wie IIb.	Spectroskopisch keine Änderung wahrzunehmen. Lösung schmutzig grün.
IIIb	3,35	1,29	38,50	braun	wie IIb	hell-kaffeebraun	Zu Krusten vereinigte, doppelbrechende Aggregate.	Neodym zugenommen, Praseodym hingegen abgenommen. λ 475,0 deutlicher sichtbar. Lösung schmutzig grün.
IVa	30,0	12,04	40,1	hellbraun	mischfarbig	braun	Aggregate, aber isolirt.	λ 481,2 recht scharf conturirt; λ 444,0 recht breit; λ 469,0 wieder verschwommen. Im Wesentlichen dasselbe Spectrum wie IIIb, nur λ 589,6 deutlicher hervortretend.
IVb	0,2	0,07	35,0	braun	wie IVa	braun	Mehr amorph.	Der geringen Oxydmengo wegen konnte keine Vergleichslösung angefertigt werden.
Va	29,30	10,6	36,1	braun	wie IVa	hellbraun	Die bekannten gelben, doppelbrechenden Aggregate.	λ 481,2 und λ 444,0 etwas abgenommen; λ 469,0 deutlicher hervortretend, sonst wie IVb. Farbe der Lösung hat einen Schein ins Rosa.
Vb	0,7	0,25	35,7	braun	wie IVa	braun	Dieselben Aggregate, aber mehr zu Krusten vereinigt.	Spectrum unwesentlich verändert; λ 469,0 mehr hervortretend.
VIa	26,5	10,65	40,1	braun	mehr rosa	mehr grau	Wie Va.	Neodym bedeutend zugenommen, Praseodym in demselben Verhältniss abgenommen; λ 469,0 noch verschwommen; λ 475,0 stärker; λ 433,0 kaum sichtbar. Lösung rötlich.
VIb	0,25	0,09	36,0	dunkelbraun	wie VIa	bräunlich	Wie Va.	Wegen der geringen Oxydmenge kein Vergleich möglich. Aus demselben Grunde wie VIb.
VIIa	—	0,06	—	—	—	gelblich	Amorph.	Spectrum bedeutend abgenommen. Lösung schwach rosa.
VIIb	—	0,2	—	—	fast weiss	aschgelb	Krusten aus den bekannten Aggregaten bestehend.	

Zusammenstellung der Resultate, welche beim Zerlegen der einzelnen sog. Hauptfractionen und Laugen erhalten wurden.

Fast in jedem Falle hatte ich mit der fünften Fraction ein Neodympräparat mit λ 469,0 und Anreicherung der unbekannten Banden λ 475,0 und λ 460,0 erhalten. Die Laugen der ersten Krystallisationen der Ammonodoppelnitrate eignen sich zur Darstellung von Neodym und den unbekannten Erden ganz besonders, wie wir dieses bei L II, 5b gesehen haben.

Es war auffallend, dass beim Fractioniren anderer Materialien, die nicht vorher durch die Chromsäuremethode gewonnen waren, die Trennung lange nicht so schnell vor sich ging. Die XIII. Fraction von den rohen Monazitoxiden lieferte erst ein Präparat, welches das bekannte spectroscopische Bild mit λ 475,0, λ 469,0 und λ 460,0 zeigte, dieses aber verschwommen und nicht klar. Auch hier traten bereits Yttererden auf und schwächten das Spectrum. Bei den weiteren Zerlegungen dieser Hauptfractionen wiederholte sich natürlich dieses Bild, und es darf uns nicht wundern, wenn wir selbst noch in den Laugen L I und L II, die von den drei ersten Chromsäurefractionen stammten, Yttererden antreffen, denn diese Methode soll auch keine quantitative sein.

Ein Versuch mit reinem Didymoxyd bestätigte die Richtigkeit meiner Annahme, dass ein Material, welches einmal mit Chromsäure behandelt ist, bei einer weiteren Zerlegung bedeutend schneller fractionirt.

Das Spectrum der ersten Fractionen wird meistens durch die Gegenwart von Lanthan geschwächt, denn dasselbe fällt bei dieser Methode gleich nach Cer aus. Bei der XI. Fraction können nur Spuren von Lanthan zugegen gewesen sein, weil die erste Fällung spectroscopisch keine merkliche Abnahme von Neodym zeigte. Schon die IX. und X. Hauptfraction war fast lanthanfrei.

Die fremden Banden liessen sich bis zur Andeutung entfernen, so dass man Neodympräparate erhielt, die meistens ein Spectrum zeigten, welches den Schottländer'schen Aufzeichnungen entspricht. Durch Combination mit anderen Trennungsmethoden ist es L. Weiss²²⁾ im Privatlaboratorium des Herrn Prof. Muthmann nun endlich gelungen, aus diesen Materialien reines Neodym darzustellen. Sowie Neodym in den letzten Fractionen abnahm, traten sogleich Samariumbanden (Tab. XII, 5b) auf, ausserdem liess die charakteristische Braunfärbung der Oxyde auf

die Gegenwart von Terbium schliessen. Marc²³⁾ hat vor kurzer Zeit eine Arbeit über Terbiomerde veröffentlicht und Trennungen ebenfalls mittels Chromsäure ausgeführt. Hiernach besitzt das reine Terbium eine Farbe, die im Tone dem Eisenoxyd entspricht, doch vermuthlich noch intensiver ist. In stark gefärbten Oxyden soll dasselbe nur in äusserst geringer Menge, $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ Proc. enthalten sein.

Bei der neuen Trennungsmethode scheiden sich die seltenen Erden in folgender Reihe ab:

I. Ceriterden: a) Cer, b) Lanthan, c) Praseodym, d) Neodym, e) Samarium. II. Ytteriterden: f) Terbium, g) Ytterbium, h) Erbium, i) Yttrium, k) Gadolinium.

Aus dem hohen spec. Gewicht der Oxyde von Fraction XIII, 3 und 4 konnte ich mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die Gegenwart von Ytterbium schliessen, zumal das Spectrum von Erbium nur angedeutet war. Gadolinium reicherte sich immer in den Endlaugen an, so dass die letzten Fällungen mit Kalilauge den grössten Theil derselben enthielten (vergl. S. 1286).

Bei Parallelversuchen mit erbiumreichen Materialien aus Yttrantalit und Monazit konnte ich die Beobachtung machen, dass das Erbiomspectrum im rothen Theil eine Änderung erfährt, sobald man mit Chromsäure fractionirt. Während in Erbiumpräparaten, die nach den üblichen Methoden dargestellt waren (ein Präparat von Nilson stand mir ebenfalls zur Verfügung), die Banden λ 656,5, λ 666,0 und λ 642,0 sich unter anderen als eine bestimmte Gruppe auszeichnen, in welcher die mittlere der drei Banden nach meinen Messungen von λ 655,0 bis λ 658 ging, also ein Maximum von λ 656,5 zeigte, und λ 642,0 und λ 666,0 zu beiden Seiten der breiten Bande als dünne Streifen auftraten, war das Bild im oben angeführten Falle ein wesentlich anderes. Zwei gleich dünne Linien, scharf conturirt, nahmen jene Stelle des rothen Spectrumtheiles ein und ihre Wellenlängen betrugen λ 643,0 und λ 656,5. Mithin fehlte λ 666,0, so dass diese Erscheinung vielleicht Einblick in die Natur des Erbioms gestattet.

λ 475,0 und λ 469,0 traten immer zu gleicher Zeit auf, so dass man annehmen könnte, diese beiden Banden gehören einem Elemente an. Da aber verschiedene Präparate einmal eine wesentliche Abnahme von λ 475,0 (Tab. XII, 4a und XIII, 2a), das andere Mal eine solche von λ 469,0 (Tab. XI, 5a) zeigten, dürften hierfür zwei Erden in Betracht kommen. Ebenso werden die Banden λ 460,0 und λ 433,0 je einem Elemente angehören, denn sie traten einzeln auf. λ 427,0

²²⁾ und ²³⁾ l. c.

ist bestimmt eine Neodymbande und nicht mit λ 475,0 dem Dysprosium von Lecoq de Boisbaudran eigen, da in einzelnen Fractionen λ 427,0 mit einem starken Neodymspectrum auftrat, in welchem λ 475,0 nur angedeutet war.

Wie aus I, II und III hervorgeht, reichern sich beim Umkrystallisiren der Ammondoppelnitrate in den Laugen sehr schnell Neodym, Samarium und Yttererden an, zugleich aber auch Erden mit λ 475,0, λ 460,0 und λ 433,0. Das Element, zu welchem λ 469,0 gehört, bildet auch leichter lösliche Ammondoppelnitrate.

Das Verhalten des Cers.

Beim Auflösen roher Ceritoxyle, aus denen bereits der grösste Theil des Cers in Form von Ceriammonnitrat abgeschieden war, in der zur Bildung der Dichromate berechneten Menge Chromsäure blieb ein feinpulvriger, schwerer, prachtvoll, orangeroth gefärbter Niederschlag zurück (vergl. S. 1284). Dieser Körper bestand, wie eine Analyse ergab, aus Cerichromat, und zwar einem basischen Salze. Der Farbenton wechselte etwas; krystallisirte Präparate zu erhalten, ist mir nicht gelungen, meistens war der Niederschlag durchaus amorph. Die Prüfung der abfiltrirten Flüssigkeit ergab, dass dieselbe nur noch Spuren von Cer enthielt, die beim Fractioniren mit Kaliumchromat in die allerersten Fractionen hineingingen. Zu den vielen Methoden, die zur Trennung des Cers von den übrigen seltenen Erden angegeben sind, tritt also hier eine neue hinzu. Trägt man nämlich eine Mischung der rohen Oxyde mit einem Überschuss Chromsäure in kleinen Portionen unter beständigem Rühren in eine entsprechend geringe Quantität Wasser ein und erwärmt das Ganze, so kann es bei einem geringen Cergehalt vorkommen, dass beim Concentriren der Flüssigkeit vollständige Lösung der Oxyde erfolgt. Fügt man aber hierauf zu dieser Lösung auch nur etwas Wasser hinzu, so fällt fast sämtliches Cer als basisches Chromat aus.

Diese Beobachtung war mir sehr willkommen, da ich auf genannte Art sehr leicht in einem Arbeitsgange die in der Fractionirung verschieden vorgeschrittenen Erdgemische cerfrei erhielt.

Das Verhalten des Lanthans.

Die von dem basischen Cerichromat abfiltrirte dunkelroth gefärbte Flüssigkeit wurde mit Kalilauge oder Kaliumchromatlösung bis zur bleibenden Trübung versetzt und hierauf mit Kaliumchromat in der auf Seite 1285

beschriebenen Weise fractionirt. Das verwendete Material stammte zum Theil aus schwedischem Cerit, zum grössten Theil wurde aber ein Oxydgemisch verarbeitet, das in der Technik bei der Thoriumdarstellung aus Monazit als Nebenproduct gewonnen wird. Das letztere besass fast genau die Zusammensetzung wie das Ceritmaterial. Kleine Thoriummengen, welche manchmal in den Monazitoxiden enthalten sind, gehen von vornherein bei der Behandlung mit Chromsäure zum Cer oder befinden sich in den allerersten Fällungen.

Schon bei den ersten Versuchen wurde mir klar, dass von allen Erden ausser Thorium und Cer das Lanthan zuerst durch Kaliumchromat aus der Lösung gefällt wird. Die spectroscopische Prüfung wie eine approximative Bestimmung des Lanthans durch Umkrystallisiren der Ammondoppelnitrate bewiesen, dass in den ersten Fractionen der Procentgehalt an Lanthan sich mindestens verdoppelt hatte.

Wenngleich diese Methode zur Reindarstellung von Lanthan nicht zu empfehlen ist, so bilden doch die ersten Chromsäurefractionen, wenn man sie als Nebenproducte betrachtet, ein ausgezeichnetes Lanthanmaterial. Indem ich die drei ersten Kaliumchromatfällungen in Ammondoppelnitrate umwandelte, nachdem die darin enthaltene geringe Menge Cer basisch entfernt war, erhielt ich bereits bei der zwölften Krystallisation farblose Krystalle, deren 15-proc. Lösung in 30 cm dicker Schicht Praseodym nur angedeutet zeigte. Gleichzeitig reicherte sich in den mittleren Krystallisationen Praseodym an, was deutlich aus der lauchgrünen Farbe der Lösungen und spectroscopischen Prüfung hervorging.

Das Verhalten des Praseodyms.

Mit Hilfe der Chromsäuremethode lässt sich Praseodym in den ersten Fractionen zu gleicher Zeit mit Lanthan derartig anreichern, dass seine Trennung vom Neodym ausserordentlich erleichtert wird. Die im vorigen Abschnitt erwähnten Krystallisationen der Ammondoppelnitrate wurden auch für die Gewinnung von Praseodym verwendet und hierbei die Eintheilung der Krystallisationsreihen so gewählt, wie sie von Schottländer²⁴⁾ angegeben ist.

Bevor ich mich mit dem Ausarbeiten der neuen Trennungsmethode beschäftigte, arbeitete ich über Praseodym und führte etwa 2000 Krystallisationen aus, um zu diesem Präparat zu gelangen. Ich war daher nicht

²⁴⁾ Schottländer, 1892, Ber. 25, 1, p. 378 bis 394.

wenig erstaunt, als ich nach einer verhältnissmässig sehr geringen Anzahl von Krystallisationen lauchgrün gefärbte Lösungen erhielt, die spectroscopisch reines Praseodym erkennen liessen, wenngleich Lanthan noch vorhanden war, welches ich mit Hülfe der wasserfreien Sulfate und Extraction mit Ammonnitrat nach Brauner²⁵⁾ fast gänzlich entfernen konnte. Für die Darstellung dieser Erde kann ich somit die Chromsäurefractionierung in Combination mit den angeführten Methoden nur empfehlen.

Das Spectrum einer 10-proc. Praseodymlösung habe ich gemessen und gute Übereinstimmungen mit anderen Autoren erhalten.

Forsling λ	Schottländer λ	λ
596,5	596,7	nicht beobachtet
588,9	590,0	589,6
481,4	481,1	481,2
468,9	468,9	469,0
443,9	443,9	444,0

Dass ich λ 596,7 nicht beobachtet habe, liegt jedenfalls an der Concentration, da bekanntlich die gelben Praseodymbanden erst bei sehr conc. Lösungen deutlich auftreten.

Ob man berechtigt ist, aus dem Wechseln der Intensitäten der Praseodymbanden, wie solche bei den einzelnen Fractionen beobachtet wurden (vergl. Tabellen), Schlüsse auf die Zerlegbarkeit des Praseodyms zu ziehen, soll an anderer Stelle in Erwägung gezogen werden.

Das Verhalten des Neodyms.

Nachdem ich längere Zeit nach einer brauchbaren Methode zur Darstellung von Neodym vergebens gesucht hatte, war mir die Beobachtung sehr willkommen, dass in den mittleren Chromsäurefractionen sich fast praseodymfrees Neodym mit den fremden Banden λ 475,0, λ 469,0 und event. λ 460,0 anreicherte. Durch weiteres Fractioniren solcher Präparate mit Chromsäure konnte ich sämtliche fremden Banden ausser λ 469,0 bis zur Andeutung beseitigen. L. Weiss²⁶⁾ hat im Privatlaboratorium des Herrn Prof. Muthmann die von mir begonnenen Versuche weiter geführt und in letzter Zeit durch Combination mehrerer Trennungsmethoden chemisch reines Neodym erhalten.

Bei meinen sämtlichen Fractionen beobachtete ich nur folgende Neodym- und fremde Banden:

²⁵⁾ Brauner, 1882, Monatshefte III, p. 493; ferner p. 21–22. — v. Scheele, 1898, Zeitschr. f. anorg. Chem. 17, p. 317.

²⁶⁾ l. c.

λ 426,0–428,0, λ 433,0, λ 460,0, λ 475,0, λ 510,5, λ 522,0, λ 532,0, λ 571,0–587,0, λ 623,0, λ 636,0, λ 669,0–673,0, λ 681,5, λ 698,0, λ 722,0.

Diese Messungen stimmen sehr gut mit den Schottländer'schen überein. Die vielen von Forsling angegebenen Banden konnten nicht beobachtet werden, da ich immer mit 25-proc. Nitratlösungen arbeitete und die Feinheit der einzelnen Linien sich erst bei entsprechenden Verdünnungen zeigt, speciell bei Chloridlösungen.

Das Verhalten des Samariums.

Durch Photographiren sehr conc. Lösungen und in entsprechend dicken Schichten stellte sich bei den letzten Chromsäurefractionen eine bedeutende Absorption im Violett und Ultraviolett heraus. Nachdem ich zuvor die Spectren von Samarium, Neodym, Praseodym und Erbium photographirt hatte, konnte ich diese fragliche Absorption sofort identificiren, denn sie fiel mit derjenigen von Samarium zusammen.

Während das Ausgangsmaterial unter denselben Bedingungen keine Andeutung dieser Absorption zeigte, hatte sich also dieses in demselben in sehr geringer Menge befindliche Element in den letzten Fractionen bedeutend angereichert. Es lag daher sehr nahe, dass bei weiterem Zerlegen der letzten Fällungen das Samarium noch deutlicher sichtbar werden würde. In der That erhielt ich aus Fraction XI und XII Präparate, welche die Samariumbanden fast ohne fremde Banden zeigten.

Den sichtbaren blauen und violetten Theil des Samariumspectrums habe ich gemessen und folgende Werthe dafür erhalten:

Soret $\mu\mu$	Thalén $\mu\mu$	$\mu\mu$
480,0	486,0–472,0	484,0–476,0 = 480,0
463,5	466,0–460,0	465,0–460,0 = 462,5
419,0–415,0	418,5–415,0	418,0–415,0 = 416,5

Das Photogramm zeigte im ultravioletten Theil drei weitere Banden, deren Wellenlängen von Soret mit λ 375,0–373,0, λ 364,0–360,0 und λ 344,0 angegeben sind.

Es ist wohl nach diesen Resultaten anzunehmen, dass man mit Hülfe der Chromatmethode aus samariumreichen Materialien verhältnissmässig leicht dieses Element wird darstellen können. Jedenfalls dürfte aber in Combination mit anderen Methoden dieses Ziel leichter als bisher erreicht werden.

Nachdem Neodym mit den Banden λ 475,0 und λ 469,0 heraus fractionirt war, trat Samarium in allen Monazit- und Ceritmaterialien auf und ist hierin entschieden in grösserer Menge enthalten, als man bisher anzunehmen

pfllegt. Beim Fractioniren mit Chromsäure steht es auf der Grenze von Cerit- und Ytterterden, denn gleich darauf folgen gelblich gefärbte Oxyde, die Terbium, Yttrium, Erbium und Gadolinium enthalten.

Unbekannte Banden.

Lecoq de Boisbaudran's Dysprosium soll die Banden 4475,0 und 4427,5 zeigen und Soret nennt das Element mit diesen Banden X. Krüss und Nilson bezeichnen die Erde mit 4475,0 als X_e und diejenige mit 4427,5 als X_μ . Wir sehen also, falls hier keine Coincidenz von Streifen verschiedener Elemente vorliegt, dass die Meinungen über diese Banden doch noch sehr getheilt sind. Von einem Zusammengehören dieser beiden Streifen kann nach meinen Beobachtungen nicht die Rede sein, denn ich hatte Neodympräparate erhalten, die nur Andeutungen von 4475,0 zeigten, hingegen 4427,0 recht intensiv und scharf conturirt. Ein anderes Mal erhielt ich eine Fraction, in welcher 4475,0 mit grosser Intensität neben schwachen Neodymbanden auftrat, allerdings in Gemeinschaft mit 4469,0, wobei 4427,0 nur angedeutet war. Bei meinen zahlreichen Chromatfällungen war es mir aufgefallen, dass 4475,0 immer mit 4469,0 zu gleicher Zeit auftrat. Mit der Intensitätsabnahme von 4469,0 ging eine Intensitätszunahme von 4481,2 und 4444,0 gleichen Schritt. Aus diesen grossen Anreicherungen von 4475,0 und 4469,0 zu schliessen, müssen wohl zwei Erden existiren, denen je ein Absorptionsband zukommt.

Über den Streifen 4433,0, den Krüss und Nilson mit 4434,0 angeben und Dix nennen, kann ich auch nur sagen, dass er einer besonderen Erde angehört. Anfangs hatte es allerdings den Anschein, als wenn derselbe zu gleicher Zeit mit 4475,0 auftrat, aber mehrere Präparate der letzten Fractionen haben später dieses nicht bestätigt. 4475,0, 4433,0, Samarium und Yttererden reichern sich in den Laugen der Ammondoppelnitrate an; 4460,0 zeigt übrigens dieselbe Erscheinung, nur ist diese Bande von den meisten Forschern übersehen worden. Schottländer ist wohl der Einzige, der diese Bande bemerkte und ihren mittleren Werth mit 4460,4 angab. In fast sämtlichen Präparaten trat diese Linie auf. Der Durchschnitt mehrerer Messungen betrug 4460,0. Ein Maximum hatte sie allerdings nicht, sondern bildete einen Raum gleich grosser Absorption, die ziemlich schwach war. Es ist leicht anzunehmen, dass diese Bande dem Samarium angehört, aber Crookes, V. Bettendorff, Krüss und Nilson, Soret, Thalén und

Forsling haben das Samariumspectrum gemessen und geben für die Bande in dieser Gegend folgende Werthe an:

Crookes	V. Bettendorff	Krüss & Nilson	Soret	Thalén	Forsling
465,7	469,0–461,9	463,2	463,5	463,0	463,2

Meine Messung war 4463,0, und ziehen wir aus den Zahlen der letzten vier Autoren das Mittel, so erhalten wir für die Samariumbande in jener Gegend 4463,2. Diese Bande trat aber erst in den letzten Fractionen auf, und zwar zusammen mit den anderen Samariumbanden (vgl. Tab. XI u. XII). Es dürfte also die bereits von Schottländer beobachtete Bande 4460,0 auch einer neuen Erde angehören.

Ueber eine Entzündung der Schiessbaumwolle durch Wasser.

Von Dr. Ludwig Vanino.

Wenn man trockene Schiessbaumwolle mit Natriumsuperoxyd imprägnirt, so tritt keinerlei Reaction ein, wenigstens ist bei den verschiedenartigsten Versuchen, die ich anstellte, niemals eine Explosion erfolgt. Bringt man nun auf eine derartig präparirte Wolle einige Tropfen Wasser, so erfolgt sofortige Entzündung derselben. Diese Art Schiessbaumwolle zum Entzünden zu bringen, kann auf zweierlei Weise erfolgen, entweder mischt man eine kleinere Quantität Wolle mit Natriumsuperoxyd und verwendet diese als Contactzündler, indem man sie auf unpräparirter Wolle zum Entzünden bringt, oder man mischt das Natriumdioxyd mit der ganzen Menge Wolle. Zu beachten ist, dass beim Entzünden nur wenig Wasser in Anwendung gebracht werden darf, da bei der Verwendung grösserer Quantitäten Wasser die Reaction mitunter versagt. Formaldehydzusatz zum Wasser unterstützt die Reaction ganz wesentlich, da beide Reagentien kräftig aufeinander wirken. Versetzt man z. B. eine Formaldehydlösung des Handels, die ungefähr 40 Proc. Formaldehyd enthält, mit einer Messerspitze Natriumsuperoxyd, so erfolgt sofort eine heftige Detonation unter Zertrümmerung des Glasgefässes. Man muss sich auch bei dieser Reaction genau an die Vorschrift halten. Giebt man nämlich zur Formaldehydlösung nur in kleinen Mengen das Natriumsuperoxyd, so erfolgt entweder nur eine schwache Feuererscheinung, die sich nicht weiter fortpflanzt und keine Explosion zur Folge hat, oder es lässt sich gar nur eine Gasentwicklung constatiren. Bei Zusatz