

E. Täuber fand 208° bei 760 mm. Die Base wurde durch ihr Goldsalz, $C_4H_4N_2AuCl_3$, identificirt:

0.2893 g Sbst.: 0.1475 g Au.

$C_4H_4N_2AuCl_3$. Ber. 51.40.

Gef. 50.98.

Die Angaben E. Täuber's haben wir durchaus bestätigt gefunden und möchten nur hinzufügen, dass die Base auch durch ein schwerlösliches Pikrat, $C_4H_4N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, ausgezeichnet ist. Zur Darstellung dieses Salzes werden 0.2 g Base mit Salzsäure eingedampft, der verbliebene Krystallbrei in heissem Wasser gelöst und mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumpikratlösung heiss vermischt, wobei die Flüssigkeit sehr schnell zu einem Brei seidenglänzender, citronengelber Nadeln erstarrt.

0.2009 g Sbst.: 40.6 ccm N (16°, 748 mm).

$C_{10}H_7N_5O_7$. Ber. 22.65.

Gef. 23.26.

Das Salz beginnt von 160° an zu sintern, wobei es sich dunkelgrün färbt; bei ca. 170° ist es ganz schwarz geworden und bei 175° völlig geschmolzen.

59. Carl von Schéele: Ueber einige Methoden zur Reindarstellung der Ceritmetalle.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Mehrere von den Forschern, deren Namen mit den wichtigsten Entdeckungen auf dem Gebiete der seltenen Erden eng verknüpft sind, haben einem näheren Studium der Methoden zur Darstellung derselben ihre Kräfte gewidmet. Schon Marignac stellte genaue Untersuchungen über die Löslichkeit der Salze von seltenen Erden an, und verschiedene Fractionierungsmethoden sind u. A. von Cleve, Welsbach, Schottländer, Krüss etc. untersucht und ausgearbeitet worden. Aber obwohl auf diesem Gebiete bereits Bedeutendes geleistet worden ist, bleibt dennoch hier noch viel zu thun übrig.

Neuerdings sind genaue und ausführliche Löslichkeitsbestimmungen auf diesem Gebiete von W. Muthmann und H. Rölig¹⁾ ausgeführt worden. Der von diesen Forschern eingeschlagene Weg scheint mir der beste zu sein, denn hinsichtlich der Löslichkeit der Salze zeigen die seltenen Erden bedeutende Unterschiede unter einander, und es scheint, als ob, wenigstens in vielen Fällen, die Fractionierungsmethoden, die in wiederholten Umkrystallisierungen irgend eines Salzes der Erden

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie 16, 450 und diese Berichte 31, 1718.

bestehen. vor anderen Methoden, z. B. denjenigen, denen die verschiedene Basicität der Erdmetalle zu Grunde liegt, den Vorzug verdienen. Gilt dies in Fällen, wo der Unterschied in der Basicität so gross ist, wie z. B. zwischen Lanthan, Neodidym und Praseodidym einerseits und vieratomigem Cer andererseits, so gilt es in noch höherem Grade in Fällen, in denen der Unterschied in Bezug auf die basischen Eigenschaften ein sehr geringer ist, wie bei den einander so ähnlichen Lanthan, Neodidym und Praseodidym. Somit scheint Schottländer's in der Umkrystallisation des Ceriammoniumnitrats bestehende Methode¹⁾ allen anderen Methoden zur Darstellung von reinem Cer vorzuziehen zu sein, und noch heute ist Auer von Welsbach's Methode²⁾, durch Umkrystallisation des Ammoniumdoppelnitrats Lanthan und Praseodidym von Neodidym frei zu bekommen, von keiner anderen übertroffen.

Die in den letzten Jahren ausgearbeiteten Methoden zur Darstellung der Ceritmetalle sind denn auch so gut wie ausschliesslich Krystallisationsmethoden.

Darstellung von reinem Lanthan.

Unter den Methoden zur Reindarstellung von Lanthan ist die von Cleve³⁾ angewendete und empfohlene lange als die beste betrachtet worden. Die Methode, die in fractionirter Fällung des Nitrates mit verdünntem Ammoniak besteht, erfordert indess grosse Quantitäten Ausgangsmaterial, um mit Vortheil gebraucht werden zu können. — Neuerdings hat Muthmann angegeben, dass didymhaltiges Lanthan durch Fällung mit Magnesia von Didym bequem befreit werden könne.

Bei meiner Darstellung von Praseodidym, welche Untersuchung kürzlich veröffentlicht worden ist⁴⁾, war ich in der Lage, festzustellen, dass die Methode, durch Umkrystallisation einer Mischung von dem Ammoniumdoppelnitrat Lanthan zu gewinnen, ungemein bequem ist und schnell zum Ziele führt.

Mein Ausgangsmaterial bestand aus 27 kg Oxyden von seltenen Erden, hauptsächlich Lanthan und Didym, sowie Yttererden, aber auch etwas Cer enthaltend; zu der Nitratlösung davon wurde die zur Darstellung des Doppelsalzes $R(NO_3)_3 + 2NH_4 \cdot NO_3 + 4H_2O$ berechnete Menge Ammoniumnitrat zugesetzt, worauf nach der Welsbach'schen Methode zum Zweck der Darstellung von Praseodidym verfahren wurde, jedoch mit der Modification, dass die Umkrystallisierungen von mir in neutraler Lösung vorgenommen wurden.

¹⁾ Diese Berichte 25, 378. ²⁾ Monatshefte 6, 477.

³⁾ Bull. soc. chim. 39, 151.

⁴⁾ Zeitschr. für anorg. Chemie 17, 310 und 18, 352 (1898).

Die Löslichkeit des genannten Doppelsalzes stellt sich für die verschiedenen Metalle folgendermaassen:

1. Lanthan (am schwerlöslichsten).
2. Cerium, dreiatomig.
3. Praseodidym.
4. Neodidym.
5. Samarium und Yttererden (am leichtlöslichsten).

Bereits nach 8 Umkrystallisationen des ursprünglichen Materials konnte eine grössere Quantität reines Lanthan gewonnen werden, und nach vierzehntägiger Fractionirung konnte die Menge des Lanthan-ammoniumnitrates, völlig farblos und auch in den am stärksten concentrirten Lösungen frei von allen Absorptionsbändern, auf mehrere Kilogramm geschätzt werden. Die einzige Verunreinigung, die noch zurückblieb, war die durch Cer. Die Löslichkeit des Cerammoniumnitrats liegt nämlich der des entsprechenden Lanthansalzes sehr nahe, und die beiden Salze sind dem Aussehen nach sehr ähnlich. — Das Wegschaffen des Cers erfolgt am besten durch vollständige Fällung mittels Oxalsäure und Lösung des Oxalats in Salpetersäure, worauf das Nitrat zum Schmelzen gebracht wird, und zwar entweder allein oder nach vorangegangener Mischung mit Kaliumnatriumnitrat (Debray's Methode). In beiden Fällen erhält man das Lanthan völlig rein nach zweimal wiederholter Abtreibung. — Einer der grössten Vortheile dieser Methode liegt darin, dass es nicht nöthig ist, die Yttererden besonders zu entfernen. Diese bleiben nämlich sämmtlich nebst Samarium in den Mutterlaugen, am weitesten nach der entgegengesetzten Seite vom Lanthan gerechnet gelegen, zurück.

Darstellung von Praseodidym.

Will man aus einer Mischung seltener Erden irgend eine von ihnen durch fractionirte Krystallisation eines Salzes rein erhalten, so versteht sich von selbst, dass dieses Salz der fraglichen Erde schwerer löslich sein muss als die übrigen, wenn die Methode sich als vortheilhaft erweisen soll. So eignet sich Welsbach's Methode, die in einer wiederholten Umkrystallisation des Ammoniumdoppelnitrats von Lanthan, Praseodidym und Neodidym besteht, gut zur Darstellung von reinem Lanthan sowie von neodidymfreiem Praseodidym. Durch vielmalige Wiederholung der Umkrystallisationen kann man in den Mittelfractionen, zwischen den extremen Fractionen, nach der einen Seite Lanthan, nach der anderen Neodidym enthaltend, bedeutende Quantitäten von neodidymfreiem Praseodidym anhäufen und letzteres auch ziemlich frei von Lanthan bekommen. Aber durch diese Methode völlig lanthanfreies Praseodidym zu gewinnen, ist beinahe unmöglich oder erfordert wenigstens eine ungeheurere Arbeit. Es ist auch nicht

wahrscheinlich, dass die Methode sich zur Darstellung von reinem Neodidym eignet.

Material I.

Das im Vorhergehenden erwähnte Material wurde eine höchst beträchtliche Anzahl Male, gegen 2000-mal, fractionirt, wobei das ursprüngliche Material erheblich zusammenschmolz. Nachdem der grössere Theil des Lanthans auskrystallisirt ist, kann die Methode nicht mehr mit Erfolg gebraucht werden, da nämlich die reinen Neodidym- und Praseodidym-Ammoniumnitrate äusserst leicht löslich sind und folglich wenig Neigung zum Krystallisiren zeigen. Das reine Praseodidym-salz, das von mir dargestellt und analysirt worden ist, kann durch Abdunstung im Exsiccator in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden, was dagegen bei Abdunstung in der Luft schwer zu erreichen ist. — Nach der Neodidymseite zu setzte ich die Fractionirungen so lange fort, dass die Lösungen auch nach Abdunstung bis zu starker Syrupconsistenz, keine Neigung zum Krystallisiren zeigten. Sobald eine Fraction nach dieser Seite hin nicht mehr in krystallisirten Zustand zu bringen war, wurde sie bei Seite geschafft. Von den in dieser Weise beseitigten Fractionen enthielten diejenigen, welche zuerst entfernt wurden, hauptsächlich Neodidym mit ziemlich grossem Gehalt an Praseodidym, nebst Samarium und Yttererden; nachdem aber die Fractionirung eine Zeit lang fortgesetzt worden war, nahm der Gehalt an Praseodidym immer mehr zu, und schliesslich bestanden diese nicht krystallisirbaren Fractionen aus Praseodidym, nur durch Neodidym etwas verunreinigt. Die Methode wurde abgebrochen, da auch die reinsten Praseodidymfractionen nicht ohne Schwierigkeit zum Krystallisiren gebracht werden konnten; das Material bestand nur aus etwa 12 Fractionen, jede circa 40 g Oxyd enthaltend. Von diesen Fractionen waren die acht der Lanthanseite zunächst befindlichen von Neodidym gänzlich frei.

Material II.

Gleichzeitig mit Material I verarbeitete ich auch ein anderes Praseodidymmaterial. Dieses, das wie das vorige mir von Hrn. Prof. Cleve zur Verfügung gestellt wurde, bestand aus Kalium- und Natrium-Doppelsulfat von Lanthan, Praseodidym, Neodidym, Cerium und Samarium. Die Doppelsulfate wurden in eine warme, concentrirte Lösung von Natriumhydrat eingeführt, wobei sie augenblicklich in ihre Componenten zersetzt wurden und ein schweres und compactes Hydrat ergaben, welches durch Decantirung leicht ausgewaschen werden konnte. Das Auswaschen wurde so lange fortgesetzt, bis die obenstehende Flüssigkeit nur eine schwache Reaction auf Schwefelsäure zeigte. Nachdem ein kleinerer Theil des Hydrats entfernt war, wurde der Rest in Salpetersäure zu einer völlig neutralen

Lösung aufgelöst, worauf der übrig gebliebene Theil des Hydrats unter fleissigem Umrühren zugesetzt wurde. In dieser Hydratfällung blieb die ganze Schwefelsäure zurück, und keine Spur davon war in der obenstehenden Nitratlösung zu entdecken. —

Auf diese Weise erhielt ich ungefähr 12 kg Oxyd von den genannten Erden. Es wurde nun Ammoniumnitrat zugesetzt, und ich verfuhr in derselben Weise wie beim vorigen Material, nur mit dem Unterschiede, dass, sobald der grössere Theil des Lanthans auskrystallisirt war, zu den neodidymhaltigen Fractionen reines Ceroammoniumnitrat zugesetzt wurde. Dieses Salz, das, wie oben erwähnt, in allen seinen Eigenschaften dem entsprechenden Lanthansalze ähnelt, versieht in diesen Fractionen die Function, welche vorher dem letzteren zukam, d. h. die Lösungen können leicht zum Krystallisiren gebracht werden, und damit folgt zugleich, dass eine bedeutend grössere Menge Praseodidym aus den neodidymhaltigen Fractionen entnommen werden kann. In dem Maasse, als das Ceroammoniumnitrat auskrystallisirt, nach der Lanthanseite zu, werden die neodidymhaltigen Fractionen mit neuen Quantitäten von diesem Salze beschickt. In dieser Weise modificirt, ergibt Welsbach's Methode eine sehr gute Ausbeute von Praseodidym, und dieses kann dann leicht von Cer durch Abtreibung befreit werden. — Nachdem dies letztere Material eine Weile auf die beschriebene Weise fractionirt worden war, wurden damit die Fractionen vom vorigen Material vereinigt, welche Praseodidym nebst kleineren Mengen Neodidym enthielten, worauf die Fractionirung immer noch fortgesetzt wurde. Ich habe in dieser Weise eine Serie von 15 Fractionen bekommen, von denen die mittleren und grössten, nur wenig durch Lanthan verunreinigtes Praseodidym enthaltend, aus je 70 g Oxyd bestehen. —

Nur aus dem ersten (Material I) von diesen beiden Materialien habe ich reines Praseodidym dargestellt. — Wie ich bereits erwähnt habe, eignet sich Welsbach's Methode unter keinen Umständen dazu, Praseodidym von Lanthan zu befreien. Ich nahm daher aus Material I die fünf an Praseodidym reichsten Fractionen heraus und führte sie versuchsweise in Doppelsalz mit Natriumnitrat über, eine Methode, die auch von Welsbach angewendet worden ist. Das Salz scheint indess nicht die zu einer Fractionirung geeigneten Eigenschaften zu besitzen. Es krystallisirt mit verschiedenem Wassergehalt; aus den Mutterlauge krystallisirt ein Salz in winzigen feinen Nadeln, die nur mit Schwierigkeit von der Mutterlauge befreit werden können. Ich habe dieses Salz sowohl aus reinem Praseodidym als aus beinahe reinem (nur etwas praseodidymhaltigem) Neodidym dargestellt; die Salze sind einander hinsichtlich der Krystallform vollständig gleich und haben wahrscheinlich dieselbe Formel. Das Praseodidymsalz ist zusammengesetzt: $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 + 2 \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. — Die andere Mo-

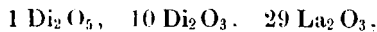
dification krystallisirt gut in grossen Krystallen, die, dem Aussehen nach, denen des entsprechenden Ammoniumsalses völlig gleich sind.

Da die Methode sich nicht als zweckentsprechend erwies, wurde die Fractionirung abgebrochen; ich hatte indess eine Quantität Praseodidym (ca. 60 g) gewonnen, die völlig frei von Neodidym und, aller Wahrscheinlichkeit nach, beinahe frei von Lanthan war. Sie ergab ein Superoxyd, dessen Farbe rein schwarz war.

Um das Praseodidym vom Lanthan zu befreien, befolgte ich hierauf eine Methode, die sich auf das Vorhandensein eines höheren Oxyds des ersteren gründete. — Brauner¹⁾ hat das höhere Oxyd, das von dem alten Didym gebildet wird, näher untersucht, und giebt dessen Zusammensetzung als Di_2O_5 an, eine Formel, die 8.63 pCt. Sauerstoff über Di_2O_3 hinaus erfordert. Wie Brauner aus seinem Didymmaterial, das, nach seinem Atomgewicht zu urtheilen, durch Samarium stark verunreinigt war, durch Erhitzung des Nitrats ein Superoxyd von dieser Zusammensetzung erhalten konnte, ist zum mindesten auffällig, da man weiss, dass weder Samarium, noch Neodidym, wenigstens auf diese Weise, Superoxyde ergeben.

Diese Brauner'sche Untersuchung hat auch nicht durch spätere Untersuchungen bestätigt werden können. Die geringe Sauerstoffmenge, die Cleve²⁾ und Hermann³⁾ gefunden haben, und die wahrscheinlich den richtigen Ausdruck für den Superoxydsauerstoff in dem alten Didym darstellt, rührt zweifellos von dem Gehalt an Praseodidym her, dessen Superoxyd die Formel PrO_2 hat.

Indessen arbeitete Brauner eine Methode aus, um auf Grund dieses Superoxyds Lanthan und Didym zu trennen. Er giebt an, dass eine bestimmte Menge Ammoniumnitratlösung folgende Mengen von Didympentoxyd, Didymtrioxyd und Lanthanoxyd auflöse:



dass die Methode sich indess nicht zur Darstellung von ganz reinem Lanthan oder Didym eigne, dass diese Erden aber mit Hülfe derselben in ziemlich reinem Zustande zu erhalten seien. Zu diesem Zweck soll man eine Mischung von Lanthan- und Didym-Oxyd mit einer Quantität Ammoniumnitratlösung behandeln, die genügend ist, um die Hälfte der Oxyde in Auflösung zu bringen. Diese Methode habe ich nach Brauner's Vorschrift benutzt, um Praseodidym und Lanthan zu trennen. Ich erhielt in dieser Weise eine Quantität Praseodidym, das nur Spuren von Lanthan zeigte; aber die Fractionierungsmethode erwies sich als äusserst beschwerlich und langwierig. Dabei bekam ich mein Material von ca. 60 g in 14 Fractionen zertheilt.

¹⁾ Diese Berichte 15, 109. ²⁾ Diese Berichte 11, 910.

³⁾ Journ. prakt. Chem. 82, 385.

Zum Zweck der endgültigen Reinigung des Praseodidym von Lanthan habe ich mich der verschiedenen Löslichkeit der Oxalate in Salpetersäure bedient. Die verschiedene Löslichkeit der Erdoxalate in Salpetersäure ist von Marignac untersucht worden, welcher dabei gefunden hat, dass das Didymoxalat von Salpetersäure bedeutend schwerer gelöst wird, als das Lanthanoxalat; die Methode ist von Zschiesche zum Zweck der Reindarstellung von Lanthan verwendet worden, wird aber von Cleve als für diesen Zweck wenig geeignet erachtet. — Die Methode lässt sich meines Erachtens mit Vortheil gebrauchen, um Praseodidym von kleinen Mengen Lanthan zu befreien, wozu weder die Welsbach'sche noch die Brauner'sche Methode sich eignet. Um dieselbe zu studiren, habe ich Löslichkeitsbestimmungen an völlig reinen Lanthan- und Praseodidym-Oxalaten in Salpetersäure von verschiedener Concentration ausgeführt.

Die Bestimmungen wurden auf folgende Weise ausgeführt:

Für jede Bestimmung wurden die Oxalate $(R_2(C_2O_4)_3 + 10 H_2O)$ aus Salpetersäure auskrystallisirt und dann in Salpetersäure unter schwacher Erwärmung bis zu solcher Menge gelöst, dass das Oxalat nach Abkühlung wieder auskrystallisirte. Darauf wurde das Gefäss, welches diese Lösung enthielt, in ein grösseres Gefäss mit Wasser, das bei einer constanten Temperatur erhalten wurde, gestellt; die Lösung wurde darauf ungefähr 2 Stunden lang mit einer Rührstange, die durch einen Gasmotor in schnelle drehende Bewegung gesetzt wurde, umgerührt. 8—10 g von der Lösung wurden dann abfiltrirt und analysirt.

Versuch I.

Hierzu wurde Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.116 (19.4 pCt. HNO_3) verwendet.

Praseodidymoxalat.

1. 9.9222 g Lösung ergaben 0.0707 g Pr_2O_3 ; entsprechend 0.1177 g $Pr_2(C_2O_4)_3$.
2. 10.0592 g Lösung ergaben 0.0685 g Pr_2O_3 ; entsprechend 0.1135 g $Pr_2(C_2O_4)_3$.

Lanthanoxalat.

1. 9.1907 g Lösung ergaben 0.1435 g La_2O_3 ; entsprechend 0.2395 g $La_2(C_2O_4)_3$.
2. 13.1251 g Lösung ergaben 0.2185 g La_2O_3 ; entsprechend 0.3641 g $La_2(C_2O_4)_3$.

100 Theile HNO_3 , spec. Gewicht 1.116, lösen bei 15°:

- | | |
|---------------------|---------------------|
| $Pr_2(C_2O_4)_3$: | $La_2(C_2O_4)_3$: |
| 1. 1.186. 2. 1.144. | 1. 2.607. 2. 2.775. |

Versuch II.

Hierzu wurde Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.063 (10.2 pCt. HNO_3) verwendet.

Praseodidymoxalat.

1. 9.1321 g Lösung ergaben 0.0287 g Pr_2O_3 ; entsprechend 0.0475 g $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$.

2. 8.7592 g Lösung ergaben 0.0250 g Pr_2O_3 ; entsprechend 0.0414 g $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$.

Lanthanoxalat.

1. 7.7459 g Lösung ergaben 0.0381 g La_2O_3 ; entsprechend 0.0635 g $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$.

2. 8.5036 g Lösung ergaben 0.0398 g La_2O_3 ; entsprechend 0.0663 g $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$.

100 Theile HNO_3 , spec. Gewicht 1.063, lösen bei 15°:

$\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$:	$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$:
1. 0.520. 2. 0.473.	1. 0.819. 2. 0.780.

Das Praseodidymoxalat ist somit bedeutend schwerer löslich in verdünnter Salpetersäure als das Lanthanoxalat und kann daher vom letzteren durch Umkrystallisation aus Salpetersäure befreit werden. Ich verfähre folgendermaassen: Die Nitratlösung vom Praseodidym wird mit Wasser verdünnt und mit Salpetersäure schwach sauer gemacht, dann auf dem Wasserbade erwärmt und mit einer warmen, concentrirten Oxalsäurelösung gefällt. Die Lösung bleibt einen Augenblick klar, füllt sich aber dann sofort mit krystallinischem Oxalat, das sich beim Erhitzen rasch absetzt. Die überstehende, farblose Flüssigkeit enthält nun eine ganz geringe Quantität Oxyd; man kann in dieser Weise das Praseodidym ziemlich bequem von Lanthan frei machen, ohne das Material in Fractionen zu zertheilen und ohne dasselbe wesentlich zu vermindern. Brauner¹⁾ hat die Löslichkeit der Oxalate der seltenen Erden in Schwefelsäure untersucht und ist dabei, was das Lanthan- und das Praseodidym-Oxalat betrifft, ziemlich zu denselben Ergebnissen gelangt, wie ich bei deren Lösung in Salpetersäure.

Brauner hat gefunden, dass 100 ccm Normalschwefelsäure lösen:

$\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$: 0.12327 g. $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$: 0.25606 g.

$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$: 0.10034 g.

Schliesslich habe ich noch eine Krystallisationsmethode zum Zweck der Darstellung von Lanthan oder Praseodidym untersucht. Die Resultate derselben waren indessen negativ.

Die Anregung dazu gab mir ein Aufsatz von Urbain²⁾, der eine Methode zur Fractionirung von Erden beschrieben, wobei er sich der äthylschwefelsauren Salze bedient hat. Derartige Salze sind im hiesigen Laboratorium von Alén dargestellt worden durch doppelte Umsetzung von Erdensulfaten mit Baryumäthylsulfat, worauf die Lösungen der Abdunstung bei gewöhnlicher Temperatur, und zwar

¹⁾ Journ. of Chemical Society, Dec. 1898, S. 951.

²⁾ Compt. rend. 126, 835.

entweder an der Luft oder über H_2SO_4 , ausgesetzt wurden. Sie krystallisiren nach Alén sehr gut und die Krystalle sind in der Luft haltbar.

Diese Methode Urbain's hat in Bezug auf die Yttererden gute Resultate ergeben und es stand daher zu erwarten, dass sie sich auch hier als vortheilhaft bewähren wird. Da die Fractionirung nach allem zu urtheilen, nicht in Wasserlösung vorgenommen werden konnte — bei den Vorversuchen hatte es sich nämlich herausgestellt, dass sowohl das Lanthansalz und namentlich das Praseodidym Salz sich bei Erhitzung sehr leicht zersetzen —, so wurde der Versuch gemacht, in Alkohollösung zu fractioniren. Das Resultat war aber in diesem Falle ebenso negativ wie im vorigen, denn schon bei beginnender Erhitzung krystallisirte das Sulfat aus.

Urbain giebt äusserst knappe Aufschlüsse über seine Fractionirung; so viel schien indessen daraus hervorzugehen, dass sie in Alkohollösung vorgenommen wurde. Es ist aber doch auffallend, dass die Aethylsulfate der Yttererden sich so widerstandsfähig zeigen, während die Lanthan- und Praseodidym Salze so leicht zersetzt werden.

Ueber Darstellung von Neodidym.

Da die Neodidym Salze im Allgemeinen leichter löslich zu sein scheinen, als die entsprechenden Lanthan- und Praseodidym Verbindungen, ist es hier mit noch grösseren Schwierigkeiten verbunden, ein Salz zu finden, das sich zur fractionirten Krystallisation zum Zweck der Darstellung von reinem Neodidym eignet. Muthmann und Rölzig scheinen indess ein solches Salz in dem Sulfat $Nd_2(SO_4)_3 + 8H_2O$, das schwerer löslich ist, als das Praseodidym Sulfat, gefunden zu haben. — Das Neodidymoxalat scheint auch in Säuren schwerer löslich zu sein, als die Lanthan- und Praseodidym Oxalate; zwischen dem Lanthansalze und dem Neodidym Salze ist der Unterschied sehr gross und es scheint daher, als ob eine Umkrystallisation der Oxalate aus Salpetersäure sich zum Zweck einer letzten Reinigung des Neodidyms von Lanthan gut eignen würde.

Wenn das Material in Fülle vorhanden ist, dürfte die Cleve'sche Methode, die Nitratlösung mit verdünntem Ammoniak zu fällen, am schnellsten zu dem erstrebten Ziele — Neodidym frei sowohl von Lanthan als Samarium zu bekommen — führen.

Welsbach's Methode ist zu empfehlen, um den grösseren Theil des Lanthans und Praseodidyms zu entfernen. Sodann kann man die letzte Spur von Lanthan nebst Samarium durch Cleve's Methode ausscheiden. Endlich wird das Praseodidym durch Umkrystallisation des Sulfates beseitigt (Muthmann und Rölzig).

Upsala, Universitätslaboratorium.