

ist; in der Lösung lässt sich fast immer Salpetersäure bezw. salpetrige Säure nachweisen. Die relativen Mengen dieser Stickstoffsauerstoff-Verbindungen variiren je nach der Art des Oxydationsmittels, der Concentration der Lösungen u. s. w. Nur in einem Falle, bei der Oxydation durch Vanadinsäure entstand Stickstoff und zwar als Hauptproduct.

Charlottenburg, December 1899.

Elektrochem. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule.

4. W. Muthmann und R. Böhm: Ein neues Trennungsvorverfahren der Gadolin-erden und Darstellung reiner Yttria.

(Eingegangen am 3. Januar: vorgetragen in der Sitzung vom 9. October von W. Muthmann.)

Die neutralen Chromate der seltenen Erden sind ausnahmslos schwerer löslich, als die entsprechenden Sulfate; versetzt man irgend eine neutrale Salzlösung der Cerit- oder Gadolin-erden 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 $R_2(CrO_4)_3 + nH_2O$ entsprechen. Der Wassergehalt wechselt, wie nicht anders zu erwarten, mit der Temperatur und der Natur der Metalls; meist krystallisiren die Chromate mit 8 Molekülen Wasser; indessen existiren, wie bei den Sulfaten, sicher auch andere Hydrate, welche noch nicht näher untersucht sind.

Diese neutralen Erdchromate bieten nun, wie wir gefunden haben, ein vorzügliches Mittel zur Trennung der Erdgemische; wir haben durch fractionirte Fällung mit Kaliumchromat Trennungen in relativ kurzer Zeit ausführen können, die nach den früher üblichen Methoden nur mit grossem Aufwand an Mühe und Material zu erzielen waren. Dabei stellte sich, wie wir unten näher darlegen werden, die merkwürdige Thatsache heraus, dass man beim Fractioniren weitaus am schnellsten zum Ziele kommt, wenn die leicht löslichen Dichromate mit gelbem Kaliumchromat behandelt werden. Unsere Versuche erstrecken sich sowohl auf die Cerit-, als auch auf die Ytterit-erden; da die Arbeit über die letztere Gruppe zu einem vorläufigen Abschlusse gekommen ist, so sollen die bei derselben gemachten Erfahrungen zunächst mitgetheilt werden. Wenn man Erdgemische, welche wie das käufliche sogenannte Yttriamaterial aus sechs oder mehr Componenten 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 unserem Falle — wir wollen hier zunächst unsere bestgelungene Fractionirung der Dichromate mit Kaliumchromat beschreiben — ergaben zahlreiche Vorversuche folgende Bedingungen für eine möglichst schnelle Trennung:

1. Sowohl die Erdsalzlösung als auch die Kaliumchromatlösung müssen stark verdünnt sein.

2. Die Flüssigkeit muss während der ganzen Fällung im heftigsten Sieden erhalten werden.

3. Der entstehende Niederschlag muss auf's Feinste vertheilt und mit der Flüssigkeit in möglichst innige Berührung gebracht werden.

Um diese Bedingungen zu erfüllen, haben wir bei unseren 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 Dampfzuleitungsrohr wurde durch den Tubus noch ein zweites, mit Quetschhahn verschliessbares Rohr geführt, welches durch eine Hebevorrichtung langsames Eintropfen der Kaliumchromatlösung aus einer calibrirten Glasflasche ermöglichte. Dieses Rohr war so angebracht, dass die durch jeden Tropfen erzeugte minimale Fällung sofort in der ganzen, in heftigster Bewegung befindlichen Flüssigkeit vertheilt wurde. Um unter gleichmässigen Bedingungen zu arbeiten, wurde nach jeder Fraction die Flüssigkeit durch Eindampfen wieder auf das ursprüngliche Volum gebracht. Unsere ersten Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass wir in die siedende, mit einem Rührwerk in Bewegung gehaltene Flüssigkeit die Chromatlösung eintropfen liessen; auch wurde probirt, 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.

Wir haben nun die beschriebene Methode auf die verschiedensten Erdgemische angewendet und möchten in dieser Abhandlung einige Vorversuche beschreiben, die uns ein Mittel lieferten, in relativ kurzer Zeit reinste Yttria darzustellen. Als Ausgangsmaterial diente uns ein Erdgemisch, das unter der Bezeichnung »Yttrium oxydat. pur.« in den Handel gebracht wird und in Wirklichkeit nur zum

Theil aus Yttria besteht, daneben aber die Oxyde so ziemlich aller übrigen seltenen Erden enthält.

Wir fanden mit Hilfe des Absorptionsspectrums 12—15 pCt. Erbinerde; ebenso liessen sich Neodym- und Praseodym-Oxyd in kleinen Mengen nachweisen; beim Verarbeiten grösserer Mengen erhielten wir später Fractionen, welche die Samariumlinien zeigten. Spuren von Cer ergab die Wasserstoffsuperoxydreaction, das Kathodoluminiscenz-Spectrum enthielt die für das Gadolinium charakteristische Linie in Orange, kurz Alles, was sich von seltenen Erden mit Hilfe einfacher Reactionen erkennen lässt, war in grösserer oder kleinerer Menge in unserem Gemisch nachweisbar.

Um nun zu constatiren, wie sich dies Oxyd bei der oben beschriebenen Fractionierungsmethode verhält, wurden 40 g mit ca. 90 g Chromtrioxyd verrieben und in 1 L Wasser eingetragen, worauf unter heftiger Reaction Lösung zum Dichromat erfolgte. Die Flüssigkeit wurde sodann mit Kaliumchromatlösung bis zur beginnenden Trübung versetzt und in einer 2 L fassenden Retorte so verarbeitet, dass die ganze Menge in sechs Fractionen zerlegt wurde. Diese wurden nun einzeln eingehender untersucht.

Fraction I, erhalten mit 250 ccm 10-procentiger Kaliumchromatlösung in 2 Stunden, lieferte nur 1.1 g Oxyde, da die Erdlösung offenbar noch Polychromate enthielt. Die Chromate waren ganz dunkelbraun, die Oxyde viel dunkler gefärbt als das Ausgangsmaterial. Das Absorptionsspectrum ergab bedeutende Anreicherung an Erbinerde; während eine 10-procentige Lösung des Ausgangsmaterials die rothen Erbiumbanden nicht zeigte, traten dieselben in der ersten Fraction deutlich hervor. Schätzungsweise enthielten die Oxyde ca. 25 pCt. Erbinerde. Auch das Didymspectrum war unbedeutend verstärkt.

Fraction IIa, ebenso erhalten wie die erste, bestand aus 34 g hellgelber, feiner Krystallnadelchen mit gerader Auslöschung. Die Oxalate waren schön intensiv rosa gefärbt und lieferten 13.6 g Oxyd. Auch hier war eine Anreicherung an Erbinerde zu constatiren. Die Oxyde enthielten etwa 20 pCt. davon. Sie besaßen ebenfalls eine viel intensivere, mehr in's Orange spielende Färbung als die Ausgangsoxyde, was auf bedeutende Anreicherung an Gadolinium hindeutet.

Beim Eindampfen der Lösung auf das ursprüngliche Volum von einem Liter wurde

Fraction IIb erhalten, 10.5 g Chromate, welche 6.04 g Oxyd gaben. Die Krystallisation bestand, wie eine mikroskopische Untersuchung zeigte, aus einem Gemenge dreier verschiedener Körper; es wurden beobachtet 1. feine gelbe Nadelchen wie bei Fraction IIa, 2. orangerothe, dicke, flächenreiche Prismen, fast wie Kaliumdichromat aussehend, stark doppelbrechend, und 3. glasglänzende Krystallkrusten

von eigenartig olivengrüner Färbung, scheinbar aus regulären Octaëdern von schwacher (vielleicht anormal) Doppelbrechung bestehend, welche die Hauptmenge, etwa zwei Drittel der Fraction, bildeten. Da die Chromate von Fraction IIa etwa 40 pCt., die von Fraction IIb etwa 58 pCt. Oxyde ergaben, so müssen wir annehmen, dass die letzteren weniger Krystallwasser enthielten, als die ersteren, was recht auffallend ist, da die Temperatur bei der Bildung beider Salze doch dieselbe war. Noch auffallender war uns der Umstand, dass die Oxyde beider Fractionen sich in Farbe und Erbingehalt kaum unterschieden. Nur eine Abnahme des Didymspectrums war bei Fraction IIb zu constatiren.

Fraction III wurde mit 300 ccm 5-procentiger Kaliumchromatlösung erhalten: 17.6 g Niederschlag, bestehend aus einem Gemenge der gelben Nadelchen und der orangefarbenen Prismen. Daraus 7.04 g Oxyd, in der Farbe fast genau wie das Ausgangsmaterial. Erbingehalt ca. 10 pCt., Didymlinien kaum noch sichtbar. Beim Eindampfen des Filtrats wurden nur geringe Mengen Chromat erhalten, die im Ganzen 0.4 g Oxyd gaben, dieselben wurden mit III vereinigt.

Ein ähnliches Gemenge zweier verschiedener Krystallisationen ergab

Fraction IV, genau so ausgeführt wie III. Hier wurden die beiden Arten von Krystallen nach Möglichkeit mechanisch von einander getrennt und gesondert untersucht; es wurden erhalten:

orangefarbene Prismen . . .	7.85 g,	daraus 2.55 g, Oxyd = 32.5 pCt.
hellgelbe Nadelchen . . .	7.00 »	» 2.8 » = 40 »

Der Gehalt der Chromate an Oxyd war also hier gegen die vorigen Fractionen wesentlich zurückgegangen, was auf eine Anreicherung einer Erde mit kleinem Aequivalent, also Yttria, hindeutet. In der That liess sich in beiden Fractionen eine Verminderung von Erbin constatiren; sie enthielten nur noch etwa 2.5 pCt. davon. Die Oxalate erschienen nur noch ganz schwach, die Lösungen garnicht mehr gefärbt. Auch der Gehalt an Gadolinium war nach der Farbe der Oxyde zu urtheilen, noch weiter zurückgegangen. Einen wesentlichen Unterschied konnten wir mit dem Spectroskop zwischen den beiden Oxyden nicht auffinden.

Beim Eindampfen der Lösung erhielten wir das dunkelorange gefärbte Chromat einer noch leichteren Erde; 7.5 g ergaben 2.065 g Oxyd = 27.4 pCt. Das Oxyd war fast rein weiss, das Erbinspectrum in der Lösung nur angedeutet.

Fraction V, genau wie die beiden vorigen ausgeführt, lieferte sowohl direct als auch durch Eindampfen der filtrirten Flüssigkeit Chromate fast reiner Yttria. Dieselben bestanden aus prächtig orangefarbenen Prismen; direct wurden erhalten 4.2, beim Eindampfen 1.5 g

Oxyd. Farbe der Oxyde rein weiss, keine Spur von Absorptionsspectrum selbst in sehr concentrirter Lösung. Fast genau so verhielt sich das Oxyd von

Fraction VI, den Rest der in Lösung befindlichen Erden darstellend, 5.7 g Chromate, daraus 1.5 g Oxyd = 27.4 pCt. Der Niederschlag wurde mit einem grossen Ueberschuss Kaliumchromat, 250 ccm einer 10-procentigen Lösung, hergestellt, um alle Erden auszufällen. Auch hier war der Niederschlag einheitlich und bestand aus tiefroth gefärbten, kurzen Prismen, welche sich häufig zu symmetrisch-sternförmigen, aus vier Einzelkrystallen bestehenden Gebilden aneinanderlagerten.

Die restirende Lösung, aus der Kaliumchromat nichts mehr fällte, wurde mit Natronlauge behandelt; der schleimige Niederschlag bestand aus Magnesia, Kalk, Kieselsäure und Spuren von Yttria.

Atomgewichtsbestimmungen.

Zur Identificirung der Fractionen V und VI, welche allen ihren Eigenschaften nach aus reiner Yttria bestehen mussten, wurden Aequivalentgewichtsbestimmungen ausgeführt, deren Resultat wir kurz mittheilen wollen. Die endgültige Reinigung wurde in der Weise durchgeführt, dass die Oxyde etwa 1 Stunde lang über dem Gebläse geblüht, dann in reinsten, umdestillirter Salpetersäure gelöst und mit Oxalsäure gefällt wurden; diese Operation wurde viermal in Platinfässen wiederholt. Schliesslich wurde die salpetersaure Lösung im Platintiegel mit einer reinen, zweimal aus einer Platinretorte umdestillirten Schwefelsäure eingedampft und die überschüssige Schwefelsäure unter den üblichen Vorsichtsmaassregeln durch gelindes Glühen im Sandbade entfernt. Die Umwandlung der Sulfate in Oxyde geht bei der Yttria nur sehr langsam vor sich; wir mussten 15—20 Stunden lang im heftigsten Gebläsefeuer erhitzen, um Gewichtsconstanz zu erzielen. Bei der Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum wurde für das Sulfat ein specifisches Gewicht von 2.6, für das Oxyd ein solches von 5 in Anrechnung gebracht. Die Resultate waren folgende.

Fraction V:

Sulfat	1.75582 g	red.	1.75636 g
Oxyd	0.85570 »	»	0.85578 »
			SO ₃ = 0.90058 g

Daraus Atomgewicht = 90.12 (für O = 16).

Fraction VI:

Sulfat	2.46505 g	red.	2.46585 g
Oxyd	1.19511 »	»	1.19523 »
			SO ₃ = 1.27062 g

Daraus Atomgewicht = 88.97 (O = 16).

Cleve¹⁾ fand für seine durch fractionirte Fällung der Oxalate auf's Sorgfältigste gereinigte Yttria das Atomgewicht 89.02, was mit der von uns für die sechste Fraction gefundenen Zahl so gut übereinstimmt, dass wir nicht anstehen, unser Präparat für völlig reine Yttria zu halten, während Fraction V noch kleine Mengen anderer Erden mit höherem Atomgewicht enthielt.

Die specifischen Gewichte.

Ein ganz vorzügliches Mittel, um den Fortgang einer Fractionirung bei den seltenen Erden zu verfolgen, bieten die Dichten der Oxyde dar, und namentlich in der Yttria-Gruppe, wo es sich um Erden von sehr verschiedenem Aequivalentgewicht, also auch von sehr verschiedenem specifischem Gewichte handelt, können diese wichtigen Constanten oftmals die viel schwierigeren und zeitraubenderen Aequivalentgewichtsbestimmungen geradezu entbehrlich machen. Wenn man bedenkt, dass die Dichte der Yttria etwa 5, die des Erbins etwa 8.8 und die des Ytterbins ungefähr 9.2 beträgt, und dass bei sorgfältigem Arbeiten die pyknometrische Methode völlige Sicherheit der Bestimmung in der zweiten Decimale verbürgt, so sieht man ohne Weiteres ein, dass bei einem Gemisch von zwei solchen Erden eine Dichtebestimmung einer quantitativen Methode gleichkommt, in jedem Falle aber werthvolle Aufschlüsse über die Natur der zu untersuchenden Körper geben muss. Wir haben deshalb nie versäumt, diese wichtige Constante bei unseren Arbeiten zu bestimmen und geben in der nachfolgenden Tabelle die Zahlen für die oben beschriebenen Fractionen; in der letzten Columnne sind noch die Volume der bei jeder Fraction erhaltenen Oxyde beigefügt, deren Summe natürlich gleich dem Volum des Ausgangsmateriales sein muss, mithin eine Controlle bietet.

Fraction	Gewicht	Dichte	Volum
I.	1.1 g }	6.06	3.41 ccm
II.	19.6 » }		
III.	7.4 »	5.62	1.31 »
IV.	7.3 »	5.43	1.34 »
V.	5.7 »	4.87 } 4.83 }	1.28 »
VI.	1.5 »		
	42.6 g		7.34 ccm
Ausgangsmaterial	41.29 »	5.62	7.35 »

Die Uebereinstimmung ist befriedigend, umsomehr als die Gewichte der Einzelfractionen nur approximativ festgestellt wurden.

Wie man sieht, nimmt die Dichte von Fraction zu Fraction rapide ab, es werden demnach die Erden von grösstem Aequivalent-

¹⁾ Compt. rend. 95, 1225.

gewicht zuerst ausgefällt. Fraction III zeigte dasselbe specifische Gewicht, wie das Ausgangsmaterial. Auffallend sind die niedrigen Zahlen, welche wir für die reine Yttria fanden, nämlich 4.83, während Cleve und Höglund¹⁾ 5.028, Nilson und Pettersson²⁾ 5.046 angeben. Dagegen stimmt ein von Ekeberg³⁾ gefundener Werth, 4.842, gut mit unserer Zahl überein. Die Bestimmung soll später mit mehr Material wiederholt werden.

Aus unseren Dichtebestimmungen ergibt sich aber noch eine weitere, sehr wichtige Thatsache, nämlich die Gegenwart einer ziemlich bedeutenden Menge von einer Erde in dem Ausgangsgemisch, deren spec. Gewicht wahrscheinlich zwischen dem der Yttria und des Erbins liegt. Nimmt man nämlich an, es seien der Hauptsache nach nur diese beiden Oxyde vorhanden, so würde sich der Procentgehalt für Yt_2O_3 auf 68.2, für Er_2O_3 auf 31.8 berechnen, und zwar nach den einfachen Gleichungen:

$$\begin{aligned} x + y &= 100, \\ \frac{x}{4.831} + \frac{y}{8.640} &= \frac{100}{5.620} \end{aligned}$$

wo x und y die gesuchten Procentzahlen, die Nenner der zweiten Gleichung die betreffenden spec. Gewichte bedeuten. Von einem so hohen Gehalt an Erbin kann nun aber nicht die Rede sein, denn das Spectroskop ergibt im höchsten Falle 15 pCt., und es folgt daraus mit Nothwendigkeit die Gegenwart einer weiteren farblosen Erde. Nun haben wir, wie man sich erinnern wird, drei Arten von Krystallen beobachtet, nämlich rothe Prismen, olivfarbige Octaëder und feine gelbe Nadeln. Die ersteren sind bestimmt an Yttrium reiche Salze, denn reine Yttrialösungen liefern nur solche Prismen. Die Octaëder halten wir für reich an Erbium, denn sie traten hauptsächlich in den ersten Fractionen auf, die ein intensives Erbinspectrum zeigten, und es dürfte daher jenes dritte Oxyd in den gelben Nadeln angehäuft sein. Eine mit grösseren Mengen — etwa 2 kg — ausgeführte Untersuchung, die der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Postius begonnen hat, wird darüber Aufschluss geben. Erwähnen möchten wir noch, dass Lanthan gänzlich ausgeschlossen ist, da dasselbe mit Kaliumchromat einen ganz charakteristischen, scheinbar amorphen Niederschlag giebt, der in Wirklichkeit aus feinen Krystallglobuliten besteht. Auch die übrigen Ceriterden, sowie Thorium, Samarium und Gadolinium kommen nicht in Betracht, sodass also nur noch Terbin und Ytterbin bleibt. Sicherlich ist übrigens die Menge der Yttria in den Gadolinitoxydgemischen viel kleiner, als man bis jetzt angenommen hat.

¹⁾ Bih. Svensk. Vet. Afhandl. 1872, Bd. 1, Heft 8.

²⁾ Compt. rend. 91, 232. ³⁾ Philos. Mag. 14, 346.

Zum Schlusse möchten wir darauf hinweisen, wie ausserordentlich schnell die von uns gefundene Methode beim Fractioniren der Erdgemische zum Ziele führt. So gelang es uns, innerhalb kaum einer Woche etwa 15 pCt. der Yttria aus dem oben beschriebenen Material in völlig reinem Zustand zu gewinnen. Es ist dies als ein sehr günstiges Resultat zu betrachten, denn die früher gebräuchlichen Methoden führen nur sehr langsam zum Ziel, und ist deshalb ja auch Cleve der einzige, dem es bis jetzt überhaupt gelungen ist, reine Yttria zu erhalten; Bahr und Bunsen kamen nur zu einer Erde vom Atomgewicht 92.63. Auch die übrigen seltenen Erden, speciell diejenigen der Ceritgruppe lassen sich relativ leicht nach unserer Methode trennen; wir werden in kurzer Zeit über unsere Resultate bei dieser Gruppe berichten. Schon jetzt möchten wir bemerken, dass es uns gelungen ist, das Samarium aus den Monazitoxiden mit Leichtigkeit zu entfernen, sowie die Zerlegbarkeit des Praseodyms in dem Sinne, wie dies von Schottländer und Bettendorf schon vermuthet wurde, mit Sicherheit nachzuweisen.

Natürlich bedurfte es langwieriger und mühsamer Vorarbeiten, um die günstigsten Bedingungen für eine Trennung ausfindig zu machen. Der Gedanke, die seltenen Erden als Chromate fractionirt zu fällen, ist ja eigentlich nicht neu, denn schon Krüss und Loose¹⁾ haben die Einwirkung von Kaliumchromat auf Nitratlösungen studirt. Doch kamen sie dabei zu keinem Endresultat, und eine Wiederholung der Versuche der Genannten ergab, dass dies auch nicht möglich ist, weil nicht reine Chromate, sondern Gemische von diesen mit basischen Nitraten in amorpher Form sich bilden und deshalb das Verfahren von Krüss und Loose nicht mehr leisten kann, als etwa fractionirte Fällung mit Ammoniak.

München. Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

¹⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 3, 92.