

#### 54. K. A. Hofmann und O. Burger: Das Neo-Erbium.

[Mitteilung aus d. Chem. Laborat. d. Kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 11. Januar 1908; mitgeteilt in der Sitzung von  
Hrn. W. Marckwald.)

Die Zerlegung der alten Erbinerde durch Maignac<sup>1)</sup>, Nilson<sup>2)</sup> und Cleve<sup>3)</sup> führte zur Abtrennung der Begleiter Scandium, Ytterbium, Thulium und Holmium von dem eigentlichen Erbium, dem Neo-Erbium Cleves. Die Einheitlichkeit dieses Stoffes mit dem Atomgewicht  $R^{III} = 166.25$  stellten Krüß und Nilson<sup>4)</sup> in Frage, weil sie fanden, daß diese Erde je nach ihrer mineralogischen Herkunft eine in weiten Grenzen wechselnde relative Intensität der Absorptionsbanden aufwies.

Da man<sup>5)</sup> aber jetzt weiß, daß die Gegenwart mehrerer absorbierender oder auch farbloser Bestandteile in kaum kontrollierbarer Weise die relativen Stärken der Streifen und Banden beeinflusst, können solche Gründe nicht mehr gelten. Doch hat Krüß später<sup>6)</sup> ein von Nilson dargestelltes, fast reines Erbiumpräparat durch fraktionierte Fällung mit Anilin in Erden von verschiedenen Äquivalentgewichten zerlegt und daraus geschlossen: »daß wir nicht berechtigt sind, die Erbinerde als ein besonderes Oxyd  $Er_2O_3$  zu betrachten«.

Ich habe nun das sehr wertvolle Material von Nilson und Krüß weiter verarbeitet, um festzustellen, wie weit die Zerlegung getrieben werden könne, und um möglichst einheitliche Präparate zu gewinnen, an denen die interessanteste Eigentümlichkeit dieser Körperklasse, nämlich die auswählende Lichtabsorption und -emission einfacher als bisher hervortreten sollte.

Es ergab sich, daß der nach dem Verfahren von Nilson und Cleve zugänglichen Neo-Erbinerde noch Beimengungen anhaften, die aber größtenteils mit Thulium, Holmium und Dysprosium übereinstimmen. Durch die weiter unten beschriebene Reinigung wird das Atomgewicht von dem bisher angenommenen Wert:  $R^{III} = 166.25$  auf 167.43 erhöht und das Absorptionsspektrum vereinfacht; doch ließ die so bleibende Erde keine Anzeichen einer Zerlegbarkeit im Sinne von Krüß und Nilson erkennen, obwohl Trennungsmittel versucht wurden, die sich sonst als hervorragend wirksam erwiesen.

1) Archives Geneve **64**, 87 [1878]. 2) Diese Berichte **1880**, 1430.

3) Compt. rend. **89**, 708 und **91**, 382 [1879].

4) Diese Berichte **1887**, 2134.

5) Muthmann und Stützel, diese Berichte **32**, 2653 [1899]; Forsling Bih. Sv. Akad. Verh. **18**, 1, 4. 6) Ztschr. f. anorgan. Chem. **3**, 369 [1893].

Die Spektren der reinen Erde werden am Schlusse beschrieben.

Unter den zur Reinigung dienenden Methoden wurde die Fraktionierung mit salzsaurem Anilin<sup>1)</sup> verlassen, nachdem sich gezeigt hatte, daß die Entfernung von Holmium auf diesem Wege nicht erreicht werden konnte. Hierzu eignete sich die Behandlung der Salze mit konzentrierter Kaliumsulfatlösung, wodurch aus den leicht löslichen Anteilen die Holmiumlinien 640 und 536 fast ganz, die Samariumlinien völlig zum Verschwinden gebracht wurden. Die Beseitigung des Gehaltes an stärker basischen Erden gelang durch Abdampfen der Nitratlösungen mit überschüssigem Natriumnitrit zur Wasserbadtrockne und Aufnehmen mit Wasser, wobei Erbiumhydroxyd größtenteils zurückbleibt. Hierin nähert sich das Erbium dem Thor<sup>2)</sup>, während sonst die analytischen Eigenschaften nicht übereinstimmen.

Nachdem dann noch durch teilweise Krystallisation der Formiate mit den schwer löslichen Anteilen die Reste von Terbinerden entfernt worden waren, ließ das von Hrn. G. Eberhard aufgenommene Bogenspektrum neben Spuren von Yttrium und Ytterbium nur noch geringe Beimengung von Thulium, Neoholmium und Dysprosium erkennen. Durch sehr allmähliche, fraktionierte Fällung mit verdünntem Ammoniak gelang es, die Absorptionsstreifen des Thuliums völlig zum Verschwinden zu bringen und damit wohl auch die Spuren von Ytterbium auszuschalten.

Zur Abscheidung von Dysprosium und Neo-Holmium erwies sich die von Urbain<sup>3)</sup> eingeführte Methode der teilweisen Äthylsulfat-Krystallisation als sehr brauchbar. Die leicht löslichen Krystalle und die Mutterlauge enthielten kein Dysprosium mehr und zeigten nur noch in höchst konzentrierten Nitratlösungen Spuren der Holmiumlinien. Beide erwiesen sich nach Spektrum und Äquivalentgewicht als identisch.

Obwohl nun auf dieses Material die Methoden der fraktionierten Ammoniakfällung, der Nitritersetzung und der teilweisen Ammoniumcarbonatlösung<sup>4)</sup> wiederholt angewendet wurden, ergaben sich doch keine Andeutungen einer weiteren Zerlegbarkeit mehr. Das von Auer v. Welsbach<sup>5)</sup> entdeckte Verfahren, durch Krystallisation der Ammonium-Doppeloxyalate die Yttererden zu trennen, ist, wie wir bestätigen können, ganz hervorragend wirksam auch zur Scheidung von Holmium und Erbium. Unser Material verhielt sich einheitlich.

<sup>1)</sup> Krüß, Ztschr. f. anorgan. Chem. **3**, 353 [1893].

<sup>2)</sup> Vergl. Erdmann, Lehrbuch **1902**, 603.

<sup>3)</sup> Compt. rend. **142**, 785.      <sup>4)</sup> C. James, Chem. News, **95**, 181.

<sup>5)</sup> Monatshefte **27**, 942 [1906].

Nachdem durch die gebräuchlichen Reinigungsmittel: Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Oxalsäure alle Beimengungen entfernt worden waren, bestimmten wir mittels der Sulfatmethode unter Berücksichtigung der von B. Brauner<sup>1)</sup> empfohlenen Vorsichtsmaßregeln das Äquivalentgewicht. Als Gefäße dienten völlig gewichtsbeständige Platintiegel, die im regulierbaren elektrischen Widerstandsofen geheizt wurden. Nähere Orientierungsversuche führten zu ähnlichen Resultaten wie sie Brill<sup>2)</sup> an verschiedenen seltenen Erden mittels der Mikrowage erhalten hatte.

Die normale Zusammensetzung des Sulfates wird bei 400° sehr langsam, bei 475° bald erreicht und bleibt bis zu 630° erhalten. Sichere Gewichtskonstanz konnten wir in kürzester Zeit bei 580° erlangen. Das Oxyd wurde vor der Überführung in Sulfat und nach der Zersetzung des Sulfates bei 1100° gewogen, was eine sichere Kontrolle gegen Verluste bot.

Bei 850° tritt ein zweiter Haltepunkt in der Zusammensetzung des Sulfates auf, der dem basischen Salz  $(ErO)_2SO_4$  entspricht, der aber zur Bestimmung des Äquivalentgewichtes nicht genügend scharf erschien.

1. 0.9048 g Oxyd: 1.4724 g Sulfat. — 2. 0.4666 g Oxyd: 0.7594 g Sulfat. — 3. 1.4181 g Oxyd: 2.3077 g Sulfat. 4. 1.0789 g Oxyd: 1.7563 g Sulfat.

Daraus folgen unter der Annahme von dreiwertigem Metall die Atomgewichte: 1. 167.43 2. 167.37, 3. 167.43, 4. 167.28.

1 und 2 entsprechen der Mutterlauge resp. den letzten Krystallen aus der Äthylsulfatbehandlung nach Urbain, 3 und 4 den Grenzen der Ammoniumoxalatfraktionierung, wobei 3 den leicht löslichen Krystallen, 4 den schwer löslichen zukommt.

Die zuverlässigsten, weil mit den reinsten<sup>3)</sup> Materialien (vergl. Spektren) gewonnenen Werte sind 1 und 3, die vollkommen zusammenfallen, nämlich  $R^{III} = 167.43$  (O = 16, S = 32.06).

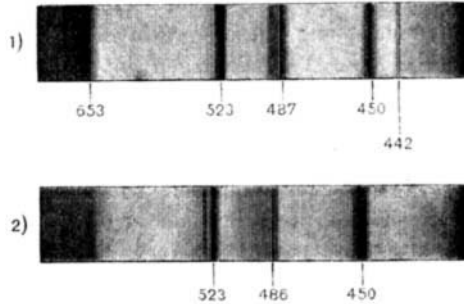
Im neuen Handbuch der anorganischen Chemie von Abegg 3. 1. 1906, 318 teilt B. Brauner mit, daß er an einem von Cleve herrührenden Erbium  $Er = 167.14$  gefunden habe, während Cleve selbst  $Er = 166.25$  angab. Das spezifische Gewicht der durch Verglühen des Sulfates bei 1100° erhaltenen Erde wurde bei 15° = 8.616 ermittelt.

<sup>1)</sup> Proc. Chem. Soc. **17**. 63 und Journ. Chem. Soc. **81**, 1243.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. anorgan. Chem. **47**, 464.

<sup>3)</sup> Sowohl bei der Krystallisation der Äthylsulfate als auch der Ammoniumdoppeloalate gehen die am schwersten entfernbaren Beimengungen von Holmium und Dysprosium in die ersten Anschüsse.

Das Absorptionsspektrum der 10-prozentigen Nitratlösung nach zwei Minuten langer Exposition und Anwendung einer 1.5 cm dicken Schicht auf einer panchromatischen Kranzplatte gibt folgende Kopie I mit den darunter stehenden Wellenlängen.



2 ist die Abbildung des Spektrums einer 1-prozentigen Lösung der Erde als Oxalat in ammoniakalischem Ammoniumcarbonat bei 5.5 cm Dicke und zwei Minuten langer Expositionsdauer.

Zur Ergänzung dieser Bilder sei bemerkt, daß dem Auge  $\lambda = 653$  der Nitratlösung stark und scharf erscheint, und daß namentlich in konzentrierten Lösungen noch  $\lambda = 667$  und  $\lambda = 541$  sichtbar werden. In der Ammoniumcarbonatlösung liegen im roten Teil zwei Streifen  $\lambda = 657$  und  $\lambda = 653$ .

Der Vergleich mit den von Forsling<sup>1)</sup> ausgeführten Messungen an dem Neo-Erbium Cleves zeigt, daß in unserem Präparat die Streifen 648, 549 und wahrscheinlich auch 453 fehlen; doch kann von einer Zerlegung im Sinne von Krüß<sup>2)</sup> und Nilson nicht gesprochen werden, weil die von ihnen dem Er  $\alpha = 653$  und dem Er  $\beta = 523$  zugeheilten Streifen ohne merkbare Verschiebung der Intensitäten geblieben sind.

Sehr interessante optische Verhältnisse zeigt das nach Art eines Glühstrumpfes präparierte Oxyd. In der Hitze eines Bunsenbrenners treten auf kontinuierlichem Grunde Emissionsbanden hervor, deren Lage mit dem Absorptionsspektrum der Nitratlösung ziemlich übereinstimmt.

Läßt man aber das durch eine Quarzlinse konzentrierte Kraterlicht einer Bogenlampe auf das Oxyd fallen, dann erscheinen sehr zahlreiche scharfe Absorptionslinien, die gruppenweise die Absorptionsgebiete einer konzentrierten Nitratlösung bedecken und die Umkehrung der Emissionsbanden vorstellen. Im Rot zählten wir zwischen  $\lambda = 669$

<sup>1)</sup> Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. **24**, I. 7.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **20**, 3067 [1887].

und  $\lambda = 646$  noch 9 Linien, deren stärkste bei 661, 653 und 651 liegen. Zwischen  $\lambda = 565$  und  $\lambda = 518$  wurden 11 Linien gemessen, von denen besonders hervortreten 540, 525, 524, 521, 519, 518. Weniger zahlreich sind die Absorptionen zwischen  $\lambda = 495$  und  $\lambda = 490$ , nämlich 3; zwischen  $\lambda = 463$  und 445 sind 2 leicht sichtbar.

Die genaue Ausmessung dieses prachtvoll scharfen Spektrums, sowie die Versuche über Veränderungen im Magnetfelde sollen an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Wie Bauer<sup>1)</sup> und Marc nachwiesen, senden die reinen Erden kein diskontinuierliches Licht aus, wenn sie von Kathodenstrahlen getroffen werden. Die Kathodoluminescenz tritt dann auf, wenn eine feste Lösung einer gefärbten Erde in einer farblosen vorliegt. Steigert man den Zusatz an gefärbter Erde, so erlischt die Luminescenz allmählich. Unser Oxyd blieb dementsprechend in der Kathodenröhre im Vergleich zu dem umgebenden Glas und zu eingestreutem Wolframrat dunkel.

### 55. K. A. Hofmann und G. Bugge: Platinblau.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]  
(Eingeg. am 11. Januar 1908; mitget. in d. Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

Bei unserer Untersuchung über das Verhalten von Nitrilen und Isonitrilen gegen Metallsalze erhielten wir<sup>2)</sup> aus Kaliumplatinchlorür und Acetonitril das schön krystallisierte gelbe Platinchlorür-*dis*-acetonitril,  $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{CH}_3.\text{CN})_2$ , und fanden, daß diese Verbindung auf Zusatz von Silbernitratlösung alsbald Cblorsilber abspaltet und dann allmählich mit tief blauer Farbe in Lösung geht.

Es ist uns nun gelungen, das schön und intensiv gefärbte Produkt zu isolieren und als Platoacetamid zu erkennen.

Weil die Entfernung von überschüssigem Silbernitrat Schwierigkeiten bereitet, wählten wir Silbersulfat, das zu gleichen Teilen mit Platinchlorür-*dis*-acetonitril und der fünffachen Menge Wasser nach mehrstündigem Schütteln bei Zimmertemperatur in demselben Sinne wie das Nitrat wirkt. Wenn die Blaufärbung nicht mehr zunimmt, vermischt man mit dem zehnfachen Volumen Methylalkohol, filtriert und fällt den Farbkörper mit überschüssigem, reinem Äther. Bei Wiederholung dieses Verfahrens und langsamem Ätherzusatz krystalli-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 2460 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 1777 [1907].