

**424. K. A. Hofmann: Zur Kenntnis der Zirkonerde und der Erbinerde aus Titanatmineral.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Über seltene Erden aus Euxenit und verwandten Mineralien habe ich in Gemeinschaft mit W. Prandtl<sup>1)</sup>, O. Burger<sup>2)</sup>, G. Bugge<sup>3)</sup> und H. Kirmreuther<sup>4)</sup> mehrfach Mitteilung gemacht.

Besonderes Interesse bot die von anderen Forschern bisher nur in mangelhafter Reinheit untersuchte Erbinerde wegen ihrer eminenten auswählenden Lichtabsorption und wegen der Fähigkeit, als festes Oxyd bei mäßiger Glühhitze ein völlig diskontinuierliches Emissionsspektrum zu liefern. Daneben wurde gefunden, daß in einem von Krantz als Euxenit von Brevig bezeichneten Mineral Zirkonerde vorkommt, der eine fremde Erde (Euxenerde genannt) anhaftet.

Nun führten die Untersuchungen von O. Hauser und F. Wirth<sup>5)</sup> zu dem Ergebnis, daß in typischen Euxeniten Zirkonerde nicht vorkommt, und daß Zirkonerde aus Wöhlerit, Uhligit, Eudialyt, Katapleit, Mosandrit und Zirkon keine analytisch verwandte Beimengung enthält.

Ich habe bei der Fortführung meiner früheren Arbeiten gefunden, daß die reinsten Stücke des von mir hauptsächlich verwendeten Mineralen sich von typischem Euxenit durch einen sehr hohen Titan-gehalt unterscheiden und sich der Zusammensetzung nach einem Titanat  $3 \text{TiO}_2, 2 \text{RO}$  nähern, und daß sie Zirkonerde enthalten, deren Bogenspektrum fremde Linien aufweist und deren Äquivalentgewicht auch bei sorgfältiger Reinigung mittels Hydroperoxydfällung über dem der Zirkonerde aus Zirkonsilicat liegt.

Die genaue Untersuchung der Erbinerde aus dem bezeichneten Mineral hat ergeben, daß durch Krystallisation des Acetylacetates und des Ammoniumdoppeloxalates, sowie durch teilweise Zersetzung des Sulfates das Neo-Erbium von Hofmann und Burger<sup>6)</sup> nicht mehr wesentlich verändert wird, nur steigt das Atomgewicht von 167.43 auf 167.68, weil sich noch Spuren von Holmium und Dysprosium entfernen lassen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 1064 [1901].      <sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 308 [1908].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **41**, 3783 [1908].

<sup>4)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. **71**, 3, 312 [1910].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **43**, 1807 [1910].      <sup>6)</sup> Diese Berichte **41**, 308 [1908].

## Analyse des Minerals.

Durch sorgfältige Auslese des mir von Dr. Krantz in Bonn als Euxenit von Brevig zugesendeten Materials gelang es, Stücke zu gewinnen, die fast kieselsäurefrei waren: glänzend schwarz, mit braunem Strich, Brechungsindex höher als 1.7, nur wenige, sehr kleine dunkle Einschlüsse enthaltend, spez. Gewicht bei 20° = 4.98—5.01.

Als Mittel von zwei gut übereinstimmenden Analysen wurde gefunden: 2.80 % Glühverlust, 4.65 %  $Nb_2O_5$ , 45.74 %  $TiO_2$ , 38.17 % seltene Erden, 0.53 %  $SiO_2$  <sup>1)</sup>, 0.33 %  $PbO$ , 2.83 %  $ZrO_2$ , 2.06 %  $Fe_2O_3$ , 2.73 %  $U_2O_5$ , 1.60 %  $CaO$ .

Die seltenen Erden enthalten an gefärbten Elementen neben Didym namentlich Erbium und Holmium in beachtenswerter Menge. Das durchschnittliche Äquivalentgewicht der seltenen Erdmetalle wurde nach der Sulfatmethode = 41.15 gefunden.

Entsprechend dem geringen Urangebalt beträgt die Gesamtstrahlung nur  $\frac{1}{32}$  von der der Pechblende.

Durch wiederholtes Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure wird das Mineral gänzlich aufgeschlossen, während nach Naumann-Zirkel Euxenit von Säuren nicht angegriffen wird und deshalb durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium aufgeschlossen werden muß.

Zur Identifizierung der Zirkonerde wurde das Kaliumdoppelfluorid dargestellt:  $ZrF_6K_2$ , farblose, glänzende, doppeltbrechende, zugespitzte Prismen mit 43.3 % Oxyd und 61.33 % Alkalisulfat statt berechnet 43.35 % Oxyd und 61.58 % Sulfat. An diesem Oxyd fand Eberhard das reine Zirkonspektrum. Außer durch Fluoridkrystallisation ließ sich das Zirkonium von dem in ziemlicher Menge begleitenden Scandium auch durch Fällung mit Natriumjodat trennen, wobei Scandium gelöst blieb.

Als nun die Mutterlaugen von der Fluoridkrystallisation durch wiederholtes Schmelzen des Oxydes mit Kaliumcarbonat, Auswaschen mit Wasser und Salzsäure von Eisen und Titan größtenteils befreit wurden, hinterblieb ein weißes Oxyd, das die Phosphorsalzperle in der Oxydations- und in der Reduktionsflamme milchweiß trübte, ein spez. Gewicht von 6.3 und ein Äquivalentgewicht von 36.2 für das Oxyd zeigte. Im Bogenspektrum waren außer Zirkon- und einigen Titanlinien als unbekannt Linien wahrzunehmen:

4519.6 | 4322.65 | 3682.43 | 3662.29 | 3253.83 | 3194.30 | 3031.32.

Die Trennung vom Titan gelingt durch Fällung des bei 360° getrockneten Sulfates aus wäßriger Lösung mittels konzentriertem Hydro-

<sup>1)</sup> Der früher gefundene hohe Kieselsäuregehalt ist wahrscheinlich durch Beimengung von viel Yttritanit zu erklären.

peroxyd. Das titanfreie Material hatte das spezifische Gewicht bei  $18^\circ = 6.628$  und für das bei  $450^\circ$  konstante Sulfat das Äquivalentgewicht des Oxydes = 34.46. Bei  $575^\circ$  entweicht Schwefelsäureanhydrid, und der Rückstand gibt an Wasser fast nur Zirkonsulfat ab. Die fremden Linien waren auch nach der Abtrennung des Titans neben den Zirkonlinien noch vorhanden; doch müßte, um deren Bedeutung sicher beurteilen zu können, ein Ausgangsmaterial gefunden werden, in dem die fragliche Substanz in erheblich größerer Menge vorkommt als in dem mir zu Gebote stehenden.

Dagegen bieten die durch Oxalsäurefällung abgeschiedenen Erden ein sehr günstiges Material für die Darstellung der gefärbten Yttererden.

#### Neo-Erbium.

Zur Reinigung wurde außer den früher<sup>1)</sup> erwähnten Methoden die Krystallisation des Ammoniumdoppeloxyalates nach Auer von Welsbach benutzt, wobei sich Holmium und Dysprosium vor dem Erbium ausscheiden. In ähnlichem Sinne wirkt die fraktionierte Krystallisation des Acetylacetonates aus Alkohol.

Die Entfernung der mit dem Erbium in die Mutterlaugen ziehenden letzten Beimengungen an Thulium und Ytterbium gelingt auch bei sehr reinem Erbium noch durch Erhitzen des Sulfates auf  $845^\circ$  während 10 Stunden und Lösen in Wasser, wobei die schwächer basischen Teile zurückbleiben. Erhitzt man das gelöste Erbiumsulfat nach dem Eindampfen auf  $950^\circ$  während 30 Minuten, so bleibt Erbiumoxyd als wasserunlöslich größtenteils zurück, während stärker basische Erden als noch lösliche Sulfate sich mit Wasser auswaschen lassen.

Die nun folgenden Angaben beziehen sich auf ein Erbiummaterial, das auch bei wiederholter Anwendung der erwähnten Methoden im Spektrum und Äquivalentgewicht keine Differenzierung mehr erkennen ließ.

Zur Entfernung von Platin, Eisen, Calcium, Alkalien und sonstigen aus den Reagenzien und Geräten stammenden Beimengungen wird die Chloridlösung 48 Stunden lang mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das Filtrat mit Ammoniak gefällt, das Hydroxyd in Salpetersäure gelöst und mit Oxalsäure das hell rosenrote Oxalat gefällt: stark doppelbrechende, rosettenförmig gruppierte Krystallflitter. Dieses Oxalat entspricht nicht der bisher angegebenen Formel mit  $9H_2O$ , sondern der wasserreicheren  $Er_2(C_2O_4)_3 + 10H_2O$ , auch wenn man wochenlang an der Luft trocknet.

Ber. Oxyd 49.17. Gef. Oxyd 49.21, 49.06, 49.01.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 308 [1910].

Nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz hinterbleibt das Trihydrat.

1.0648 g Sbst. (nach dem Verglühen): 0.6254 g Oxyd. — 0.5246 g Sbst. (nach dem Verglühen): 0.3074 g Oxyd. — 0.7630 g Sbst.: 0.4486 g Oxyd. — 0.3926 g Sbst.: 0.1625 g CO<sub>2</sub>, 0.0378 g H<sub>2</sub>O.

Er<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O. Ber. Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 58.65, C 11.02, H 0.92.  
Gef. » 58.72, 58.59, 58.79, • 11.29, • 1.07.

Wie schwach basisch das Erbiumoxyd ist, zeigt die Tatsache, daß bei längerem Erhitzen des Oxalates auf 575° fast reines Oxyd hinterbleibt: 0.5468 g Rückstand statt 0.5431 g Oxyd. Das Carbonat zerfällt also schon bei dieser Temperatur fast vollständig. Bei 845° entsteht das absolut reine Oxyd. Auch der Schwefelsäurerest wird durch Glühen (bei 1055°) gänzlich ausgetrieben, wie später gezeigt werden soll.

Das rein rosafarbene Oxyd wird durch Kathodenstrahlen, wie sie ein großer Funkeninduktor mit Wehelt-Unterbrecher liefert, nicht zum Leuchten gebracht, sendet aber, in einer Spiritus- oder Gasflamme glühend, grünes, diskontinuierliches Licht aus. Hierüber wie über das im reflektierten Licht erscheinende linienreiche Absorptionsspektrum wurde von mir schon anderweitig<sup>1)</sup> berichtet.

Neuerdings hat sich gezeigt, daß das Reflexspektrum des Erbiumoxydes in Verdünnung mit anderen Oxyden ungeändert bleibt, wenn keine Bindung eintritt. Kommt solche zustande, so verschwinden die Linien, und an ihre Stelle treten unscharfe Absorptionsbänder.

Löst man z. B. Erbiumoxyd und Magnesiumoxyd entsprechend dem Atomverhältnis 1:24 in verdünnter Salpetersäure, dampft ein und glüht, so zeigt das hinterbleibende Oxydgemisch die Hauptlinien der grünen Gruppe der Lage nach ganz unverändert:

$\lambda = 527.5, 526.3, 525.6, 523.7, 521.8, 520.4, 519.3.$

Dasselbe gilt von mechanischen Mischungen aus Erbiumoxyd mit Magnesia, Zirkonerde, Tonerde, Titandioxyd, auch wenn die Durchmischung den äußersten Grad der Verteilung erreicht hat. Bei dem Mischungsverhältnis von 1 Er auf 245 Al sind außer den Oxydlinien im grünen auch noch die im roten Gebiet sichtbar.

Dagegen bieten die beim Glühen der gemischten Nitate hinterbleibenden Verbindungen von Erbiumoxyd mit Zirkonerde, Tonerde, Titandioxyd ganz andere Absorptionssbilder.

Z. B. Erbium mit Zirkon als Oxyd im Atomverhältnis 1:1.07 verbunden: 664—646 starkes Band, 549—543 mäßig starkes Band, 529—517 starkes Band, 492—486 mäßig starkes Band.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 3783 [1908]; Zeitschr. f. physik. Chem. **71**, 312 [1910].

Bei dem Atomverhältnis 1 Er zu 4.3 Zr gewahrt man nur von 526—517 ein Absorptionsband.

Auch Erbiumtitanat und Erbiumaluminat zeigen nur das Band 524.6—517.5, wenn das saure Oxyd stark überwiegt. Kühlung mit flüssiger Luft bewirkt keine Linienauflösung der bandartigen Absorption im reflektierten Licht, nur wird dann auch noch das Band 661—646 sichtbar.

Der Lage nach stimmen diese Bänder mit den Liniengruppen überein, die das reine Oxyd oder das nur mechanisch gemengte Oxyd zeigt; nach dem Habitus gleichen sie den Absorptionen der gelösten Salze oder des Acetylacetonates. Dies bestätigt die früher<sup>1)</sup> von mir entwickelte Ansicht, daß bei Betätigung der Nebenvalenzen des Erbiumatoms gegen sauerstoffhaltige Moleküle die lichtabsorbierenden, gelockerten Valenzelektronen gebunden werden.

Rohes, viel Yttererden enthaltendes Oxyd zeigt die stärkeren Reflexlinien des reinen Erbiumoxydes nach Lage und Schärfe unverändert, woraus man schließen darf, daß diese Oxyde lediglich Gemische und nicht, wie man angenommen hat, Verbindungen der Erdoxyde sind.

Zur Äquivalentgewichtsbestimmung eignet sich die Synthese und die Analyse des bei 575° gewichtskonstanten Sulfates, wenn man während des Erhitzens, Erkaltens und Wägens den Zutritt von feuchter Luft ausschließt.

- |    |                         |                 |            |                |
|----|-------------------------|-----------------|------------|----------------|
| 1. | 0.3117 g Oxyd lieferten | 0.5070 g Sulfat | und dieses | 0.3117 g Oxyd. |
| 2. | 0.4486 » » »            | 0.7296 » » »    | » » »      | 0.44863 » »    |
| 3. | 0.3718 » » »            | 0.6048 » » »    | » » »      | 0.3718 » »     |

Daraus folgen für Er<sup>III</sup> die Atomgewichte 167.67, 167.73, 167.64, wenn O = 16 und S = 32.07 angenommen werden.

Da 1, 2, 3 mit verschiedenen, aus der Ammonoxalat-Krystallisation gewonnenen Präparaten durchgeführt wurden, ist das Mittel R<sup>III</sup> = **167.68** der durch die vorerwähnten Methoden erreichbare Endwert für die beim Erhitzen des Sulfates auf 845° löslich bleibenden Fraktionen. Spektralanalytisch war kein Ytterbium mehr nachzuweisen. Dagegen enthalten die bei 845° am leichtesten zersetzbaren und damit in Wasser unlöslich werdenden Anteile etwas Ytterbium und wohl auch Spuren von Thulium, jedoch so wenig, daß das Atomgewicht nicht wesentlich dadurch beeinflusst wird.

0.5431 g Oxyd lieferten 0.8830 g Sulfat und dieses 0.5432 g Oxyd daraus folgt für R<sup>III</sup> = 167.88.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 71, 312 [1910].

Wird das Sulfat des reinsten Erbiums bedeutend über  $575^{\circ}$  erhitzt, so tritt allmählich das basische Sulfat  $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$  auf, aber erst bei  $845^{\circ}$  erfolgt dieser Vorgang für analytische Zwecke hinreichend schnell<sup>1)</sup>.

0.8830 g Sulfat blieben bei  $575^{\circ}$  während 34 Stunden konstant, wogen nach 18-stündigem Erhitzen auf  $650^{\circ} = 0.8816$  g, nach 6-stündigem Erhitzen auf  $750^{\circ} = 0.8796$  g, wurden bei  $845^{\circ}$  konstant  $= 0.6566$  g, nahmen bei  $950^{\circ}$  wieder ab und wurden bei  $1055^{\circ}$  mit 0.5432 g als Oxyd konstant.

Der bei  $845^{\circ}$  beobachtete Haltepunkt entspricht dem basischen Sulfat  $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$  mit 17.24%  $\text{SO}_3$  berechnet, 17.27%  $\text{SO}_3$  gefunden. Zu demselben Resultat führte der Versuch mit dem völlig reinen Erbiumsulfat 2 der vorausgehenden Atomgewichtsbestimmung.

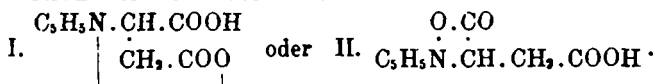
#### 425. O. Lutz: Über eine eigenartige Reaktion der Maleinsäure.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Die Rolle des Pyridins und Chinolins als Mittel, welche Halogenwasserstoff leicht abspalten, ist allbekannt. Hierbei entstehen meistens Körper ungesättigten Charakters, indem Halogen und Wasserstoff von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen abgetrennt werden. In anderen Fällen wird das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe entnommen, und es tritt gleichzeitig Substitution durch die erwähnten Basen ein, indem Körper von Betaincharakter entstehen, wie z. B. bei der Einwirkung von Pyridin auf Monochloressigsäure<sup>2)</sup>.

Vor einiger Zeit<sup>3)</sup> zeigte ich, daß auch zweibasische, halogensubstituierte Säuren, wie z. B. die Halogenbernsteinsäuren, bei der Einwirkung von Pyridin Produkte von betainartigem Charakter bilden. So liefern Brom- oder Chlorbernsteinsäure und Pyridin in wäßriger oder alkoholischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur Verbindungen, denen ich nach ihrem Verhalten eine der nachfolgenden beiden Strukturformeln zuschreiben mußte:



<sup>1)</sup> cf. Brill, Zeitschr. f. anorg. Chem. **47**, 467.

<sup>2)</sup> Vongerichten, diese Berichte **15**, 1251 [1882].

<sup>3)</sup> Chem. Zentralbl. **1900**, II, 1011; Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **41**, 1579 [1909].