

Über die seltenen Erden.

Von Dr. **Carl Auer von Welsbach.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1884.)

Im Verlaufe meiner Arbeiten über die Erden des Gadolinitis von Ytterby stellte sich die Nothwendigkeit heraus, auch diejenigen Mineralien einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen, die andere oder, was in den meisten Fällen gilt, reichlichere Mengen gewisser Erden enthalten, als das zuerst untersuchte Fossil.

Diese weiteren Untersuchungen haben ergeben, dass das „Oxydverfahren“, das ich in einigen Anwendungen gelegentlich der früheren Arbeit zu besprechen hatte, von allgemeiner Bedeutung für die Trennung der seltenen Erden ist.

Nicht nur, dass man damit eine überraschend einfache und vollständige Trennung der Ytterit- von den Cererden erreicht, man scheidet auf diese Weise z. B. das Ytterbium vom Erbium, das Cer von allen anderen, sehr einfach das Lanthan von Didym u. s. f.

Nach diesen Resultaten kann ich dasselbe, wie folgt, charakterisiren:

Durch Zusatz der feinvertheilten Oxyde zur Lösung gewisser Verbindungen der seltenen Erden werden diese durch die ganze Masse hin in gleichmässiger und den Umständen entsprechender Intensität basisch gemacht, um dergestalt die verschiedene Tendenz der Verbindungen dieser Elemente, welche in dieser Hinsicht eine grosse Reihe bilden, basisch zu werden, zum präcisen Ausdruck zu bringen.

Bestimmt charakterisirte Körper, die eine Trennung von der Mutterlauge leicht ermöglichen, resultiren aus diesem Prozesse.

Obwohl sonach die Reaction in gleicher Weise eingeleitet wird, das Trennungsverfahren also einheitlich gemacht ist, ist es

doch je nach der Art des zu scheidenden Gemenges den mannigfachsten Modificationen zu unterwerfen. Es richtet sich dann selbstverständlich nach der Natur des die Hauptmenge in dem jeweiligen Oxydgemenge bildenden Körpers in welcher Reihenfolge die Modificationen des Verfahrens zur Anwendung kommen.

So führt man zur Trennung der Ytterit-Erden von den Cerit-Erden die Reaction nur so weit, dass die basischen und nicht die überbasischen Salze (Nitrate) entstehen, weil erstere sich unter allen Verhältnissen leichter und reichlicher bilden, sich von Cer befreien lassen etc. und weil diese Verbindungsstufe unter gleichen Umständen bei Didym und Lanthan für sich gar nicht erhalten werden kann. Die betreffenden überbasischen Salze können dagegen leicht erzeugt werden, wodurch eine gleich vollständige Trennung eben ausgeschlossen wäre.

Wenn später mit den überbasischen Salzen weiter getrennt wird, so liegt das entweder in der Natur der Verbindungen oder der zu trennenden Körper.

Bei der Trennung der Cerit-Erden, wie sie im Cerit erhalten sind, wird natürlich mit der Abscheidung des Cers begonnen, da das Oxydgemenge hauptsächlich (90⁰/₁₀) aus diesem besteht, und die etwa $\frac{1}{2}$ ⁰/₁₀ betragenden Ytterit-Erden werden zuletzt getrennt, was, wie aus der weiter unten angeführten Arbeit sich ergibt, durchaus kein Abweichen vom systematischen Gange involvirt.

Zu betonen habe ich noch, dass die Oxyde immer nur das Mittel sind, die Lösungen basisch zu machen, es hätte in gleicher Weise die Reduction durch Kalk etwa erfolgen können. Je nach der Zusammensetzung des Oxydgemenges etc. ist zwar die Reactionsfähigkeit verschieden, dadurch aber werden nur die nöthige Dauer der Einwirkung und die sie begleitenden Umstände variirt werden; das Endresultat ist in allen in Frage kommenden Fällen doch das gleiche, der verschiedene Grad von Basicität bleibt demnach immer das leitende Princip der Haupttrennungen. Das ist von grosser Wichtigkeit. Damit werden aus den in Arbeit genommenen Mineralien, wie Gadolinit, Cerit, Samarskit direct vergleichbare Producte erhalten. Specielle Reactionen fanden sonach nur bei schon fast rein erhaltenen Präparaten Anwendung. Die Intentionen, die mich bei der Durchführung dieser

jahrelang währenden Untersuchung in dieser Beziehung leiteten, glaube ich damit klar genug gemacht zu haben.

Es ist hier nicht der Ort, an der Hand der Geschichte dieses Theiles der Chemie dieses weiter zu begründen, ich behalte mir ohnedies vor, die vorhandene Literatur nach Veröffentlichung meiner eigenen Arbeiten eingehend zu besprechen.

Zwei Momente habe ich noch zu erwähnen, deren Bedeutung sich daraus ergibt, dass man sie bisher als Kriterium für die Erkennung und das Auffinden von Elementen der Gruppe der seltenen Erden gelten liess, das ist erstens das Absorptionsspectrum und das Emissionsspectrum und zweitens die Äquivalentgewichtsbestimmung. Man hat sich bisher meines Wissens die Frage nicht vorgelegt, kann man mit dem Auftreten eines neuen Streifens in einer nicht etwa so langen Schichte der Lösung, dass die Feinheiten der intensiveren Absorptionsbänder verloren gehen würden, auf die Existenz eines neuen Elementes schliessen, oder aber kann man aus der nachdrücklichen Veränderung der Intensität der Absorptionsstreifen eines Spectrums unter einander bei verschiedenen Lösungen die Möglichkeit der Dissociation des das Absorptionsspectrum gebenden Körpers folgern; natürlich sind hier die äusseren Verhältnisse der ersten Beobachtung, Concentration der Lösung, Säuregehalt etc. beibehalten.

Weiters, in wie weit man aus dem Emissionsspectrum in ähnlicher Weise eine Folgerung machen könne. So viel ich weiss, war bisher kein Fall bekannt, dass durch minimalen Zusatz anderer Körper zu einer ein deutliches Emissionsspectrum gebenden Erde eine totale Veränderung des in Rede stehenden Spectrums hervorgerufen werden kann, so zwar, dass nun ein ganz neues leuchtendes Spectrum entsteht. Ferner, ob die als Basis für eine Reihe von Arbeiten, wie schon früher erwähnt, fungirende Äquivalentgewichtsbestimmung als solche — abgesehen von dem Vorhandensein von mehr als zwei oder nur einem Elemente — auch ohne Einwurf gelten könne. Viele Erscheinungen besagen unzweifelhaft, dass eine bestimmte Verbindungsfähigkeit der Erden untereinander besteht, so zwar, dass das gefällte und geglühte Gemenge nicht mehr durch chemische Agentien sofort als solches erkannt werden könnte, trotz der verschiedensten Eigenschaften jeder einzelnen Erde im reinen Zustande.

Über alle diese Fragen werde ich in einer der nächsten Abhandlungen an der Hand der festgestellten Beziehungen zu entscheiden versuchen.

Schon früher habe ich die Untersuchung des Funkenspectrums der Erden als absolut sicheres und allgemeines Mittel der Forschung auf diesem Gebiete als Grundlage meiner Arbeiten angegeben und habe jüngst über mein Spectralverfahren¹ eingehend berichtet.

Ich gab schon damals an, die Untersuchungsmethode weiter entwickeln zu wollen. Da die Resultate meiner Bestrebungen in dem Rahmen einer chemischen Arbeit ihrer Allgemeinheit wegen nicht mehr eingefügt werden können, so habe ich sie meiner demnächst der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften vorzulegenden Arbeit „Beiträge zur Spectralanalyse“ beigegeben. Ich werde im Übrigen am rechten Orte eine ganz kurze Besprechung der diesbezüglichen Verfahren geben.

Ich lasse nun in kurzen Intervallen die speciellen Theile folgen, in welchen ich noch die Gewinnungs- und Verarbeitungsweise der Erden des Cerits und Samarskits beschreibe. Diese Arbeiten schliessen zugleich die Darlegung der Trennungsmethoden, die im Grunde genommen bei jedem von mir verarbeiteten Minerale sämmtlich Anwendung fanden, ab.

Mit der Schilderung des allgemeinen Theiles auf dem Gebiete der seltenen Erden, das sind die variablen und constanten Erscheinungen, finden diese Arbeiten dann ihren Abschluss.

Über die Erden des Cerits.

Die bisherigen Trennungsverfahren gestatteten nicht — abgesehen von dem gerade bei diesem Minerale gänzlich fehlenden systematischen Gange des Scheidungsprocesses — grosse Quantitäten der Erden ohne viele Operationen und ohne Verlust an Material zu verarbeiten. Darauf hatte ich ganz besonders zu achten, da ich mehr als sieben Kilogramm der Roh-Erden in Arbeit nehmen musste.

¹ Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften zu Wien, Decemberheft d. Jahrganges 1883.

Bei solchen Mengen ist ja ein einziges Auflösen, nachheriges Fällen und Glühen in unseren für solche Verarbeitungen meist nicht eingerichteten, wissenschaftlichen Laboratorien eine viel Zeit in Anspruch nehmende Arbeit.

Vorerst will ich die Aufschlussmethode und den Weg bis zur Gewinnung der Roh-Erden flüchtig berühren.

Der Cerit, bekanntlich in der reichlich vorkommenden derben Art ein Aggregat vieler Körper, die in ihrem zufälligen Zusammentreffen kein chemisches Interesse in Anspruch nehmen können, enthält unter diesen und das ist wichtig, mindestens zwei, seltene Erden enthaltende Mineralien.

Das eine, den überwiegenden Hauptbestandtheil des Cerits ausmachend, von dem ich in dieser Arbeit spreche, ist in Salzsäure leicht aufschliessbar und mag ungefähr das enthalten, was den reinen, krystallisirten Cerit charakterisirt. Das andere ist mit Salzsäure nicht aufschliessbar und kann auf diese Weise von dem ersten geschieden werden. Von Schwefelsäure wird es aufgeschlossen. Eine specielle Untersuchung desselben habe ich nur soweit unternommen, um die wichtigsten Bestandtheile ungefähr festzustellen. Diese sind von den seltenen Erden Cer, Ytterium, Didym, Lanthan.

Nachdem von der in Arbeit zu nehmenden Quantität wenigstens die eine Hälfte im freien Feuer geglüht und rasch gelöscht worden ist, zerstösst man das Mineral so weit, dass die grössten Körner etwa die Grösse eines Hanfkornes haben. Also nicht feingepulvert oder gar geschlämmt, was die Verarbeitung enorm erschweren würde.

In dieser Form behandelt man den Cerit klein mit Rohsalzsäure auf dem Wasserbade in einer grossen Porzellanschale.

Mit der Einwirkung der Säure beginnt zugleich mit dem Aufschliessen eine schwache Chlorentwicklung, von der höher oxydirten Cer-Verbindung des geglühten Cerits herrührend.

Man dampft bis fast zur Trockene ein, zieht dann mit angesäuertem, heissem Wasser die gebildeten Chloride aus und behandelt die feuchte Masse noch einige Male in gleicher Weise mit Salzsäure.

Schliesslich bleibt die Kieselsäure in Gestalt der ursprünglichen Körner zurück.

Falls dem Cerit nichts von dem erwähnten zweiten Minerale beigemengt war — was selten vorkommen, bei grösseren Stücken nie zu finden sein dürfte — so ist die Kieselsäure weiss; im Gegenfalle erkennt man nun deutlich das Gemenge. Das unaufgeschlossene Mineral durchzieht die Kieselsäurekörner in feinen Schichten oder derberen Formen.

Die gewonnene Mutterlauge lässt man von der fein aufgeschlammten Kieselsäure — aus dem nicht zu vermeidenden feingepulverten Cerit stammend — klären und filtrirt später den Rest. Man engt sie ein, filtrirt eventuell abermals und fällt dann die Chloride aus der sauren Lösung mit Oxalsäure aus.

Bei dieser Fällung hat man darauf zu achten, dass die ausfallenden Oxalate nicht zu dicht sind; es empfiehlt sich deshalb dass die Temperatur der ziemlich verdünnten Lösung ungefähr 50° Celsius nicht übersteigt. Für den folgenden Trennungsprocess ist dies von Bedeutung.

Man bringt den Oxalatniederschlag in eine grosse Porzellanschale, wäscht erst mit etwas destillirtem Wasser, später mit dem der Leitung und darnach wieder mit destillirtem Wasser aus und lässt abtropfen. Das ablaufende letzte Waschwasser muss farblos sein.

Die zuerst abgegossene Mutterlauge enthält mit Ausnahme der seltenen Erden, so gut wie alle in der ursprünglichen Lösung enthalten gewesenen Körper.

Mit Schwefelwasserstoff wurde nicht gefällt; die nur in Spuren den Oxalaten beigemischten, durch H_2S in saurer Lösung fällbaren Körper stören die nun folgenden Operationen nicht im Geringsten und werden bei der späteren zweiten Fällung der erhaltenen Producte vollends entfernt. Eine specielle Untersuchung der Mutterlauge füge ich dieser Arbeit nicht bei.

Die in der eben beschriebenen Weise gewonnenen Oxalate bilden ein schwach rosafarbenes, krystallinisches Pulver.

Das nun folgende Glühen nimmt man in einer blank gescheuerten Eisenschale über dem Fünfzehnbrenner vor.

Die Oxyde verunreinigen sich dabei nicht nennenswerth; sollten kleine Partikelchen von Hammerschlag sich loslösen, was man überdies leicht umgehen kann, schadet das nicht viel; sie bleiben alle bei der späteren Behandlung zurück.

So erhalten, bilden die Oxyde ein dunkel rothbraunes, etwas schweres Pulver.

Man schreitet nun schon jetzt zur ersten Trennung.

Bei meinen Verarbeitungen habe ich drei Kilogramm immer auf einmal in Arbeit genommen.

Die erste Scheidung findet, wie schon erwähnt, statt zwischen Cer einerseits und den übrigen Erden andererseits, also hauptsächlich Di und La.

Auf ein Kilogramm Erden wägt man sich ein Kilogramm concentrirte Salpetersäure ab und etwa das gleiche Gewicht Wasser. Man kann nun die weniger fein vertheilten Oxyde zuerst lösen und gibt dann die übrigen zu, oder aber behandelt sofort die ganze Menge erst ohne Erwärmen, dann am Wasserbade mit der erwähnten Quantität Salpetersäure und Wasser; anfangs erhitzt sich die Mischung durch den chemischen Process selbst. Unter zeitweiligem Umrühren digerirt man dann noch mindestens 10 Stunden. Die Farbe geht aus dem Dunkelrothbraunen allmählig in eine blassröthliche über.

Unbekümmert, ob noch Oxydtheilchen in der Masse vorhanden sind oder nicht, unterbricht man das Erhitzen und lässt über Nacht klären. Am nächsten Tage kann man die schön amethystfarbene Lösung abziehen. Man sieht nun nach, ob noch Oxydtheilchen im Niederschlage vorhanden sind. Das gelingt ganz einfach. Man nimmt ein Bischen aus der untersten Schichte heraus, bringt auf ein Uhrglas und gibt unter Umrühren so lange Wasser zu, bis Alles sich gelöst hat. Die Lösung ist tief rothbraun. Man sieht sofort oder nach kurzer Zeit nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit braune Partikelchen, falls sich noch Oxyde der Einwirkung entzogen hätten.

Die ganz kleinen Theilchen sind jedenfalls längst gelöst. Falls also grössere nachgewiesen würden, was, ich betone es, bei genauer Behandlung von Anfang an nicht der Fall zu sein braucht, so setzt man neuerdings Salpetersäure und Wasser zu. 100 Gramm ersterer genügen unter allen Umständen; man wiederholt das Digeriren unter Erneuerung des verdunstenden Wassers.

Übrigens kann man auf diese abermalige Behandlung bei dem folgenden Prozesse auch ganz verzichten.

Alle weiteren Arbeiten sind nun rasch durchzuführen.

Man versetzt den erhaltenen Niederschlag mit so viel Wasser als das Volumen der abgossenen ersten Didym- und Lanthaulösung betragen hat, giesst in ein grosses Standglas, lässt klären und hebt nach vollständigem Zubodensetzen des Niederschlages die nun violettrosafarbene Lösung ab.

Alle bisher erhaltenen Lösungen enthalten keine, höchstens die letzten eine Spur Cer. Den Cer-Niederschlag löst man nun unter Umrühren im Wasser auf; im Falle keine Oxydtheilchen dem Niederschlage beigemischt waren, braucht man bis zur völligen Lösung es nur in dem Falle zu bringen, wenn man die Spur von Kieselsäure schon hier abfiltriren will.

Man filtrirt also entweder ab, oder lässt im Falle des nicht vollständigen Lösens klären. Alle schwereren Theilchen setzen sich zu Boden.

Die so erhaltenen Lösungen oder Emulsionen werden mit mässig verdünnter Salpetersäure gefällt, und zwar setzt man Salpetersäure nicht bis zur scheinbar vollständigen Fällung zu. Der ausgefällte Körper ist, was die Cer-Verbindung anbelangt, identisch mit dem früheren. Diese Reaction hat im Gebiete der Chemie mit Ausnahme einer ähnlich verlaufenden des Thoriums kein Analogon.

Den Niederschlag lässt man absetzen; die rothe Mutterlauge wird dann vom schwach rosafarben scheinenden Niederschlage abgezogen. Sie enthält Cer und die in der Mutterlauge noch enthalten gewesenen übrigen Erden.

Man filtrirt ab und wäscht mit einer Lösung von Ammonitrat aus, oder aber besser man löst abermals in Wasser (der Niederschlag ist jetzt in Wasser leicht löslich) und fällt jetzt mit Ammoniumnitrat oder Salpetersäure.

Jetzt kann der Niederschlag mit angesäuertem Wasser gewaschen werden. Will man das Auswaschen dieses voluminösen Körpers vermeiden, kann man sich noch einer anderen, bequemen Methode bedienen.

Man löst den zuerst erhaltenen Niederschlag in concentrirter Salpetersäure auf, verdünnt später, wobei keine reichliche Trübung auftreten darf, filtrirt dann ab, versetzt jetzt die in der Porzellanschale befindliche rothe Lösung mit viel Salpetersäure

und Ammoniumnitrat und dampft ein, bis sich kleine Kryställchen an der Oberfläche auszuscheiden beginnen. Man stellt jetzt zur Krystallisation zur Seite. Bald krystallisirt die Doppelverbindung mit Ammoniumnitrat aus in schönen, purpurrothen Krystallkrusten. Die Mutterlauge wird noch so viel Salpetersäure enthalten, dass sie stark sauer riecht. Durch weiteres Eindampfen lässt sich das Cer fast völlig ausscheiden. Die geringe Menge übriger Erden bleibt in der schliesslich gelb gewordenen Mutterlauge zurück.

Die erhaltenen Krystalle können aus Wasser umkrystallisirt werden. Man setzt auch hier Salpetersäure zu; die ursprünglich gelbrothe Lösung färbt sich dadurch purpurroth.

Ein Überschuss von Ammoniumnitrat schadet nicht, da die übrigen Erden diese Verbindung unter diesen Umständen nicht zu bilden im Stande sind.

In der letzten Abhandlung werde ich auf alle diese Verbindungen zurückkommen. Die wässrige Lösung des erst erwähnten Körpers lässt sich ohne Zersetzung kochen und scheidet sich beim Abdampfen unverändert wieder ab.

Sie wird durch die Nitrate des Didym und Lanthan etc., so auch durch Ammoniumnitrat Kaliumnitrat aus der wässrigen Lösung gefällt, und zwar in den letzteren Fällen zum Theil als ein in Wasser unlöslicher Körper.

Diese Reactionen geben die übrigen Elemente der Gruppe der seltenen Erden nicht.

Darauf gründet sich die Reindarstellung.

Die genannten Cer-hältigen Mutterlaugen, höchstens den sechsten Theil der in Arbeit genommenen Erden enthaltend, werden in gleicher Weise, wie früher behandelt; nur kann man jetzt die Oxalate viel feiner erhalten, die Reaction verläuft dann schneller und vollständiger als zuerst, wo mit der Fällung auch die Trennung von den übrigen Körpern bewerkstelligt werden musste.

Die wissenschaftliche Grundlage des bisherigen Trennungsvorganges ist ganz einfach. Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die Oxyde bilden sich die Nitrate aller Erden des Gemenges, und durch die weitere Einwirkung der Oxyde auf die Nitratlösung geht Cer — dasjenige Element, das am leichtesten,

selbst in saurer Lösung noch, basisch wird — in den Niederschlag. Die Analyse dieses Körpers findet sich in der letzten Abhandlung dieser Untersuchungen, wo ich, wie gesagt, auf die Verbindungen der seltenen Erden näher eingehen werde.

Die Mutterlauge ist frei von dieser Cer-Verbindung, weil sie in der Lösung der Nitate des Didyms und Lanthans eben nicht löslich ist.

Im Vorhinein wäre diese Trennungsmethode, so lange nur Didym und Lanthan oder auch eine ganz kleine Menge von Ytterit-Erden zugegen wäre, einspruchsfrei, aus dem einfachen Grunde, weil unter den geschilderten Umständen Didym und Lanthan nicht überbasisch werden; nur diese aber sind unlöslich und dabei leicht in verdünnter Salpetersäure löslich; schwer lösliche basische Salze existiren von Didym und Lanthan aber nicht. Die überbasischen Salze dieser Körper bilden sich unter anderen Umständen, die ich weiter unten eingehend zu besprechen habe. Was nun das Vorhandensein einer kleinen Menge von Ytterit-Erden anbelangt, die natürlich auch basisch geworden wären, so sind die basisch-salpetersauren in der nicht concentrirten Lösung von Didym- und Lanthan-Nitrat verhältnissmässig leicht löslich. Im Falle der Gegenwart einer grösseren Menge — ich habe ein derartiges Mineral nicht verarbeitet — würden die basischen beim Verdünnen mit Wasser überbasisch geworden sein und bei dem späteren Fällen mit Salpetersäure in Lösung gegangen sein, denn sie sind in ganz schwach sauren Flüssigkeiten löslich.

Die weitere Trennung würde dann nach Zugabe der die Ytterit-Erden enthaltenden Lauge zur erst erhaltenen Lösung der Verarbeitungsweise des Gadolinits etwa ähnlich sein.

Ich kann nicht unerwähnt lassen, dass sich das in Arbeit genommene Oxydgemenge nicht eigentlich wie ein Gemenge verhält; das Cerdioxyd hat andere Eigenschaften, als sonst und das Gleiche gilt für die übrigen Erden.

Eine gewisse, schon erwähnte Verbindungsfähigkeit der Erden untereinander liegt hier zweifelsohne vor, sobald die gemeinschaftlich in Lösung befindlichen Körper später in Oxyde umgewandelt werden.

So würde man vergebens versuchen, die erwähnten Reactionen hervorzurufen, falls das Oxydgemenge nicht mindestens mehrere

Procente anderer Erden ausser Cer enthalten würde. So ist es z. B. ganz irrthümlich, wenn man glaubt, was für den ersten Blick wahrscheinlich ist, dass ein Gemenge von Cer-dioxyd mit Didym- und Lanthan-Oxyd bei der fast völligen Unlöslichkeit des reinen Cerdioxydes in Salpetersäure ungelöst zurückbleiben könnte, wie man es angegeben findet. Geht Didym und Lanthan in Lösung, dann kann alles in Lösung gehen. An die Gegenwart dieser Körper ist also die Reactionsfähigkeit der ganzen Menge der Cerit-Erden unbedingt geknüpft und viele früher angegebene Reactionen des Cers finden nur statt, wenn etwas Didym oder Lanthan zugegen ist.

Ich wende mich nun zur Didym- und Lanthan-Fraction zurück. Die Lösung ist tief gefärbt und zeigt nach dem Filtriren die prächtige Farbentönung des Didym-Nitrates.

Jedenfalls hat man sich über die Abwesenheit des Cer zu versichern.

Zu diesem Behufe dampft man einen kleinen Theil der Nitratlösung — am besten etwas von der zuletzt erhaltenen — in der Platinschale ein, erhitzt sorgfältig über kleiner Flamme. Im Falle nur minimaler Mengen Cer ist auch nach längerer Zeit die Nitratschmelze klar geblieben. Man erhitzt weiter bis der Innenraum der mit einem Uhrglase bedeckten Schale von den Dämpfen der Stickstoffoxyde eben tiefgelb gefärbt zu werden beginnt, kühlt jetzt ab, damit die rasch erstarrende Masse später leicht in kleinere Stückchen sich zersprengen lässt.

Man gibt nun so viel Wasser zu, dass sich später eine ziemlich concentrirte Lösung bildet und kocht.

Entsteht jetzt nach anhaltendem Kochen keine Trübung, ist Cer vollständig entfernt.

Sollte die Lösung des Didyms und Lanthans erhebliche Mengen von Cer enthalten, was aber nur bei durchaus fehlerhafter Ausführung des ganzen Verfahrens möglich ist, namentlich kann der Fehler in dem Zuvielzugeben von Salpetersäure bei der ersten Behandlung liegen, so muss man das erst beschriebene Verfahren wiederholen.

Bei Gegenwart solcher Cer-Mengen ist die Didym und Lanthan-Fraction mehr oder weniger roth gefärbt.

Zur Abscheidung desselben gelten folgende Modificationen des erwähnten Verfahrens. Man fällt einen Theil der Nitratlösung mit Oxalsäure, glüht und setzt allmählig der kochenden, ziemlich concentrirten Lösung von dem mit Wasser zu dicklichem Brei angerührten Oxyde etwas zu und kocht unter Umrühren kurze Zeit.

Die Menge der zuzusetzenden Oxyde richtet sich selbstverständlich nach der Menge des auszufällenden Cers; ein selbst nicht unerheblicher Überschuss schadet indess nicht leicht, denn so lange die Didym- und Lanthan-Lösung nicht ziemlich verdünnt ist, fallen keine tiberbasischen Salze aus.

Die richtige Menge ist indess bei einiger Übung ganz leicht zu treffen.

Hat man bei der oben geschilderten Cer-Prüfung nur ganz kleine Mengen von Cer gefunden, scheidet man sie vorderhand nicht ab.

Die von mir verarbeiteten Lösungen wurden alle dieser Probe unterworfen und es zeigte sich nur bei den zuletzt erhaltenen eine Spur von Cer.

Das Trennungsverfahren für Didym und Lanthan ist fast noch müheloser, als das eben beschriebene und dabei insoweit vollständig, dass schon nach der ersten Fällung die concentrirte Mutterlange, die das Lanthan enthält, nur mehr rosafarben ist. Der gelöste Niederschlag bildet in gleich concentrirter Form tief amethystfarbene Lösung.

Man fällt die gesammte Fraction nach Zusatz von Salpetersäure mit Oxalsäure. Jetzt werden die Spuren fremder Körper fast ganz entfernt und nur Spuren von Calcium bleiben zurück. Die Art der Fällung ist besonders wichtig. Gefällt wird die heisse, stark verdünnte Oxalsäurelösung mit der Nitratlösung. Dabei nimmt man zu Beginn überaus verdünnte, heisse Lösungen; erst später bis die ganze Flüssigkeit während des Umrührens vom Oxalatniederschlage erfüllt zu sein scheint, kann man allmählig concentrirtere nehmen.

Diese Vorsichtsmassregeln müssen aus dem Grunde befolgt werden, weil sonst das Oxalat in zu dichter Form erhalten würde. Man wäscht den Niederschlag aus, trocknet und glüht in der Platinschale.

Die nicht stark geglühten Oxyde sind schwach himmelblau; nach anhaltenderem Glühen sind sie tief rothbraun.

Zu dem Behufe der Trennung der beiden Erden löst man die eine Hälfte des Gemenges der rothbraunen Oxyde in mässig verdünnter Salpetersäure auf. Die noch schwach saure Lösung lässt man erkalten.

Nun verreibt man portionsweise die übrigen Oxyde mit der Nitratlösung in der Reibschale. Das Ganze muss schliesslich einen dünnflüssigen Brei bilden. Man giesst in eine geräumige Porzellan- schale aus, spült mit wenig Wasser nach und rührt gut um.

Die anfänglich tiefbraune Mischung wird unter gleichzeitiger Erwärmung schmutzig-blassröthlich.

Sollte die Reaction nicht in dieser Weise von statten gehen, so hat man zu concentrirte oder zu verdünnte Lösungen angewendet.

Im ersten Falle erstarrt die Masse, im zweiten muss man den Process durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützen.

In allen Fällen lässt man dann vollständig erkalten.

Das erhaltene Präparat wird nun mit kaltem Wasser extrahirt grössere und ausgewaschen.

Es ist nun im Rückstande fast das ganze Didym (einschliesslich der Ytterit-Erden, die Spuren von Cer) in der Lösung der Theil des Lanthan.

Zur weiteren Trennung wiederholt man das angegebene Verfahren. Die Lösung sei bei der Lanthan-Fraction etwas verdünnter, wie bei der Didym-Fraction, und man vermindert den Zusatz der Oxyde auf etwa die Hälfte von früher.

Man überlässt auch jetzt die Mischung bis zum völligen Erkalten sich selbst, rührt mit Wasser an, decantirt, filtrirt, und wäscht mit heissem Wasser aus.

Man erhält auf diese Weise gut etwa die Hälfte von im ursprünglichen Gemenge enthalten gewesenen Didym und Lanthan fast rein, d. h. jede Hauptfraction frei von dem Hauptbestandtheil der anderen.

Bevor ich auf die weitere Entwicklung des Trennungsverfahrens und die Untersuchung der Producte desselben eingehe, sei mir gestattet, die wissenschaftliche Grundlage des Verfahrens zu geben.

Es gründet sich darauf, dass das Di-Nitrat durch das Oxydgemeinge leichter überbasisches Salz liefert als das La-Nitrat.

Da nun aber diese Verschiedenheit nicht gar gross ist, so muss darauf geachtet werden, die Umwandlung unter solchen Umständen einzuleiten, dass sie eben beginnen kann und derart langsam verläuft.

Das ist der Grund, warum alle Verfahren, die sich auf eine partielle Zersetzung der Nitratschmelze gründen, im Vergleiche zu den Resultaten des Oxydverfahrens so ungünstig erscheinen; denn mit dem Übergiessen der Schmelze mit Wasser, sind die Bedingungen derart, dass wenigstens im Anfange jedes Element überbasische Salze geben kann. Übrigens lassen sich die Nitrate gar nicht weit genug erhitzen, da die Schmelze lange bevor genug Salpetersäure entfernt worden ist, um die Verhältnisse entstehen zu lassen, die man häufig angeführt findet, vorerst erstarrt. Bei weiterem Erhitzen aber werden die der Flamme zunächst liegenden Theile der wieder geschmolzenen Masse schon in Oxyde verwandelt, die beim späteren, nicht lange fortgesetzten Auskochen krustenartig zurückbleiben.

Die Untersuchung der oben angeführten Fractionen liess in der La-Fraction eine Spur vom Di-Spectrum erkennen. Das Funkenspectrum derselben zeigt die charakteristischen Linien des Lanthans und ist bei einem Strome von nur drei Bunsen-Elementen, mit Hilfe des jüngst beschriebenen Apparates erzeugt, ein blendend schönes. Es ist das brillanteste aller seltenen Erden, wie überhaupt aller Elemente.

Das Licht des kleinen Bogens ist völlig weiss; bei ganz geringen Mengen von Didym wird es bläulich.

Das Funkenspectrum der Di-Fraction ist dagegen gehalten ein mattes.

Es tritt eine ungeheuere Anzahl von Linien auf.

Eben noch zu erkennen ist das Spectrum des Lanthans. Deutlicher und auf den ersten Blick zu erkennen sind die Linien des Yttriums.

Die beiden dazwischen stehenden Fractionen wurden neuerdings der Trennung unterworfen.

Das so erhaltene Lanthan-Präparat sah ich, nachdem es von den Spuren des Calciums befreit war, als Material für die

weiteren Arbeiten an, deren Resultate ich nächstens vorlegen werde.

Es erübrigt mir für diesmal nur noch die Besprechung der weiteren Verarbeitung der Di-Fractionen.

Nach der dritten Behandlung, die mit noch geringerer Quantität von Oxyden, als bei der zweiten Behandlung durchgeführt wurde, zeigte der Niederschlag keine Linien des Lanthans mehr.

Ich schritt nun zur Fractionirung mit Hilfe der basisch-salpetersauren Salze.

Da ich an anderer Stelle über derartige Trennungen schon berichtet habe, kann ich mich hier kurz fassen.

Da die basisch-salpetersauren Salze der Ytterit-Erden in der concentrirten Di-Nitratlösung oder der alkoholischen verdünnten nicht löslich sind, so konnten sie mit einem kleinen Gehalte von Di abgeschieden werden. Sie wurden in der schon bekannten Weise gereinigt.

Das Funkenspectrum zeigte vor Allem deutlich die Linien des Ytteriums.

Das Emissionsspectrum war ein „Variationsspectrum“, das auf die Gegenwart direct nicht nachweisbarer Substanzen schliessen lässt.

Da ich diese merkwürdigen Erscheinungen erst ausführlicher zu besprechen habe, so muss ich ein weiteres Eingehen in die Sache unterlassen. Auch diese Fractionen waren Ausgangspunkte für weitere Trennungen.
