

# Über die Elemente der Yttergruppe

(I. Teil)

von

**C. Auer v. Welsbach,**

k. M. k. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1906.)

Als ich vor mehr als zwei Jahrzehnten meine Untersuchungen über die Erden des Gadolinits von Ytterby unterbrach, hatte ich die Überzeugung gewonnen, daß eine endgültige Erforschung der Erden der Yttergruppe nur durch großangelegte Arbeiten zu erzielen sei.

Von den Erfolgen meiner Bemühungen auf technischem Gebiete erhoffte ich die Förderung dieses Teiles der chemischen Forschung. Tatsächlich strömte auch in einer von Jahr zu Jahr sich steigernden Menge das wertvollste Rohmaterial auf den Markt. Die wissenschaftlichen Errungenschaften aber hielten mit diesem Segen nicht gleichen Schritt. Obzwar sich viele Chemiker der Erforschung dieser Gebiete zuwandten, blieben umfassende und grundlegende Arbeiten dennoch selten.

So entschloß ich mich denn vor etwa sechs Jahren, mit genügenden Hilfsmitteln ausgerüstet, die Untersuchungen über die Erden der Yttergruppe wieder aufzunehmen.

Nach jahrelanger Arbeit konnte ich, gestützt auf zahlreiche Beobachtungen, den Schluß ziehen, daß fast alle Elemente der Yttergruppe, wie sie die Chemie bisher geschildert hatte, zusammengesetzte Körper seien und daß es im Bereiche der Möglichkeit liege, die wahren Elemente zu isolieren.

Dadurch erhielten meine Arbeiten ein bestimmtes, wenn auch fernliegendes Ziel.

Ich habe es zur Zeit noch nicht erreicht; denn einige der neuen Elemente setzten bisnun ihrer Reindarstellung einen nachhaltigen Widerstand entgegen. Dies gilt namentlich für eines der Holmiumelemente, das farblose Salze bilden dürfte, sowie für das diesem chemisch am nächsten stehende Dysprosiumelement.

Daß es aber schließlich gelingen wird, auch diese Körper in reinem Zustande zu gewinnen, unterliegt kaum einem Zweifel und ist wohl nur eine Frage der Zeit.

Die Endergebnisse dieser Untersuchungen werde ich, da sie mir allgemeineres Interesse zu bieten scheinen, in einer Reihe gesonderter Abhandlungen veröffentlichen.

---

Im folgenden schildere ich die Ausführung der Vorarbeiten sowie den Verlauf der Trennungsprozesse, soweit sie sich auf die Gewinnung der Salze des Ytterbiums, Erbiums, Holmiums und Dysprosiums beziehen.

### **Die Verarbeitung des Rohmaterials.**

Das Rohmaterial bestand aus einer halben Tonne Roh-Ytteroxalate, die von der österreichischen Gasglühlichtgesellschaft aus Monazit dargestellt worden waren.

Sie enthielten ziemlich viel Ceriterden, eine nicht unbeträchtliche Menge Thor und etwas Phosphorsäure.

Da ich in meinen früher erschienenen Arbeiten wiederholt schon über die Verarbeitung von Roherden berichtet habe, so werde ich in der folgenden Darlegung nur die wichtigsten Momente der Scheidungsprozesse hervorheben.

Die schwach feuchten Oxalate wurden in dünner Schichte auf flachen Gefäßen aus Eisenblech ausgebreitet und dann in einer geräumigen Muffe unter Luftzutritt bis zur Rotglut erhitzt. Die carbonathältigen Oxyde wurden in Salpetersäure gelöst. Die klare, schwach saure Nitratlösung wurde dann mit in Wasser aufgeschlämmten, stark carbonathaltigen Oxyden

zur Abscheidung des Cers und Thors in entsprechender Menge versetzt und am Wasserbade längere Zeit digeriert. Der gebildete Niederschlag wurde mit etwas Wasser gewaschen, hierauf in einem Überschusse von Salpetersäure in der Hitze gelöst und mit Ammonnitrat versetzt. Nach dem Erkalten kristallisierte rotes, ein wenig Thor enthaltendes Ceriammonnitrat aus. Durch Einengen der Lauge ließen sich noch mehrmals Cerisalze gewinnen, bis sich schließlich bei höherer Konzentration gelbes Thor-Ceriammonnitrat ausschied.

Die Mutterlauge der Thor-Cersalze wurde nach starker Verdünnung mit Wasser mit Oxalsäure gefällt, die Oxalate in gleicher Weise, wie oben, behandelt.

Dieses Verfahren ließ ich einigemal wiederholen. Die abgeschiedenen Metasalze enthielten, wie eine später vorgenommene Prüfung zeigte, kein Scandium.

Aus den von den Metasalzen abgezogenen Laugen, die fast frei waren von Cer, Thor, Eisen, Uran u. dgl. m., schied ich direkt, also ohne zu erwärmen, die Ytterelemente durch das Oxydverfahren als basisch salpetersaure Salze ab.

Dies gelingt ganz leicht, sofern die Lösung die richtige Konzentration besitzt und die zuzusetzenden Oxyde genügend fein verteilt sind.

Zur Ausführung dieses Verfahrens, das die Verarbeitung großer Mengen Lauge ohne besondere Mühewaltung gestattet, setzt man der Nitratlösung die in Wasser aufgeschlämmten Oxyde partienweise zu und rührt dann so lange, bis die Umsetzung der Oxyde völlig beendet ist; zumeist erfolgt dies im Laufe einiger Stunden. Die gebildeten basisch salpetersauren Salze setzen sich als schwach rosafarbener Niederschlag leicht ab. Sie werden auf dem Filter gesammelt und mit Wasser, das einige Procente Salpetersäure enthält, unter Druck gewaschen.

Nach fünf- bis sechsmaliger Wiederholung dieses Verfahrens enthielt die Mutterlauge nur mehr wenig Erbium. Sie wurde abgestellt. Nun wurde die eine Hälfte der durch die erste Fällung abgeschiedenen basisch salpetersauren Salze, zum Zwecke der Umwandlung in Nitrate, mit Wasser angerührt und so lange stehen gelassen, bis die Bildung der überbasischen Salze beendet war; durch vorsichtiges Zugeben von

Salpetersäure ließ sich dann leicht, schon in der Kälte, eine klare, säurefreie Nitratlösung erhalten.

Aus dieser Lösung wurde dann die andere Hälfte der basisch salpetersauren Salze umkristallisiert.

Unter Einbeziehung der Mutterlauge der ersten Fraktion wurde in ähnlicher Weise die zweite verarbeitet und so weiter, bis die Endmutterlauge nur mehr ein schwaches Erbiumspektrum zeigte. Diese Lauge wurde wieder abgestellt. So bildete sich die erste Reihe der basisch salpetersauren Salze.

In den Mutterlaugen der folgenden Reihen stieg der Erbiumgehalt stetig an. So war beispielsweise die Mutterlauge der zehnten Reihe infolge ihres Erbiumgehaltes schon intensiv rosafarben.

Um die Erbiumfraktion möglichst frei von Yttrium zu erhalten, ließ ich den Trennungsprozeß bis zur 21. Reihe fortsetzen. Die Fraktionen dieser letzten Reihe waren voneinander nicht mehr besonders verschieden.

Die ersteren waren etwas reiner rosafarben und an Ytterbium reicher als die letzteren. Im wesentlichen enthielten sie alle neben Erbium Ytterbium, Holmium und Dysprosium. Ihr Gesamtgewicht belief sich auf ungefähr 30 *kg*.

Zur weiteren Trennung dieser Körper bediente ich mich eines neuen Verfahrens, das ich im folgenden in seinen Grundzügen schildern will.

### Das Trennungsverfahren.

Bekanntlich bilden die Erden der Yttergruppe als oxalsaurer Salze mit Ammonoxalat Doppelsalze, von denen die ammonoxalatreichsten ohne Dissoziation in einer gesättigten Lösung von Ammonoxalat löslich sind. Hierbei zeigen die Salze der verschiedenen Erden beträchtliche Löslichkeitsunterschiede.

So ist beispielsweise Ytterbiumammonoxalat mehr als zehnmal so reichlich löslich als das gleiche Holmiumsalz. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Löslichkeit dieser Doppelsalze, sofern die Ammonoxatlösung an Ammonoxalat gesättigt bleibt, in außerordentlichem Maße. Beim Abkühlen

solcher Lösungen kann man dann beobachten, daß die reichlicher löslichen Salze die Erscheinung der Übersättigung in weit höherem Grade zeigen als die weniger löslichen.

Löst man nun ein Gemenge der reinen Ytteroxalate in kochender, konzentrierter, schwach ammoniakalischer Ammonoxalatlösung auf und läßt die Lösung unter gewissen Vorsichtsmaßregeln langsam erkalten, so erhält man leicht eine Reihe von Fraktionen, die unter sich sehr verschieden sind; während die erste Fraktion sehr holmiumreich ist, enthält die letzte, die Mutterlauge, neben wenig Erbium nur mehr Ytterbium, ist also frei von Holmium. In der Lösung der leichter löslichen Doppelsalze sind somit die schwerer löslichen Salze schwer oder nicht löslich.

Diese und ähnliche Beobachtungen veranlaßten mich, das Verhalten dieser Doppelsalze unter verschiedenen Versuchsbedingungen näher zu untersuchen. Ich gewann durch diese Arbeiten den Eindruck, daß sich auf die fraktionierte Kristallisation der Ammondoppeloxalate ein neues Trennungsvorgehen für die Ytterelemente gründen ließe, das, wenn es auch technisch mancherlei Schwierigkeiten biete, dennoch besser und bequemer wäre als alle bisher üblich gewesenen.

Nachdem ich durch die Verarbeitung einer kleinen, nur wenige hundert Gramm umfassenden Menge reiner Ytteroxalate alle Einzelheiten des Verfahrens festgestellt hatte, ging ich an die Verarbeitung im großen.

An dieser Stelle will ich noch bemerken, daß sich die Natriumdoppelsalze ähnlich verhalten wie die Ammonsalze, daß sie aber hauptsächlich ihrer Schwerlöslichkeit wegen sich zur Trennung der Erden nicht eignen.

Die Kaliumsalze hingegen zeigen auffallenderweise ein ganz anderes Verhalten; so leicht löslich sie im allgemeinen sind und so schön sie kristallisieren, so geringfügig ist unter sonst gleichen Versuchsbedingungen der erzielte Trennungseffekt.

### **Die Ausführung des Trennungsvorgehens.**

Die basisch salpetersauren Salze, deren Gewinnung ich oben besprochen habe, enthielten eine kleine Menge Metasalze,

die sich vornehmlich in den ersten Fraktionen angehäuft hatten. Zur Abscheidung dieser Verbindungen wurden die basisch salpetersauren Salze mit Wasser anhaltend digeriert, das erkaltete Gemisch von überbasischen Salzen und Nitraten mit konzentrierter Salpetersäure allmählich versetzt, bis die überbasischen Salze fast ganz gelöst waren; die ziemlich konzentrierte trübe Nitratlösung wurde dann filtriert.

Die klare Lösung wurde angesäuert und nach starkem Verdünnen mit Wasser mit warmer gesättigter Ammonoxalatlösung gefällt. Die ammonoxalathaltigen Oxalatfällungen, die überaus feine, keine Konkretionen bildende Niederschläge darstellen, wurden filtriert und gewaschen.

Das Trennungsverfahren wird in folgender Weise eingeleitet. Die noch feuchten Oxalatfällungen werden mit Wasser zu einem gleichmäßigen dünnen Brei angerührt. Von diesem trägt man in eine kochende, wenig freies Ammoniak enthaltende, konzentrierte Ammonoxalatlösung unter beständigem Rühren so viel ein, als sich leicht und schnell darin aufzulösen vermag. Überschreitet man diese Grenze, was eine bleibende Trübung der Lösung zur Folge hat, so muß man schleunigst etwas festes Ammonoxalat zufügen, um die Trübung wieder zum Verschwinden zu bringen. Denn die bei mangelndem Ammonoxalat entstehenden Niederschläge lösen sich, so wie sie längere Zeit gekocht werden, nur sehr schwer und bei großem Überschuß von Ammonoxalat wieder auf.

Die klare, schön rosafarbene Lösung der Ammondoppeloxalate wird noch heiß mit der dreifachen Menge Wasser etwa oder kalt gesättigter Ammonoxalatlösung unter stetigem Umrühren langsam verdünnt. Sollte hiebei eine Trübung entstehen, so setzt man etwas heiß gesättigte Ammonoxalatlösung zu. Man bringt nun die Lösung in eine vorgewärmte, geräumige, am besten halbkugelförmige Porzellanschale, überdeckt sie mit einer Glastafel und läßt die Lauge am Wasserbade oder zweckmäßiger im Thermostaten bei ungefähr 70° C. ruhig stehen.

Je reicher die Lösung an Dysprosium und Holmium ist, desto heißer und konzentrierter hält man sie. Schon nach wenigen Stunden beginnt mit der Kristallisation des Ammon-

oxalates die Abscheidung dysprosium- und holmiumreicher Doppelsalze.

Nach 24 Stunden wird die Mutterlauge unter gleichen Vorsichtsmaßregeln, wie oben angegeben, abgegossen, worauf man die in der Schale festsitzende Kristallkruste durch Neigen der Schale abtropfen läßt.

Die Mutterlauge kommt in den Thermostaten zurück und man ermäßigt die Temperatur auf etwa 50° C.

Nun wiederholt man das Abstellen unter allmählichem Herabgehen der Temperatur etwa vier- bis fünfmal. Die letzte Mutterlauge überläßt man in der Kälte mehrere Tage sich selbst.

Man erhält auf diese Weise etwa sieben bis acht Kristallfraktionen, die untereinander bereits auffallende Verschiedenheiten zeigen. Während die erste mehr gelbrot ist, sind die mittleren rein rosafarben, die Endfraktionen blaßrosa, die Mutterlauge aber nach längerem Stehen fast farblos.

Man löst nun die Fraktionen, wenn nötig, unter Zusatz von Ammonoxalat, kochend in möglichst wenig Wasser auf, verdünnt wieder und fraktioniert in der oben geschilderten Weise. Dann vereinigt man die gleichartigen Fraktionen, löst diese wieder und setzt das Verfahren fort, wobei man stets die Mutterlauge der vorhergehenden Fraktion zur Lösung der folgenden verwendet.

Das Ordnen der Fraktionen in die Reihe geschieht nach den Kristallspektren und nicht nach den Spektren der Laugen, weil die kristallisierten Ammondoppeloxalate des Holmiums und Erbiums überaus markante, die ziemlich verdünnten Lösungen dagegen nur unscharfe Spektren haben. Man beobachtet im Spektroskop à vision directe, bei stark verengtem Spalt, am besten im Sonnenlicht oder bei Bogenlicht. Für weniger Geübte empfiehlt sich das erstere, weil die Fraunhofer'schen Linien die Orientierung wesentlich erleichtern.

Die Dispersion und Vergrößerung des Instruments muß so stark sein, daß die *D*-Linien deutlich doppelt erscheinen. Ich benütze für solche Beobachtungen ein geradsichtiges Spektroskop von Browning mit seitlich verstellbarem Spalt.

Aus der Intensität der Streifen, die ein Kristallspektrum zeigt, ist für den mit dem Verfahren Vertrauten der Rückschluß

auf die Mutterlauge im allgemeinen ziemlich leicht und sicher möglich.

Immerhin dürften hiebei kleine Versehen nicht ganz auszuschließen sein; doch schaden sie nicht viel.

Wenn man übrigens solche Bestimmungen längere Zeit geübt hat, so schärft sich das Auge für feine Farbennuancen dermaßen, daß es zumeist genügt, die Farbe der Fraktion im diffusen Tageslicht zu beobachten, um über deren Stellung in der Reihe ins klare zu kommen.

Nach mehreren Reihen werden die Anfangsfraktionen blässer, die Holmium- und Dysprosiumstreifen treten immer deutlicher hervor; in den Endgliedern dagegen verschwindet allmählich die Holmiumlinie  $\lambda = 535$ . Die Fraktionen nehmen mehr und mehr reine Rosafärbung an. Es tritt bald das charakteristische Spektrum des reinen Erbiums auf.

Mit der weiterschreitenden Trennung verschwindet in den Anfangsfraktionen die im Grün liegende Linie des Erbiums,  $\lambda = 540$ , sie nehmen eine licht orangegelbe Färbung an. Ihre Schwerlöslichkeit macht sich mehr und mehr geltend und man muß, um sie völlig in Lösung zu bekommen, der kochenden Mischung häufig Ammonoxalat zusetzen. Die am Ende der Reihe stehenden, erbiumhaltigen Fraktionen werden immer blässer. Das Absorptionsspektrum verändert sich allmählich; die charakteristische Linie im Grün verschwindet nach und nach und es tritt ein neues Erbiumspektrum, das ich mit »Spektrum Er  $\gamma$ « bezeichnen will, immer deutlicher hervor.

Nach wiederholtem Eindampfen zeigen die Endmutterlauge keine Färbung mehr. Mit dem weiteren Fraktionieren scheiden sich daraus farblose Kristallaggregate aus, die viel überschüssiges Ammonoxalat enthalten.

Nun läßt man die Laugen in der Kälte längere Zeit stehen; es scheiden sich abermals ytterbiumreiche Niederschläge aus. Sobald die Anfangs- und Endglieder der langen Reihe ihrer Menge nach gering werden, stellt man sie zurück, bis nach mehrmaliger Wiederholung der Kristallisationsprozesse, nach mehreren Reihen — wie ich in der Folge kurz sagen will — gleichartige Produkte gewonnen worden sind.

Man vereinigt dann die gleichen Fraktionen und schließt sie der Reihe als äußerste Glieder wieder an.

Mit der vorstehenden, in allgemeinen Zügen gehaltenen Schilderung glaube ich die Art des Trennungsverfahrens, soweit es wissenschaftliches Interesse bietet, genügend gekennzeichnet zu haben und will daher eine eingehende Besprechung der langwierigen Trennungsarbeiten selbst, die nur ermüdend wäre, unterlassen.

Nur einige für die Entwicklung der Arbeiten bemerkenswerte Momente will ich noch hervorheben. Die erste Verarbeitung erfolgte natürlich in zahlreichen Parallelreihen. Da die Reihen weit mehr Erbium enthielten, als zur wissenschaftlichen Erforschung dieses Körpers fürs erste nötig war, so wurde ein großer Teil der wenig Holmium enthaltenden Erbiumfraktionen schon anfangs zurückgestellt. Sämtliche Fraktionen wurden schließlich in eine Hauptreihe vereinigt. Nach 40 Reihen etwa zeigten die Anfangsglieder der Hauptreihe kein Holmiumspektrum mehr; sie wurden abgestellt. An sie reihte ich bald andere an und später ließ ich regelmäßig jede erste Kristallfraktion aus dem Prozesse ausschalten. So bildete sich allmählich eine lange Reihe von Fraktionen, die alle mehr oder weniger voneinander verschieden waren. An diese schlossen sich die aus den Reihen abgestellten Endmutterlaugen an, die von zehn zu zehn Reihen etwa vereinigt worden waren. Sie wurden nochmals in systematischer Weise fraktioniert und die erhaltenen Fraktionen den übrigen angereiht.

Mit diesen war die Zahl der Fraktionen auf etwa 100 gestiegen. Sie boten in ihrer Gesamtheit ein selten instruktives Bild. Die erst abgestellten Fraktionen waren fast weiß, die folgenden, etwa bis zur 15., blaßgelb, dann wurden sie orange-gelb, während sie gegen die Mitte zu mehr und mehr Rosafärbung annahmen. Auf die prachtvoll rosafarbenen Erbiumfraktionen folgten blaßrosa gefärbte, bis sich zuletzt gegen Ende der Reihe die farblosen Ytterbiumsalze anschlossen.

Im durchfallenden Licht direkt beobachtet, zeigten die ersteren Kristallfraktionen ein etwas verändertes Dysprosiumspektrum, neben Spuren des Neodymspektrums. Die blaßgelben

gaben das normale Dysprosiumspektrum, die rein orange-gelben das Holmiumspektrum, während die intensivst rosa gefärbten Fraktionen nur das charakteristische Erbiumspektrum erkennen ließen.

Mit dem Verblässen der Rosafärbung veränderte sich das Erbiumspektrum und ging allmählich in das Spektrum Er  $\gamma$  über. Von da ab nahmen die Bänder des Thuliums an Stärke stetig zu, bis sie in den nur wenig rosafarbenen Fraktionen ihre größte Intensität erreichten; in den fast farblosen wurden sie nach und nach wieder schwächer, verloren sich indessen gänzlich erst in den völlig farblosen Ytterbiumfraktionen.

Ähnliche, wenngleich nicht so deutliche Unterschiede zeigten die Nitratlösungen.

Die visuelle Untersuchung der Funkenspektren gab bemerkenswerte Resultate. In den ersten Fraktionen, die ein überaus kompliziertes Spektrum besaßen, ließen sich Linien erkennen, die mit Linien bekannter Elemente nicht zu koinzidieren schienen. Die blaßgelben und gelben Fraktionen gaben ein mehr oder weniger reines Spektrum des gewöhnlichen Holmiums, während die orange-gelben, also gerade jene, die das intensivste und reinste Absorptionsspektrum des Holmiums zeigten, neben einem zumeist glänzenden Yttriumspektrum die charakteristischen Linien des Holmiums vermissen ließen; dafür traten andere sehr linienreiche Gruppen auf. Ihr Vorherrschen bewirkte es mitunter, daß das etwas verblaßte Yttriumspektrum wie auf hellem Grunde erschien.

In den stärker rosa gefärbten Fraktionen verlor sich das Yttriumspektrum wieder. Die intensiv rosa gefärbten Fraktionen gaben das Funkenspektrum des Erbiums. Mit dem Blässerwerden der Fraktionen begann das Spektrum des Ytterbiums immer deutlicher hervorzutreten, bis es in den farblosen Fraktionen seinen vollen Glanz besaß.

Beachtenswerte Ergebnisse lieferte auch die eingehende Untersuchung der Endmutterlaugen, die naturgemäß die am leichtesten löslichen Anteile der Doppeloxalate enthielten. Die ersteren dieser Laugen, die ich schon zu Beginn der

Trennungsprozesse in Arbeit nahm, enthielten Thorium als Metasalz, daneben etwas Uran, dann Eisen sowie andere Körper, die teils aus den großen Mengen des verbrauchten Wassers, teils aus dem Ammonoxalat stammten; darunter fanden sich Tonerde, Kieselsäure, Alkalien u. dgl. m. Von seltenen Erden ließen sich nur etwas Ytterbium und eine winzige Menge Scandium nachweisen.

Auch die übrigen Endmutterlaugen unterwarf ich einer genauen Prüfung. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurden sie vorsichtig bis zur völligen Abscheidung der Erdoxalate mit Salpetersäure versetzt. Die von den Oxalaten abfiltrierte Lauge wurde eingedampft und der Rückstand verglüht. Das feuerfeste Residuum enthielt neben viel Kieselsäure und Tonerde eine kleine Menge Platinmetalle, dann merkwürdige zinnähnliche Elemente sowie eine ganz geringe Menge seltener Erden. Ich vereinigte letztere, nachdem ich sie wieder in Oxalate verwandelt hatte, mit der erst gewonnenen Oxalatfällung. Diese Oxalate enthielten abermals etwas Thorium, sonderbarerweise aber kein Scandium mehr. Nach Abscheidung des Thoriums löste ich die Oxalate der Erden neuerdings in ammoniakalischer Ammonoxalatlösung auf, filtrierte von der ungelöst gebliebenen Kieselsäure ab und fraktionierte die Lösung vorsichtig bis auf einen kleinen Rest. Dieser sollte nun reinstes Ytterbium enthalten. Allein dieser Annahme widersprach der Spektralbefund; denn das Funkenspektrum, das frei war von Linien fremder Körper, zeigte, mit dem gewöhnlichen Ytterbiumspektrum verglichen, höchst auffallende Veränderungen. Sie bildeten das erste sichere Anzeichen für die Zerlegbarkeit des Ytterbiums.

---

Ich habe es unterlassen, dieser Abhandlung Zeichnungen der verschiedenen Spektren beizugeben, weil ich in den eingangs erwähnten Spezialarbeiten auf alle charakteristischen Spektren zurückkommen werde.

---