Über die Holminerde.

Von

KARL HOFMANN und GERHARD KRÜSS.

Mit 2 Figuren im Text.

Nachdem aus der früheren Erbinerde durch MARIGNAC die farblose Ytterbinerde und durch NILSONS Untersuchungen das ungefärbte Skandiumoxyd abgesondert waren, versuchte P. T. CLEVE,¹ die eigentliche Erbinerde rein darzustellen. Trotzdem bei dieser Gelegenheit beträchtliche Mengen des rosafarbenen Erbinoxydes in hunderte von Fraktionen zerlegt wurden, gelang es CLEVE nicht, eine Reihe von Oxyden mit konstantem Molekulargewicht zu erhalten, wodurch die Einheitlichkeit dieser Erbinerde erwiesen gewesen wäre. CLEVE machte darauf aufmerksam, daß die stärker basischen Anteile der Erbinerde aus mehr oder weniger gelb gefärbten Oxyden bestanden und daß die Lösungen derselben im Absorptionsspektrum durch zwei Streifen ($\lambda = 640-642$ und 536), welche der rosafarbenen Erbinerde nicht zuzukommen schienen, charakterisiert waren. Zugleich zeigten die gelben, aus Erbinerde gewonnenen Oxyde ein niedrigeres Molekulargewicht, als die rosa Erden, woraus CLEVE auf das Vorhandensein einer neuen Erde, welche er als Oxyd des Holmiums oder als Holminerde bezeichnete, schloß.

Dem Holmium kommt nach jener Untersuchung, wenn man für das Oxyd die Verbindungsform Ho_2O_3 annimmt, ein Atomgewicht von ungefähr 160 zu. Die Verbindungen des Holmiums sind es, die nach P. T. CLEVE vornehmlich die oben angeführten Absorptionsstreifen bei $\lambda = 640$ und 536 im Spektrum erzeugen.

Bald nach jener Mitteilung erklärte SORET² das Holmiumoxyd für identisch mit einer Erde, deren Existenz durch MARIGNACS Versuche schon wahrscheinlich gemacht war und welche SORET nach absorptionsspektralanalytischer Untersuchung ein Jahr zuvor³ mit dem Zeichen X belegt hatte. CLEVE bestätigte⁴ dann die Identität des SORETSCHEN X mit seiner Holminerde.

¹ *Compt. rend.* 89, 478. — ² *Compt. rend.* 89, 521.

³ *Compt. rend.* 88, 424; *Arch. sc. phys. nat.* Genève (1878) 63, 99.

⁴ *Compt. rend.* 91, 328.

Wenige Jahre später zerlegte LECOQ DE BOISBAUDRAN¹ diese Erde in zwei neue Oxyde; das stärker basische bezeichnete er als das Oxyd des Dysprosiums (von *δυσπρόσιτος* = schwer zugänglich), während er dem schwächer basischen Teil den Namen Holminerde liefs. Das Dysprosium war nach LECOQ charakterisiert durch die Streifen: $\lambda = 804.0; 756.5; 475.0; 451.5; 427.5$. — CROOKES² fand jedoch, dafs eine Fraktion von Gadolinit-, beziehungsweise Samarskiterden deutlich den Dysprosiumstreifen bei $\lambda = 451.5$ zeigte, ohne die Dysprosiumlinie bei $\lambda = 475.0$ im Spektrum aufzuweisen. Hieraus, wie auch nach einer anderen analogen Beobachtung folgte CROOKES, dafs das Dysprosium, welches nur einen Teil des CLEVESchen Holmiums repräsentierte, selbst ein zusammengesetzter Körper ist.

Zu entsprechenden Resultaten kamen G. KRÜSS und L. F. NILSON,³ als sie die aus verschiedenen Mineralen gewonnenen seltenen Erden einem vergleichenden absorptionsspektralanalytischen Studium unterwarfen. So war von allen Holmiumlinien beispielsweise im Spektrum des Brevigthorites nur eine Linie mit grofser Intensität sichtbar und zwar gerade diejenige, welche in dem gewöhnlichen Holmiumspektrum am schwächsten ist; die sonst intensiveren Holmiumlinien waren in diesem Spektrum nicht vorhanden. Dieselben zeigten sich in Materialien anderer Herkunft und zwar auch hier in wechselnder Weise, indem in einigen Fällen die einen, in anderen Fällen andere Holmiumlinien intensiver im Spektrum auftraten. Nach Kombination aller Beobachtungen sprachen KRÜSS und NILSON die Ansicht aus, dafs das ursprüngliche Holmium wohl aus sieben Teilen bestehe, welche mit den Zeichen $X\alpha, X\beta, X\gamma, X\delta, X\varepsilon, X\zeta, X\eta$ belegt wurden, und deren Nitratlösungen an folgenden Stellen im Spektrum Absorptionsstreifen aufweisen:

$$\begin{aligned} X\alpha &= 640.4; X\beta = 542.6; X\gamma = 536.3; X\delta = 485.5; X\varepsilon = 474.5; \\ X\zeta &= 451.5; X\eta = 428.5. \end{aligned}$$

Diese Schlussfolgerung wurde gemacht nach den gleichen Gesichtspunkten, die zur Entdeckung der Holminerde selbst geführt hatten. — Wir stellten es uns nun zur Aufgabe, die auf spektralanalytische Beobachtungen gegründete Ansicht, dafs Holminerde ein zusammengesetzter Körper sei, durch Äquivalentbestimmungen einer Anzahl von Holminerden in kritischer Weise auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

¹ *Compt. rend.* **102**, 1003. — ² *Chem. News* **54**, 13.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 2134.

Das zu dieser Untersuchung verwendete Material war uns zugleich mit den vor kurzem erwähnten Erbinmaterialien¹ von Herrn L. F. NILSON in Stockholm in liebenswürdigster Weise zur Untersuchung überlassen worden, wofür wir Herrn NILSON zu großem Dank verpflichtet sind. Das Material stammte aus Gadolinit und Euxenit; es war sorgfältig von allen Erden der Cergruppe befreit und bestand aus folgenden Teilen:

1. Holmin I	Gewicht der Erde	= 85.5 g
2. Holmin II	" " "	= 13.4 g
3. 1. Fällung als basisches Nitrat aus Holmin I		= 12.6 g
4. 2. Fällung	" " " " "	= 14.2 g
5. 3. Fällung	" " " " "	= 8.7 g
6. 4. Fällung	" " " " "	= 10.4 g

Die Farbe der Oxyde von 1 und 2 war gelb, etwa wie der Dotter eines Hühnereies; dagegen waren 3 und 4 bei zurücktretendem Gelb von deutlich rötlicher Nüance, während 5 und 6 den Übergang bildeten zu den Materialien Holmin I und Holmin II. Im Absorptionsspectrum sämtlicher Teile waren die X-linien mit ausnehmender Stärke vertreten, dazu kamen noch die von KRÜSS und NILSON mit ? bezeichneten Linien bei $\lambda = 539.9$ und 488.8 , von denen erstere sogar die neben ihr stehende, dem $X\beta$ ($\lambda = 542.6$) zugehörige an Stärke weit übertraf. $Er\alpha$ bei $\lambda = 654.7$ und $Er\beta$ bei $\lambda = 523.1$ waren in 3 ziemlich stark wahrzunehmen, während dieselben in 1 und 2 nur sehr schwach auftraten.

Die Atomgewichte waren folgende:

1	2	3	4	5	6
139.1	145.6	163.6	163.1	160.5	155.5.

Die Hauptmaterialien 1 und 2 wurden als ziemlich identisch betrachtet und vereinigt. Sie enthielten neben viel Holmin- und Terbinerde vornehmlich Yttria, wodurch sich nach den Äquivalentbestimmungen² jener Erden die beträchtlich unter 160 liegenden Atomgewichtswerte 139.1 und 145.6 ergeben hatten. Holmin I und II wurden wiederholt mit salzsaurem Anilin³ in Fraktionen zerlegt; es fallen diese Operationen mit Vorarbeiten zusammen, um diese

¹ Vergl. G. KRÜSS: Über die Erbinerde, *diese Zeitschr.* 3, 354, 355, 365.

² Dieselben wurden nach den Angaben in *dieser Zeitschr.* 3, 45—55 ausgeführt; vor jeder Äquivalentbestimmung wurden die zur Analyse benutzten Teile der Erde sorgfältigst gereinigt.

³ Vergl. *diese Zeitschr.* 3, 108—115.

Materialien auch auf Terbinerden zu verarbeiten. Über die speziell bei diesen Fraktionierungen gemachten Beobachtungen wird in Bälde berichtet. Nachdem hierdurch aus Materialien 1 und 2 ein Teil der Yttererde entfernt war, zerlegten wir den Rest durch systematische, stets durch Äquivalentbestimmung der Erden geleitete weitere Verarbeitung mit salzsaurem Anilin und gelangten nach mehr denn hundert Operationen zu folgender Reihe:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		131.0	137.2	144.4	152.1	155.0	158.3	158.6	158.8
			11	12	13	14			
			161.4	161.6	161.5	161.8.			

Die Konstanz der für Fraktion 11 bis 14 gefundenen Werte liefs vermuten, daß hier eine einheitliche Erde vorlag, was auch dadurch bestätigt erschien, daß die Absorptionsspectra dieser Fraktionen sowohl hinsichtlich der relativen, wie auch der absoluten Intensität der einzelnen Linien sich als gleich erwiesen. Diesen Linien entsprachen folgende Wellenlängen und Bezeichnungen:

$\text{Er}\alpha = 654.7$ sehr schwach	$\text{Er}\beta = 523.1$ schwach
$\text{X}\alpha = 640.4$ stark	$\text{X}\beta = 485.5$ stark
$\text{X}\beta = 542.6$ schwach	$\text{X}\zeta = 474.5$ sehr schwach
$? = 539.9$ sehr stark	$\text{X}\eta = 428.5$ stark.

Es lag somit ein ausgezeichnetes Holmiummaterial vor. Dazu kommt, daß CLEVE das Atomgewicht des Holmiums angenähert = 160 setzt, welche Zahl den oben gefundenen Werthen 161.4 — 161.8 sehr nahe kommt.

Weiter ist zu beachten, daß die von Herrn NILSON aus Holminerde I gewonnenen Abscheidungen basischer Nitrate bei der Analyse folgende Atomgewichtswerte ergaben:

1 Fällung	2. Fällung	3. Fällung	4. Fällung
163.6	163.1	160.5	155.5.

Auch hier fällt auf, daß Nitratfällung 1, 2 und 3 hinsichtlich des Atomgewichtes sich voneinander viel weniger unterscheiden als 3 und 4. Daraus konnte man schliessen, daß in 1, 2 und 3 eine einheitliche Erde angehäuft war. Dazu weichen die Atomgewichte nicht bedeutend ab von denen der obigen Anilinfractionen 11—14. Das Spectrum von Fällung 1, 2 und 3 zeigte jedoch die beiden Erbiumlinien mit beträchtlicher Intensität, während 4 (R_{III} 155.5) hierin mit den obigen Anilinfractionen übereinstimmte.

Durch wiederholte Bearbeitung mit salzsaurem Anilin wurde aus 4 (R^{III} 155.54) eine Erde abgeschieden, welche für R^{III} 162.1 zeigte. Diese letztere wurde, da sie sich im Spectrum von den Erden mit 161.4—161.8 (Seite 402) nicht unterschied, mit diesen vereinigt. Dieses Material enthielt rund 20 g Erde von gelber Farbe, wie dies CLEVE für das Holmin angab. Im Wasserstoffstrome reducirt, wurde die Farbe weiß, ohne dafs bei 0.4 g Oxyd ein Gewichtsverlust konstatiert werden konnte. Vergleichsweise wurden gleiche Mengen reducirter und nicht reducirter Erde im gleichen Quantum luftfreier, verdünnter Salzsäure im CO^2 strome gelöst. Die Absorptionsspectra beider Proben waren sowohl hinsichtlich der absoluten, als auch der relativen Intensität identisch. Es scheint demnach eine Abhängigkeit des Absorptionsspectrums der Holminerde von deren Oxydationsstufe nicht zu existieren.

Ein Teil dieser Erde wurde probeweise als möglichst neutrales Chlorid mit gesättigter Kaliumsulfatlösung gefällt. Der gefällte Teil enthielt eine Erde entsprechend einem R^{III} 161.8; der nicht gefällte Teil enthielt eine solche mit R^{III} 161.6. Auch gegen dieses Reagens verhielt sich also die Erde als homogen, dem Spectrum nach war sie vornehmlich Holminerde.

Nunmehr wurden sämtliche Erden mit ca. 161.6 vereinigt und aus diesem Materiale mit salzsaurem Anilin zunächst eine Lösung genommen. Aus dem Rest wurde eine Anilinfällung erzielt¹ und so abwechselnd die schwächeren und stärkeren Komponenten zu entfernen gesucht.

Es ergab sich folgende Reihe:

1	2	3	4	5	6	7	8
156.2	159.13	160.35	161.24	162.3	163.9	164.15.	

Also auch hier war die anfängliche Konstanz der Atomgewichte trügerisch und die weitere Verarbeitung mit HCl-Anilin führte zu dem Resultate, dafs keine Erde von einheitlicher Zusammensetzung mit R^{III} 161.5 anzunehmen ist; es wurde die folgende Reihe erhalten:

1	2	4	5	6	7	9	Rest
159.98	163.77	164.0	165.3	165.2	166.87	166.2	167.0

Die jetzt erhaltenen Erden waren von 4 an mehr und mehr rötlich gefärbt. No. 1 liefs sich durch einmalige Fällung mit Anilin zerlegen in Erden, welche ein R^{III} von 154.7 und 163.5 besaßen.

¹ Alles Nähere über Ausführung dieser Operationen siehe in den Abhandlungen über Verhalten der Erden gegen salzsaures Anilin, sowie über Erbinerde. (I. c.)

Beachtenswert ist der Verlauf der Atomgewichte von No. 4 an. Graphisch läßt sich derselbe folgendermaßen darstellen:

Fig. 1.

Bei nochmaliger Bearbeitung dieser graphisch dargestellten Fraktionsreihe, wobei aus den schwächer basischen Fraktionen Lösungen genommen wurden, welche zu den stärkeren Basen kamen, während umgekehrt aus diesen Fraktionen Fällungen zu den schwächeren Anteilen gegeben wurden, gelang es, obige Erscheinung deutlicher hervortreten zu lassen. Man erhielt nämlich:

1	2	3	4	5	6	7	8
167.1	164.8	166.05	166.2	167.6	160.1	168.5	162.8

oder gezeichnet:

Fig. 2.

Von nun an wurden die Erden, wie sie einzelnen Teilen der Kurve¹ entsprachen, für sich verarbeitet, wodurch es gelang, das zweite Maximum auf 169.3, das dritte Maximum auf 169.43 zu erhöhen, während das zweite Minimum, das immer noch einem Holmiumatomgewichtswerte entsprach, auf 158.5 herabgedrückt werden konnte.

Zur spektralanalytischen Untersuchung wurden Proben durch Fällen mit Ammoniak, dann mit Oxalsäure gereinigt und die durch Verglühen der Oxalate dargestellten Oxyde abgewogen und in Reagensröhren von gleicher Weite in der zur Erzielung gleicher

¹ Es ist höchst auffallend, daß die Atomgewichte der Kurvenmaxima dem mittleren Atomgewichte des Erbiums, für welches CLEVE 166 angiebt, sehr nahe kommen, während die Spectra sich scharf unterschieden von dem Spectrum einer Erbinerde mit $R_{III}=166$.

Konzentration erforderlichen Menge verdünnter Salzsäure gelöst. Dabei ergab sich, daß in den Fraktionen, welche dem ersten Maximum und Minimum entsprechen, die mit ? bezeichnete Linie mit einer Wellenlänge von 539.9 die Linie $\text{Er}\beta = 523.1$ an Intensität übertraf, während bei dem zweiten Maximum beide nahezu gleich stark waren. Von da an trat mit abnehmender Basicität der Oxyde die Linie 539.9 hinter der $\text{Er}\beta$ -linie mehr und mehr zurück. Andere Unterschiede hinsichtlich der relativen wie auch der absoluten Intensität der verschiedenen Absorptionsmaxima im Spektrum waren merkwürdigerweise nicht zu bemerken.

Das nach obigem verarbeitete Holmiummaterial hatte, wie erwähnt, die Eigenschaften, welche man der reinen Holminerde zuteilt. Die Farbe des Oxydes war gelb, das Absorptionsspektrum zeigte fast nur Holmiumlinien, und endlich lieferte die Äquivalentbestimmung für ein R^{III} das Atomgewicht von 161.5 (Seite 410.) Dieser Wert lag dem von CLEVE angenommenen $\text{R}^{\text{III}} = 160$ sehr nahe.

Zudem war diese Erde durch fraktionierte Fällung mit Kaliumsulfat nicht mehr zerlegbar. Auch die teilweise Zersetzung der Nitrate durch Hitze ergab für die betreffenden Fraktionen merkwürdig geringe Differenzen der Atomgewichte. Schliesslich hatte auch die Behandlung mit salzsaurem Anilin anfänglich keine wahrnehmbare Zerlegung zu bewirken vermocht. Erst durch wiederholte Einwirkung dieses Reagens war es möglich, darzuthun, daß dieses Holmin keine einheitliche Erde darstellt. Die Aufarbeitung der schwächer basischen Fraktionen hatte dann gezeigt, daß die Holmiumlinien sich konzentrierten in einem Materiale, das bei weiterer Behandlung eine Atomgewichtskurve von wellenförmiger Gestalt gab.

Dieselbe erinnert unwillkürlich an die bei Untersuchung der Erbinerde erhaltenen Resultate,¹ so daß man die aus der eigentlichen Holminerde² entsprechend den graphisch dargestellten Fraktionsreihen erhaltenen Erden fast für identisch mit den aus der Erbinerde gewonnenen Oxyden halten könnte; diese Vermutung könnte man machen, wenn man sich lediglich auf die Resultate der Äquivalentbestimmungen stützt. Betrachtet man dagegen die Absorptionsspektren, so zeigen die aus Erbin gewonnenen Erden die $\text{Er}\alpha$ - und $\text{Er}\beta$ -linien sehr intensiv, die aus Holmin erhaltenen Oxyde jedoch die X- oder Ho-linien in höchst charakteristischer Weise und die

¹ Vergl. *diese Zeitschr.* 3, 360—367.

² Aus welcher Bestandteile mit $\text{R}^{\text{III}} = < 160$ abgesondert werden konnten.

Er-linien nur sehr schwach. Dieses schwache Auftreten der Er-linien ist auch ganz verständlich, denn zur Bereitung unserer Holminerde (S. 410) war außer den nach Seite 409 von Herrn NILSON erhaltenen Holminmaterialien I und II nur noch ein Teil der 4. basischen Nitratfällung aus Holmin I verwendet. Die 1., 2., 3. Fällung basischer Nitrate aus Holmin I sind zu obiger Untersuchung nicht benützt, denn sie boten als schwächere Basen Gefahr, beträchtlichere Mengen von Erbinerde in den Prozess einzuführen. Durch Auslassung jener Fraktionen bei der Verarbeitung war von vornherein eine „Isolierschicht“ gegen die frühere Erbinerde errichtet. Dem entsprechend zeigten die Holminerden auch nur sehr schwache Er-linien.

Fasst man die Resultate obiger Versuche mit denjenigen der im letzten Hefte mitgeteilten Untersuchung über Erbinerde zusammen, so sieht man, daß einerseits Erden mit R_{III} ca. 166 mit intensiven Erbiumlinien, andererseits Erden mit R_{III} ca. 166 mit vorzüglichem Holmiumspektrum erhalten wurden. Die Erbinerden waren aus schwächer basischen Yttererden, die Holminerden aus stärker basischen, vornehmlich Yttria ($Y = 90$) enthaltenden Yttererden gewonnen. Zugleich ist durch diese Versuche auf gewichtsanalytischem Wege gezeigt, daß die Holminerde ohne Zweifel ein zusammengesetzter Körper ist, und eine Ansicht bestätigt, die sich nach den anfangs dieser Mitteilung citierten spektroskopischen Beobachtungen schon mit großer Wahrscheinlichkeit begründen liefs.

In Bezug auf die Zusammensetzung der Erbinerden und der Holminerden kann man nach den vorliegenden Resultaten naturgemäß nur Vermutungen aussprechen. Es scheinen in der Erbin- und der Holminerde Erdkomplexe, welche aus zwei, drei oder mehreren Oxyden bestehen, vorzuliegen; je nach der Kombination, in welcher die Erden sich befinden, kommen die Erscheinungen zu stande, welche früher zur Charakterisierung der Erbinerde und der Holminerde geführt haben.

Chemisches Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.