Über die Erbinerde.

Von

GERHARD KRÜSS.

MOSANDERS Untersuchungen hatten im Jahre 1843 gezeigt, daß man die damalige Yttererde in ein gelbes Oxyd und in zwei ungefärbte Erden zerlegen kann; die gefärbte Erde nannte MOSANDER Erbinerde. Die Existenz einer solchen Erde wurde 1860 durch BERLIN bestätigt, 1864 jedoch von POPP wieder in Abrede gestellt. Durch die Arbeiten von DELAFONTAINE, sowie vor allem von BAHN und BUNSEN ist man schließlich zu der Ansicht gelangt, daß eine Erbinerde, eine gefärbte Yttererde, existiert, und wenn auch durch weitere Untersuchungen von MARIGNAC, SORET, NILSON, CLEVE, BRAUNER und anderen aus der Erbinerde der sechziger Jahre noch Oxyde, wie die Scand-, Ytterbin-, Thulin-, Holmin- (SORETS X) und Terbinerde abgesondert wurden, so ist bis heute die Bezeichnung „Erbinerde“ doch für diejenige Erde beibehalten worden, welche in ihren Eigenschaften der früheren Erbinerde am ähnlichsten ist.

Aus der Gruppe der seltenen, durch Oxalsäure fällbaren Gadolinit-erden ist die Erbinerde dasjenige Oxyd, welches sich im allgemeinen stärker basisch verhält, als die Scand- und die Ytterbinerden, und auch als CLEVES Thulin, und schwächer basisch ist, als CLEVES Holmin, als die Terbinerde, und vor allem als die Yttria. Erbinerde besitzt eine zarte rosenrote, bis amethystrote Farbe und liefert Salze, deren Lösungen im Absorptionsspektrum zwei für das Erbium charakteristische Streifen Er_α bei $\lambda = 654.7$ und Er_β bei $\lambda = 523.1$ aufweisen.¹

Die Zusammensetzung des Erbiumoxydes ist früher als ErO , jetzt als Er_2O_3 angenommen worden. Betrachtet man das Erbium

¹ Erwähnt sei, daß ich niemals ein Erbinpräparat erhalten konnte, dessen Lösung bei Untersuchung dickerer Schichten ein Absorptionsspektrum mit lediglich den Er_α - und Er_β -Linien zeigte; es traten gleichzeitig stets einige andere Linien, welche dem Holmium, beziehungsweise dem Samarium zugeschrieben werden, mit auf. Untersucht wurden viele Erbinpräparate verschiedenster Darstellung, auch solche, zu deren Herstellung über 400 Nitratabtreibungen durchgeführt waren.

als dreiwertig, so berechnet sich nach den Äquivalentbestimmungen der Erbinerde durch P. T. CLEVE und O. M. HÖGLUND aus dem Jahre 1873 für Erbium ein Atomgewicht von 170.4; später wurde dasselbe von J. S. HUMPIDGE und W. BURNEY = 171.3 bestimmt.

Nach Charakterisierung des Thuliums, ^{III}Tm = 171, und Holmiums, ^{III}Ho = ca. 161, fand P. T. CLEVE im Jahre 1880 durch Analyse des Erbiiumsulfates ^{III}Er schliesslich = 166; seitdem ist keine ausführliche Untersuchung über die Erbinerde vorgenommen worden.

Vor einigen Jahren versuchte ich einer Untersuchung der Erbinerde näherzutreten;¹ hatten doch spektroskopische Untersuchungen von L. F. NILSON und G. KRÜSS² es wahrscheinlich gemacht, daß die Erbinerde kein einheitliches Oxyd ist; ich versuchte nun diesen Nachweis nicht auf physikalischem, sondern auf chemischem Wege zu erbringen. Zunächst ergaben sich hierbei in Bezug auf die Untersuchungs- und Trennungsmethoden für die Gadoliniterden einige Gesichtspunkte, die in *Lieb. Ann.*³, sowie in *Dieser Zeitschr.*⁴ mitgeteilt sind; im besonderen hat sich das Verhalten von Anilin, sowie von salzsaurem Anilin gegen Erdsalzlösungen als sehr wertvoll erwiesen. Die Anwendung der „Anilinmethode“ in Gemeinschaft mit der bekannten „Methode der Nitratabtreibung“, Zerlegen der Erdnitrate durch partielles, fraktionierendes Zersetzen durch Erhitzen, hat die im folgenden mitgeteilten Aufschlüsse über die Natur der Erbinerde möglich gemacht.

Durchführbar sind derartige Untersuchungen zur Zeit nur mit einer verhältnismässig grossen Quantität des kostbaren Materiales seltener Erden. Den Trustees des Elizabeth Thomson Science Fund bin ich daher sehr zu Dank verpflichtet für die Unterstützung, welche mir durch jene Stiftung zur Ausführung einer Untersuchung über die Natur des Erbiiums zu teil geworden ist.⁵

Zugleich bin ich Herrn L. F. NILSON in Stockholm grossen Dank schuldig, denn Derselbe übersandte mir das so wertvolle Material, welches er bei der Entdeckung der Scandinerde, sowie bei weiterer Untersuchung über die Ytterbinerde aus Gadoliniterden gewonnen hatte. Es waren dieses 404.5 g Yttererden (^{III}R = 89—92), 205.8 g

¹ Beiträge zur Geschichte des Erbiiums und Didyms, *Lieb. Ann.* **265**, 1.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 2134. ³ l. c.

⁴ *Diese Zeitschr.* **3**, 44; **3**, 60; **3**, 89; **3**, 92; **3**, 108.

⁵ Vergl. auch *Lieb. Ann.* **265**, 2, sowie *Diese Zeitschr.* **3**, 114.

verschiedene Holminerden, 144.5 g Erbinmaterial und 246.8 g Ytterbin- und Thulin-Erdmaterialien. Wenn man berücksichtigt, welch' mühevollen Arbeit erforderlich ist, um zu solchen Quantitäten dieser Erden in verhältnismässig reinem Zustande zu gelangen, so muß man die Uneigennützigkeit, mit welcher Herr NILSON jene Erden zur Verfügung stellte, hoch schätzen.

Die folgenden Versuche über das Erbin, Holmin, Terbin wurden zunächst mit etwas geringeren Quantitäten von selbst bereiteten Erden durchgeführt. Nachdem hierdurch Orientierung gewonnen war, nahm ich die von Herrn NILSON erhaltenen Erden in Arbeit. Stets wurde die Zusammensetzung der vorliegenden Erden nicht nur auf spektralanalytischem Wege, sondern auch durch Äquivalentbestimmung der Erden kontrolliert; hierbei wurden die Methoden benutzt, wie sie in *Dieser Zeitschr.* **3**, 45—55 geschildert sind. Vor jeder Äquivalentbestimmung wurde die zu analysierende Erde sorgfältigst nach den Vorschriften *dieser Zeitschr.* **3**, 48—49, gereinigt. In vielen Fällen genügte es, zur Orientierung über die Verteilung der einzelnen Yttererden innerhalb einer Zersetzungsreihe nur einzelne Fraktionen derselben zur Analyse herauszugreifen.

Experimenteller Teil.

Zu den Versuchen wurden erbinreiche Fraktionen, die aus 5 kg Gadoliniten von Hitteroe und von Ytterby durch systematische Fällungen des gesamten Materiales seltener Erden mit Ammoniak gewonnen waren, verwendet; die Darstellung dieses Materiales ist in *Lieb. Ann.* **265**, 10—12 gegeben. Die Nitratlösung dieser Erden zeigte die Erbiumstreifen sehr intensiv, jedoch in 15 cm dicker Schicht (Lösung von 300 g Nitrat in 150 g Wasser) keine Spur mehr von den zumeist intensivsten Didymstreifen bei $\lambda = 579.2$ und 575.4. Dieses Erbinmaterial enthielt, wie aus folgendem ersichtlich ist, aufser Erbin noch andere Yttererden; es wurde deshalb zunächst durch Nitratabtreibungen verarbeitet, und zwar wurden die Nitrats nicht, wie früher zuweilen geschehen, durch Erhitzen so weit zersetzt, daß rote NO_2 -Dämpfe entweichen.

Zunächst wurde ein kleinerer Teil dieses Materiales als Nitrat geschmolzen, einige Zeit im klaren Fluß erhalten und unter beständigem Umrühren gerade noch bis zur eintretenden Trübung der Schmelze erhitzt.

Die erkaltete Schmelze war in Wasser von Zimmertemperatur vollkommen löslich; die Auflösung lieferte jedoch beim Erwärmen auf 90°

eine krystallinische Ausscheidung. Diese wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser kurz gewaschen und lieferte die erste Fraktion; das Filtrat dieser Ausscheidung wurde eingedampft und der Rückstand in gleicher Weise wie zuvor das gesamte Material behandelt. So wurden erhalten:

	Schwächere Basen				Stärkere Basen		
Fractionen: ¹	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7. (Rest).
III							
1. Reihe. R =	161	—	—	—	—	147	131

Frakt. 1—4 wurden vereinigt und aus diesem Material die erste verhältnismäßig große Abscheidung² von basischem Nitrat als

Ytterbinmaterial bezeichnet (dasselbe zeigte die Tm_{α} -Linie bei $\lambda = 684$ gleich stark mit $Er_{\alpha} = 654$). Das Filtrat dieses Ytterbinmaterials wurde zu Fraktion 5 + 6 gegeben, aus diesem Ganzen die beiden ersten stärkeren Fällungen als basisches Nitrat als

Erbinmaterial No. 1 bezeichnet und das Filtrat dieser Fällungen zu Fraktion 7 (Rest) als

Yttriamaterial zurückgestellt.

Nachdem die soeben benutzte Art des partiellen Zersetzens der Erdnitrate sich auch dem Spektrum der einzelnen Fraktionen nach als praktisch erwiesen hatte, wurde die Hauptmenge des erbinreichen Materiales (pag. 355) zunächst in gleicher Weise verarbeitet:

	Schwächere Basen								Stärkere Basen						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15. (Rest).
2. Reihe. 165.62.	—	—	—	162	—	—	—	—	149.1	—	—	—	—	109.7	

Spektroskopische Untersuchung: Im Reste fehlten Tm_{α} , welches in Frakt. 1 mit Er_{α} gleich war. X_{α} (Holmium) nimmt im Vergleich zu Er_{α} gegen Frakt. 15 (Rest) zu.

Zunächst wurden vereinigt als:

A.	Frakt. 1 mit 6 von 2. Reihe und Ytterbinmaterial aus 1. Reihe	
B.	„ 7 „ 14 „ 2. „ „ Erbinmaterial	„ 1. „
C.	„ 15 „ 2. „ „ Yttriamaterial	„ 1. „ .

¹ Der Kürze des Ausdruckes halber sind die Resultate von Äquivalentbestimmungen, die an Erden einzelner Fraktionen zur Orientierung ausgeführt wurden, im folgenden lediglich tabellarisch wiedergegeben, indem unter die Nummer der Fraktionen das dreifache Äquivalent gesetzt wurde. Die Größe des gefundenen R ist ein Maßstab für den Gehalt der vorliegenden gemischten Yttererden an Sc, Yb, Tm, Er, Ho, Tr, Y. (Vergl. diese Zeitschr. 3, 94, Anmerkung).

² Die Menge der Ausscheidung läßt sich vermehren, wenn man nach Erwärmen der aufgelösten Schmelze die Lösung eindampft und abermals erhitzt.

Das jetzige B-Material wurde als **Erbinmaterial No. 2** bezeichnet. Ebenfalls durch Erhitzen der Nitate wurden dann als basische Salze ausgeschieden aus:

- A: 3 Fällungen — Rest (stärkste Basen) zu:
 B: Hiervon die erste Abtreibung (schwächste Basen) zu A, 6 fernere Nitratfraktionen als B aufbewahrt, und der Rest zu:
 C: Vom jetzigen C-Material die erste Ausscheidung basischer Nitate zu B und von dem jetzt im ganzen vorhandenen B-Material die erste Abtreibung nochmals zu A.

A wurde abermals durch Erhitzen der Nitate zerlegt¹ in Fraktionen:

	Schwächere Basen			←		→	Stärkere Basen		
	1.	2.	3.				4.	5.	6.
3. Reihe.	171.94						172.6		

und der Rest von A gegeben zu:

B. Hieraus wurden 8 Fraktionen abgeschieden:

	Schwächere Basen				←		→	Stärkere Basen			
	1.	2.	3.	4.				5.	6.	7.	8.
4. Reihe.	165.9 ²							163.5			

und die nach der letzten Abscheidung von basischem Nitrat noch in Lösung gebliebenen Erden hinzugefügt zu:

- C. Dies war das Yttriamaterial, das aus den erbinreichen Yttererden gewonnen war. — Als
 B. wurden Fraktionen 1—8 der 4. Reihe vereinigt und jetzt als **Erbinmaterial No. 3** bezeichnet — die wenigen Äquivalentbestimmungen waren nur zur beiläufigen Orientierung ausgeführt.
 A. Fraktion 1—6 der 3. Reihe bildete jetzt das Ytterbinmaterial.

Diese drei Materialien wurden weiterhin durch Fällung mit Anilin in alkoholischer Lösung, wie früher beschrieben,³ zerlegt, und zwar das

¹ Es wurde wieder nur bis zur Trübung der Schmelze erhitzt. Das Produkt war in kaltem Wasser löslich, und diese Lösung gab beim Erhitzen zuerst einen flockigen, dann krystallinisch werdenden Niederschlag.

² Nitratschmelze von B war in heißem Wasser löslich, gab jedoch eine Lösung, die beim Erkalten einen starken krystallinischen, rötlichen Niederschlag = Frakt. 1, 4. Reihe, ausschied.

³ Vergl. diese Zeitschr. 3, 108—111.

Ytterbinmaterial.

	Schwächere Basen					Stärkere Basen				
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	(Rest)
5. Reihe.	173.6	173.5	—	172.5	—	—	173.4	174.6	172.5	

Farbe der Oxyde: 1—7 weiß, von 8. Frakt. an deutlich rötlich.

Spektrum der Erdlösungen: 1—7 ohne Streifen, Frakt. 8 und 9 zeigten schwache Tm- und Er-Linien. Zur Orientierung darüber, ob in diesem Ytterbinmaterial, das so schwach basische Scand in vorhanden war, wurde Frakt. 1 mit ^{III}R vereinigt und ca. $\frac{1}{4}$ mit Anilin gefällt. ^{III}R dieser Fällung = 173.2, wonach Scand in wohl fehlte.

Erbinmaterial No. 3.

	Schwächere Basen					Stärkere Basen				
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10. (Rest)
6. Reihe.	171.0	—	170.8	168.9	164.4	—	160.2	—	149.5	129.5

Farbe der Oxyde: hellrosa mit etwas gelblichem Stich.

Spektrum der Lösungen: im wesentlichen bei allen Fraktionen gleich! Nur trat die auffällige Erscheinung auf, daß Er_{66} in Frakt. 1—4 stärker als die Er_{62} -Linie erschien, bei Frakt. 5—10 jedoch das Umgekehrte der Fall war.

Yttriamaterial.

	Schwächere Basen					Stärkere Basen						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12. (Rest)
7. Reihe.	148.0	—	139.8 ¹	140.5	—	142.3	135.8	125.7	—	—	115.4	93.9

Farbe der Oxyde: tiefgelb, bis auf den fast weißen Rest. Spektrum: Vornehmlich X-Linien, die gegen Ende dieser Reihe sehr schwach wurden.

Nach P. CLEVE werden beim Fraktionieren von Ytterbin-Erbin-Erden als Fraktionen mittlerer Basicität fast farblose Erden erhalten, denen im Spektrum vornehmlich ein Absorptionsstreifen bei $\lambda = 684$ zukommt. CLEVE fand das aus dem Äquivalent dieser Erden sich

ergebende ^{III}R zwischen den Werten für Ytterbium und Erbium —

^{III}Yb = 173; ^{III}Er = 166 — liegen und schloß hieraus auf die Existenz

eines Körpers, den er Thulium — ^{III}Tm = 171 — benannte. Auch obige Versuche bestätigen diese von CLEVE zuerst gefundenen Erscheinungen vollauf; dieselben enthalten jedoch noch keinen zwingenden

Beweis, daß hier eine einheitliche Erde, der ein ^{III}R = 171 entspricht, vorliegt; auf diesen Punkt wird in einer späteren Abhandlung zurückgekommen. Einstweilen wurden die Erden, welche der CLEVEschen Thulinerde entsprachen, wie folgt vereinigt als

¹ Vergl. die Anmerkung auf der folgenden Seite dieser Abhandlung.

Thulinmaterial:

5. Reihe. Frakt. 9. Ytterbinmaterial — und 6. Reihe. Frakt. 1, 2 und 3. Erbinmaterial

Die erste Fällung aus diesem Material durch Anilin in alkoholischer Lösung wurde zur gesamten Ytterbinerde — 5. Reihe — zurückgegeben und der Rest in gleicher Weise weiter zerlegt:

Thulinmaterial.

Schwächere Basen		←	→	Stärkere Basen	
1.	2.	3.	4.	5. (Rest).	
8. Reihe. 171.6	—	—	157.5	156.	

Nachdem die ursprünglich in Arbeit genommenen erbinreichen Yttererden, wie in Reihe 5—8 dargestellt, zerlegt waren, nahm man zur Darstellung der wirklichen Erbinerde diejenigen Fraktionen heraus, welche:

1. nach ihrer Stellung in obigen Reihen etwas basischere Oxyde enthielten, als wie sie im Thulinmaterial vorhanden waren,

2. nach den Äquivalentbestimmungen Werte von $\overset{\text{III}}{R} = \text{ca. } 166$ ergeben hatten, und

3. nach den Analysen allerdings etwas niedrigere Werte als $\text{Er} = 166$ lieferten, jedoch neben Holmin, Terbin und Yttria nach ihrer Stellung in den Reihen, wie auch nach den Spektralbeobachtungen beträchtlich Erbin enthielten.

Demnach wurden vereinigt als jetziges

Erbinmaterial No. 4.

6. Reihe: Frakt. 4—9 inkl. Erbinmaterial — und 7. Reihe: Frakt. 1, Yttriamaterial.

Diese Erden wurden in alkoholischer Chloridlösung durch Anilin partiell gefällt und lieferten:

	Schwächere Basen		←		→	Stärkere Basen	
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
9. Reihe.	172.4	168.8	167.7	165.9	158.5	115.5 ¹	140.2

¹ Dieser plötzliche Abfall des Atomgewichtswertes, wie er bei dieser Fraktion, welche einem zwischen der Erbin- und Holminerde liegenden Oxyde entsprach, beobachtet wurde, ist durch weitere Versuche schon aufgeklärt und wird in einer besonderen Abhandlung in einem der nächsten Hefte *dieser Zeitschr.* besprochen.

Nach den soeben präzisierten Gesichtspunkten wurden dann vereinigt als:

Erbinmaterial No. 5:

9. Reihe, Frakt. 2, 3, 4 und 5 — und 8. Reihe, Frakt. 3, 4 und 5.

Diese Erden, zusammen abermals in Chloridlösung gebracht und durch Fällung mit Anilin fraktioniert, ergaben:

Schwächere Basen $\leftarrow$ $\rightarrow$ Stärkere Basen

1. 2. (sehr geringe Fällung), 3. (große Fällung), 4. (kleiner Rest).

10. Reihe. 172.4 172.9 162.7 —

Fractionen 1 und 2 dieser Reihe waren ohne Zweifel ziemlich reine Ytterbinerde ($Yb = ca. 172-173$), und es schien nach Betrachtung der bei den Äquivalentbestimmungen von Fractionen 2 und 3 gefundenen Werte die Trennung der Erbinerde von der Ytterbinerde jetzt beträchtlich leichter als bei früheren Zersetzungsreihen vor sich gegangen zu sein, als das Erbinmaterial noch komplizierter zusammengesetzt war.

Fraktion 4 von Reihe 10 war mit Absicht gering gewählt, um möglichst alle Erbinerde, die jetzt besonders noch Erden mit niedrigerem Äquivalent ($Ho = 161$, $Tr = 157$, $Yb = 90$) enthält, in

Fraktion 3 der 10. Reihe festzuhalten. Diese Fraktion 3 mit $R = 162.7$ bildete demnach

Erbinmaterial No. 6.

Von jetzt ab wurde das Erbinmaterial nicht mehr durch Nitrat-
abtreibung, oder wie zuletzt durch ledigliche Fällung mit Anilin,
sondern durch Einwirkung von salzsaurem Anilin abwechselnd in
„Anilinfällungen“ und „Anilinlösungen“ zerlegt; in dieser
Weise wurden je die schwächst basischen, bzw. am stärksten basischen
Anteile abgeschieden, so daß schließliche eine „Mitte“ übrig blieb.
Es hat sich dieses als wirksamstes Mittel bei der schließlichen Ver-
arbeitung von vermeintlich fast reinen Erden erwiesen; in Bezug auf
die Einzelheiten verweise ich auf die frühere Abhandlung über diesen
Gegenstand.¹

Das Erbinmaterial No. 6 lieferte bei dieser Fraktionierung:

Schwächere Basen $\leftarrow$ $\rightarrow$ Stärkere Basen
„Fällungen“ „Lösungen“

1. 2. 3. 4. Mitte 4. 3. 2. 1.
11. Reihe. 167.9 167.9 169.6 167.8 168.6 161.5 — 158.3 —

¹ Vergl. *Diese Zeitschr.* 3, 108—115.

Erinneren wir uns daran, daß dieses Erbinmaterial: Fraktion 3 von der 10. Reihe war, und vergleichen wir die Werte, die für Fraktionen 1 und 2 aus Reihe 10 gefunden wurden, mit denjenigen der 1. und 2. Fällungen aus der 11. Reihe, so sehen wir, daß bei Reihe 10 durch einen glücklichen Griff das Erbin plötzlich scharf von Ytterbin getrennt war. Ferner hatte die Analyse der vier Fällungen, wie auch der Mitte (11. Reihe), Werte ergeben, wie sie ungefähr dem Erbiumatomgewicht entsprachen. Es wurde also gerade dieselbe Erscheinung wie früher von P. CLEVE und anderen beobachtet, daß bei Isolierung jener rötlichen Erde aus einem Yttererdegemisch das Atomgewicht

^{III} von R, welches man aus den Äquivalentbestimmungen der Erden berechnet, sich mehr und mehr der Zahl 166, oder einem etwas höher liegenden Werte nähert, um bei weiterer Fraktionierung fast konstant zu bleiben; zugleich zeigten die Lösungen dieser Erden scharf die mit Er_α und Er_β bezeichneten Linien im Absorptionsspektrum. All dieses zusammengenommen, kann leicht zu der Vermutung führen, daß in der rötlichen Yttererde, der Erbinerde, ein einheitliches Oxyd vorliegt, daß diese Erbinerde ein dreiwertiges Element Erbium mit dem Atomgewichte 166, oder 167 oder 168 enthält. — Die folgenden Versuche ließen diese Annahme als nicht berechtigt erscheinen.

Um die Erbinerde mit eventuellem ^{III}R = 166 — 168 zunächst noch aus den „Anilininlösungen“ von Reihe 11 zu gewinnen, wurden vereinigt:

Lösung 4 + 3 + 2 von der 11. Reihe.

Hiervon wurde der stärker basische Teil durch zwei hintereinanderfolgende „Lösungen“ abgeschieden, der Rest des Materials zu „Mitte“ von Reihe 11 verbracht und die benachbarten „Fällungen“ 4 und 3 (Reihe 11) hinzugefügt; hierdurch war nach dem Absondern stärkerer Basen dieser ganze mittlere Teil des Erbiummaterials von Reihe 11 vereinigt, um weiterhin der Reinigung durch Behandlung mit salzsaurem Anilin unterworfen zu werden.

Es wurden genommen:

	Schwächere Basen ←	→ Stärkere Basen
	„Anilinfällung“	„Anilininlösung“
	1.	Mitte
12. Reihe.	—	166.6
		1.

und diese „Fällung“ No. 1 (Reihe 12), welcher nach dem ganzen Verlauf ein Wert von mehr als 166.6 (= Mitte, Reihe 12)

entsprach, zu den „Fällungen“ 1 (167.9) und 2 (167.9), Reihe 11, gegeben. Diese drei Fraktionen, mit Werten von 167—168, bildeten:

Erbinmaterial No. 7.

Dasselbe mit salzsaurem Anilin zerlegt, ergab:

	Schwächere Basen „Anilinfällung“	← — ■ — →	Stärkere Basen „Anilininlösung“
	1.	Mitte	1.
13. Reihe.	167.4	167.0	—

Die „Anilininlösung“ 1. (13. Reihe) stand nach der Seite der stärkeren Basicität und mußte sich an die „Mitte“ von Reihe 12 anlehnen, denn zur Herstellung von Erbinmaterial No. 7 war von Reihe 12 lediglich „Anilinfällung“ 1 verwendet.

Es wurden deshalb vereinigt: „Lösung“, 13. Reihe, und „Mitte“, 12. Reihe, und hieraus der schwächste basische Teil durch Anilin-^{III}fällung ausgeschieden. Für das R dieser Erde wurde gefunden: 167.8; dieselbe war der ganzen Versuchsanordnung nach zu vereinigen mit „Fällung“, sowie mit der „Mitte“ von der 13. Reihe, wodurch gewonnen wurde das

Erbinmaterial No. 8.

Dieses bestand also aus Anteilen $\overset{\text{III}}{\text{R}} = 167.4, 167.0, 167.8$. Seitdem aus Erbinmaterial No. 5 durch Reihe 10 die schwächeren Basen (Ytterbinerde) gut entfernt und ferner bei Erbinmaterial No. 6 durch die „Lösungen“ aus Reihe 11 die stärkeren Basen mehr und mehr abgeschieden waren, hatte sich die eigentliche Erbinerde als rötliches Oxyd mit den Er-Spektrallinien und Werten für Er von 167.4, 167.0, 167.8 im Erbinmaterial No. 8 vereinigt. Bei den mit Erbinmaterial No. 6 und 7 ausgeführten Operationen war vornehmlich darauf Rücksicht genommen, stärker basische Anteile aus dem Erbin zu entfernen. Nachdem auch diese Anteile schließlich aus Oxyden mit $\overset{\text{III}}{\text{R}}$ von 166.6 bestanden, mußte das jetzt rückständige Erbin No. 8 doch wohl fast ausschließlich aus einer einheitlichen Erde bestehen, falls überhaupt ein Er_2O_3 existiert. Es sollte deshalb für Material No. 8 zunächst durch Zerlegung in Fraktionen der Beweis der Homogenität beizubringen versucht werden, um dann exakte Atomgewichtsbestimmungen von Erbium vorzunehmen.

Diese Erbinerde wurde nun derart behandelt, daß man das Hydroxyd durch salzsaures Anilin partiell in Lösung brachte und durch direkt aufeinanderfolgende „Anilininlösungen“ Fraktionen 1—3 erhielt und die bei Darstellung der 3. Fraktion verbleibende Fällung als 4. Fraktion bezeichnete. Die Erbinerde wurde hierbei zerlegt in:

	Stärkere Basen	←	→	Schwächere Basen
	1.	2.	3.	4.
14. Reihe.	164.0	165.8	168.7	170.3

Obige Versuche zeigen, daß, wenn die Erbinerde noch mit anderen Yttererden, mit Ytterbin, mit Yttria gemischt ist, man bei Fraktionierung der Erden der Isolierung einer einheitlichen Erde gerade so, als ob ein Erbium mit einem zwischen 165 und 168 liegenden Atomgewicht existierte, allmählich näher zu kommen scheint. Sind die schwächer und stärker basischen Anteile abgeschieden, so sind die Eigenschaften der Erbinerde nicht mehr durch diejenigen anderer Erden beeinflusst, sie zeigt sich nicht mehr so stabil und verhält sich salzsaurem Anilin gegenüber als uneinheitliches Oxyd, als ein Gemisch, oder als eine Verbindung von Oxyden beträchtlich verschiedener Äquivalente; dieses wird später eingehender erörtert.

Um dieses Resultat sicher zu stellen und sich selbst den Einwand zu machen, daß die eigentliche Erbinerde durch ungeeignete Anordnung obiger Versuche vielleicht gar nicht in die Materialien verbracht sei, welche wir mit Erbinmaterial No. 1—7¹ bezeichneten, wurden die schwächer basischen, wie auch die stärker basischen Oxyde auf das Vorhandensein von $\text{Er} = 166$ untersucht. Die Verarbeitung der stärkeren Basen fällt zusammen mit einer Untersuchung über die Holminerde, welche ebenfalls schon abgeschlossen ist. Nach jenen Versuchen konnte auch aus der Holminerde kein Er_2O_3 mit konstantem $\text{Er} = \text{ca. } 166$ isoliert werden. Die Untersuchung der schwächer basischen Erden, welche sich zunächst an die Erbinerde anlehnten, ergab folgende Resultate:

Als Material hierfür mußten Fraktion 1 und 2 aus Reihe 10 dienen; dieselben stehen nach der Seite der schwächeren Basicität zunächst dem Erbinmaterial No. 6, welches identisch mit Fraktion 3,

¹ Immerhin steht fest, daß gerade diese Materialien nach dem Spektrum, wie nach den Äquivalentbestimmungen $\text{Er} = 166\text{—}168$ enthalten mußten, wenn solches existirt.

Reihe 10, war. Zu Fraktion 1 (172.4) und 2 (172.9), Reihe 10, wurden der Vorsicht halber noch hinzugefügt die schwächsten Basen aus dem Thulinmaterial — Fraktion 1, Reihe 8 (171.6); auch dieses war ein Material, in welches eventuell etwas Erbinerde hingekommen sein könnte.

Aus diesen drei vereinigten Fraktionen wurden mit salzsaurem Anilin abwechselnd „Fällungen“ und „Lösungen“ genommen, so daß man erhielt:

Schwächere Basen ←					→ Stärkere Basen				
„Anilinfällungen“					„Anilinlösungen“				
	1.	2.	3.	Mitte		4.	3.	2.	1.
15. Reihe.	173.4	—	173.0	172.0		167.5	168.8	166.9	165.3

Wir haben hier dieselbe Erscheinung, wie bei der Verarbeitung der obigen Erbinmaterialien überhaupt: Die Ytterbinerde läßt sich verhältnismäßig leicht und gut von der Erbinerde trennen — siehe den punktierten Strich in Reihe 15 —, fernerhin bleibt in den Fraktionen auch der 15. Reihe, welche durch „Anilinlösungen“ No. 4, 3 und 2 dargestellt werden, das ^{III}R für die Erde ziemlich konstant = 167 — 168. Letztere drei Fraktionen (167.5, 168.8, 166.9) wurden vereinigt und durch salzsaures Anilin jetzt lediglich durch „Lösungen“ in drei Fraktionen und einen „Rest“ — bei der 3. Lösung übrig bleibende Fällung — zerlegt:

Stärkere Basen ←				→	Schwächere Basen	
1.	2.	3.			4. (Rest).	
16. Reihe.	161.8	164.5	168.9		171	

Es befand sich also keine einheitliche Erbinerde in den Erden, welche den Erbinmaterialien No. 6—8 benachbart waren. Die zuletzt aufgeführten Versuche bestätigen sogar das nach Reihe 14 erhaltene Resultat, daß die Erbinerde durch salzsaures Anilin verhältnismäßig leicht zerlegbar ist, sowie gewisse Mengen von Erden, welche Werte für ^{III}R > 168, sowie < 166 ergeben, aus dem Erbinmaterial herausgeschafft sind.

Obige Versuche waren mit Erbinerden, die aus 5 kg Gadoliniten stammten, ausgeführt. Da jedoch vornehmlich auf Darstellung von reinem Er₂O₃ und nicht auf Herstellung größerer Quantitäten das Augenmerk gerichtet war, so stellte beispielsweise das Erbinmaterial No. 6 nur mehr eine Quantität von ungefähr 2 gr Erde dar. Es war deshalb eine große Freude, als ich, wie eingangs dieser Arbeit mitgeteilt ist, von Herrn L. F. NILSON so beträchtliche Quantitäten

von Erbinerden übersandt erhielt; dieselben sollten dazu dienen, die obigen Versuche zu wiederholen und die Resultate derselben zu bestätigen, eventuell zu modifizieren.

Von Herrn L. F. NILSON wurden erhalten:

1. 98 g Erbinerde, nach NILSONS Mitteilung $\overset{\text{III}}{\text{R}}$ etwa = 165;
eigene Bestimmung $\overset{\text{III}}{\text{R}}$ = 164.7.

2. 24 g Erbinerde, nach NILSONS Mitteilung $\overset{\text{III}}{\text{R}}$ etwa = 164—165;
eigene Bestimmung $\overset{\text{III}}{\text{R}}$ = 165.3.

3. 22.5 g Erbinerde, nach NILSONS Mitteilung $\overset{\text{III}}{\text{R}}$ wahrscheinlich
größer als 165; eigene Bestimmung $\overset{\text{III}}{\text{R}}$ = 166.9.

Die unter 1. und 2. aufgeführten Erden stammten aus demselben Material, aus welchem in den Jahren 1879 und 1880 die reine Ytterbin-, sowie die Scandinerde von L. F. NILSON gewonnen war.¹ Beide Oxyde waren gleichmäßig schön rosa gefärbt und lieferten in Chloridlösung ein Absorptionsspektrum mit Linien² bei

$$\lambda = 669.0^1 - 654.7^3, \text{Er}_\alpha - 640.0^1, \text{X}_\alpha - 558.6^1, \text{Sm}_\beta - 543.0^1, \text{X}_\beta - 539.9^3, ? - 523.1^3, \text{Er}_\beta - 488.8^1, ? - 485.5^3, \text{X}_\delta - 474.5^3, \text{X}_\epsilon - 428.5^3, \text{X}_\eta.$$

NILSONS dritte Erbinerde stammte aus Materialien verschiedener Herkunft und besaß ähnliche Farbe, wie Präparate 1 und 2, jedoch mit einem lila Stich. Die lila-rosafarbene Chloridlösung lieferte ein Absorptionsspektrum, wie die beiden anderen Präparate, wies jedoch außer den genannten Linien noch Streifen auf bei: $\lambda = 542.6^3, \text{X}_\beta - 539.9^1, ?$. $\lambda = 428.8, \text{X}_\eta$, fehlte im Spektrum dieses Körpers. — Alle drei Präparate waren vorzügliche Erbinmaterialien, wie auch die für $\overset{\text{III}}{\text{R}}$ gefundenen Werte beweisen. — Zunächst wurden Präparate No. 1 und 2 von Herrn L. F. NILSON vereinigt als

Erbinmaterial No. 9.

Dasselbe, als Hydroxyd durch aufeinanderfolgende Behandlungen mit salzsaurem Anilin fraktioniert gelöst, lieferte:

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 550; **12**, 554; **13**, 1430; **13**, 1439.

² Wegen Raumersparnis sind die spektroskopischen Angaben hier nicht in Tabellen aufgeführt. Durch die neben den Wellenlängen der Streifen stehenden Exponenten soll annähernd die Intensität — wachsend mit der Größe des Exponenten — ausgedrückt werden.

	Stärkere Basen			← ■ →	Schwächere Basen.					
	„Anilinlösungen“									
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10. (Rest)
17. Reihe.	164.8	165.1	166.1	167.2	—	167.9	168.1	168.6	166.4	161.5

Fraktion 10 dieser Reihe war die bei „Lösung“ No. 9 zurückgebliebene „Fällung“; dieselbe war dem Gewicht nach klein gewählt (ca. 2 g). Auffallenderweise zeigte sich hier kein Ansteigen des R-Wertes gegen $\text{Yb} = 173$, sondern ein Abfallen, so daß auf Scandinerde geprüft wurde (siehe unten),¹ jedoch ohne Erfolg.

Zur Weiterverarbeitung von Fraktion 1—9, Reihe 17, wurden 1 und 2 als ziemlich identisch vereinigt, dann zunächst durch Behandeln mit salzsaurem Anilin jeweil der schwächst basische Anteil einer Fraktion abgeschieden und zur nächsten Fraktion nach der Seite schwächerer Basicität verbracht, d. h. „Anilinfällung“ aus Fraktion (1 + 2) kam zu Fraktion 3, „Anilinfällung“ der jetzigen Fraktion 3 kam zu Fraktion 4, schliesslich kam „Anilinfällung“ von Fraktion 8 zu Fraktion 9. — Jetzt wurde der umgekehrte Weg eingeschlagen, um die stärker basischen Bestandteile einer Fraktion in die benachbarte Fraktion nach der Seite der stärkeren Basicität zu bringen, d. h. „Anilinlösung“ aus Fraktion 9 wurde zu Fraktion 8, „Anilinlösung“ von Fraktion 4 zu Fraktion 3 u. s. w. verbracht. Hierauf ergab die Analyse der Fraktionen:

	Stärkere Basen		← — ■ — →		Schwächere Basen					
	(1 + 2). ²	3a. ³	3b.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	
18. Reihe.	162.9	163.3	164.7	—	165.9	167.2	166.8	168.3	—	

Fraktion 1 + 2 und 3a der 18. Reihe wurden als zu stark basische Anteile bei der weiteren Verarbeitung des Materiales auf $\text{Er} = 166$, oder 167 ausgeschlossen. Zu bemerken ist, daß von

¹ Frakt. 10 wurde in neutraler Sulfatlösung durch Einhängen von K_2SO_4 -Krystallen behandelt: es entstand ein geringer flockiger Niederschlag, wie Erdhydroxyd aussehend, nach dem Verglühen rötlich, in Salzsäure unlöslich. Die Natur dieser Ausscheidung konnte wegen zu geringer Mengen nicht festgestellt werden, doch hat dieser Körper vielleicht die Erniedrigung des R-Wertes bei Frakt. 10, Reihe 17, bewirkt, denn nach dem Filtrieren dieser Ausscheidung wurde eingeeengt bis zur K_2SO_4 -Abscheidung. Letztere enthielt eine Erde mit $\text{R} = 166.7$, das Filtrat derselben eine solche mit $\text{R} = 168.6$.

² Dieses war die Lösung, welche von Frakt. (1 + 2), Reihe 17, verblieb, als die zugehörige „Anilinfällung“ zu Frakt. 3, Reihe 17, verbracht wurde.

³ Nachdem von Frakt. 4 mittelst „Anilinlösung“ der stärker basische Teil zu Frakt. 3 verbracht war, wurden aus dieser nochmals durch Anilinlösung die stärkeren Basen sub 3a abgeschieden und gesondert aufgehoben.

Fraktion 5 bis 8, Reihe 18, die Äquivalentbestimmungen Werte ergeben hatten, welche in der That wieder die Existenz eines Erbiums mit $R = 166$, oder $167-168$ vermuten lassen konnten; es ist dieses dieselbe Erscheinung, auf die oben bei Zerlegung der Erbinmaterialien No. 6 und 7 aufmerksam gemacht wurde.

Um bei den Fraktionen 3b — 9, Reihe 18, aus jeder Fraktion geringe Mengen stärker basischer Oxyde nach der einen entsprechenden Seite, schwächer basische Oxyde nach der anderen Seite der Fraktionsreihe zu verbringen, wurden diese Erden durch „Anilinfällungen“ und dann „Anilinlösungen“ nach dem gleichen System verarbeitet, wie Fraktion 1 — 9, Reihe 17. — Nach Ausführung dieser Operationen lieferte die Analyse der Erden folgende Werte:

	Starke Basen	←	→	Schwache Basen						
	3 (gelöst)	3b.	4.	5.	6.	($\frac{6}{8}$) ¹	7.	($\frac{7}{8}$) ¹	8.	9.
19. Reihe. —		165.5	167.4	165.1	170.2	172.5	168.3	—	167.1	168.5

Wäre in den Fraktionen 5 — 8 der 18. Reihe ein Erbium mit konstantem R zwischen 166 — 168 vorhanden gewesen, so hätte dieses in den für die Fraktionen der 19. Reihe gefundenen Werten noch mehr, als in Reihe 18 zum Ausdruck kommen müssen. Auch hier wurde, wie bei Verarbeitung von Erbinmaterial No. 8, die Erfahrung gemacht, daß, sowie aus der scheinbar immer reiner werdenden Erbinerde andere Erden so ziemlich entfernt sind, die Erde mit $R = 166 - 168$ selbst verhältnismäßig unbeständig gegen salzsaures Anilin ist. Die Undulationen in den sogenannten Atomgewichtswerten, wie sie schon bei Fraktion 5, 6, 7, 8. der 18. Reihe nicht zu verkennen waren, treten in der 19. Reihe noch bedeutend stärker auf. Auf diesen Punkt wird später zurückgekommen.

Fernerhin sei noch berichtet über die inzwischen ausgeführte Verarbeitung der dritten Portion der von Herrn L. F. NILSON übersandten Erbinerden. Diese Erde sei bezeichnet als

Erbinmaterial No. 10. ($R = 166.9$).

Dieses Material wurde in alkoholischer Chloridlösung mit weingeistiger Lösung von Anilin fraktioniert gefällt:

¹ Dieses waren Zwischenfraktionen, welche noch zwischen 6 und 7, sowie zwischen 7 und 8 eingeschaltet wurden, indem man beispielsweise aus Frakt. 6 einen geringen, schwach basischen Teil durch „Anilinfällung“ ausschied und mit einer „Anilinlösung“ aus Frakt. 7 vereinigte.

	Schwache Basen				$\longleftrightarrow$		Starke Basen						
	„Anilinfällungen“												
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.(Rest)
20. Reihe.	167.7	168.0	—	167.2	—	168.5	—	165.6	167.3	168.7	167.3	—	166.5
	$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\alpha}$				$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\beta}$		$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\gamma}$		$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\delta}$		$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\epsilon}$		

Benachbarte Fraktionen dieser Reihe wurden systematisch zu Materialien α , β , γ , δ , ϵ vereinigt — wie durch die unter der 20. Reihe befindlichen Klammern angedeutet ist — und aus „ α “ eine „Lösung“ mit salzsaurem Anilin zu „ β “ — — — — — und schliesslich aus ϵ eine „Anilinlösung“ zu Fraktion 13 gegeben. In analoger Weise wurden durch „Anilinfällungen“ die schwächst basischen Anteile einer Erde in die nach Reihe 20 links danebenstehende Fraktion verbracht. Schliesslich wurde das Material „ α “ durch eine partielle Lösung mit salzsaurem Anilin noch in zwei Teile zerlegt, wonach sich ergab:

	Schwache Basen		← →	Starke Basen	
	α		β	γ'	δ'
	1.	2.			
	nicht gelöst	gelöst			
21. Reihe.	168.8	167.7	167.2	164.3	167.0

Zwischen δ und ϵ wurde in der bei Reihe 19, Fraktion $\frac{\delta}{\epsilon}$ und $\frac{\epsilon}{\delta}$, angegebenen Weise eine Zwischenfraktion $\frac{\delta}{\epsilon}$ hergestellt, desgleichen später zwischen γ und δ , sowie β und γ ; zugleich wurde die Fraktionsreihe No. 21 durch „Anilinlösungen“ und „-fällungen“ von einer Seite zur anderen und dann im umgekehrten Sinne nochmals verarbeitet, sowie das dann erhaltene „ α “-Material durch Behandeln mit salzsaurem Anilin in mehrere Unterfraktionen zerlegt.

	Schwache Basen				←	→	Starke Basen							
	α						β		γ	γ'	$\frac{\gamma}{\delta}$	δ	$\frac{\delta}{\varepsilon}$	ε
	1.	2.	3.	4.										
22. Reihe.	172.4	168.5	—	167.2	168.4	168.7	166.9	—	166.8	165.4	166.6			

Auch das Erbinmaterial No. 10 ($R = 166.9$), welches in ausgezeichnetster Weise die der Erbinerde zugeschriebenen Eigenschaften besaß, war also nach Reihe 22 in Anteile, deren Analysen von Fraktion zu Fraktion Undulationen im Werte von R ergeben hatten, zerlegt worden; es hatte sich wie das gröfßere NILSONSche Erbinmaterial No. 9, entsprechend Reihe 19, verhalten.

Obige Resultate lassen sich, wie folgt, zusammenfassen:

Zerlegt man erbinhaltige Yttererden durch fraktionierendes, partielles Zersetzen der Nitate in der Hitze, sowie ferner durch Einwirkung von Anilin, oder von salzsaurem Anilin und betrachtet stets diejenigen Fraktionen, welche nach gewichts-, wie nach spektral-analytischer Beobachtung ein Erbium mit $\text{Er} = 166 - 168$ und den Absorptionsspektrallinien bei $\lambda = 654.7$ und $\lambda_1 = 523.1$ enthalten müßten, als Erbinmaterialien, so gelangt man in der That zu einem scheinbar einheitlichen Oxyde mit ungefähr dem von P. T. CLEVE für Erbinerde gefundenen Äquivalent. Zu der gleichen Bestätigung der CLEVESchen Arbeiten gelangt man, wenn man erbinhaltige Yttererden lediglich durch Zersetzen der Nitate in der Hitze in eine große Anzahl von Fraktionen zerlegt. Waren doch die auf diesem Wege dargestellten Erbinerden von Herrn L. F. NILSON vorzügliche Typen von Erbinerde.

Ist durch obige Methoden scheinbar alle Ytterbinerde, sowie die Holmin-Terbin-Erde und Yttria aus der Erbinerde entfernt und der durch die Äquivalentbestimmungen für $\overset{\text{III}}{\text{R}}$ gefundene Wert für die Erbinfraktionen fast konstant¹ geworden, so hat die Erbinerde — wie es scheint, vielleicht gerade durch die Entfernung von verwandten Yttererden — jetzt ihre verhältnismäßig große Beständigkeit verloren und erweist sich als zusammengesetzt. Die Erbinerde kann dann durch salzsaures Anilin in Erden mit verschiedenen Äquivalenten zerlegt werden, so daß wir nicht berechtigt sind, die Erbinerde als ein besonderes Oxyd, Er_2O_3 , zu betrachten.

Die Frage, woraus die Erbinerde besteht, werde ich zu besprechen versuchen, nachdem in den bald folgenden Heften *dieser Zeitschrift* zwei gleichzeitig mit obiger Untersuchung durchgeführte Arbeiten über die Holmin- und die Terbin-Erde zur Veröffentlichung gelangt sind; es werden sich dann die Gesichtspunkte etwas weiter fassen lassen. An dieser Stelle jedoch möchte ich der angenehmen Pflicht nachkommen, meinem früheren Assistenten, Herrn Dr. KARL HOFMANN, herzlichsten Dank für die ganz vorzügliche Unterstützung zu sagen, welche derselbe mir bei der Durchführung obiger, mit vieler Arbeit verbundenen Untersuchung zu teil werden liefs.

Chemisches Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

III

¹ Vollständige Konstanz der R-Werte bei einer größeren Anzahl aufeinanderfolgender Fraktionen konnte nie erreicht werden.