Über die Terbinerde.

Von

KARL HOFMANN und GERHARD KRÜSS.

Mit 3 Figuren im Text.

Aus der von GADOLIN entdeckten, ursprünglichen Yttererde war im Jahre 1819 durch BERZELIUS Cersesquioxyd und zwanzig Jahre später durch MOSANDER das Lanthanoxyd abgeschieden worden, als MOSANDER zeigte, daß das nach Entfernung der genannten Erden hinterbleibende Ytteroxyd aus drei neuen Erden bestehe.¹ Das eine Oxyd war gelb gefärbt, MOSANDER nannte es Erbinerde; über das weitere Schicksal dieses Körpers berichtete G. KRÜSS vor kurzem.² Die beiden anderen Oxyde der MOSANDERSchen Yttererde waren farblos. Das stärker basische Oxyd wurde weiterhin als eigentliche Yttererde bezeichnet, während MOSANDER die schwächer basische Erde „Terbinerde“ nannte.

Die benutzte Trennungsmethode bestand in fraktionierter Fällung mit Ammoniak, wodurch zuerst Erbinerde, dann Terbinerde und zuletzt Yttererde niedergeschlagen wurde. Zur weiteren Trennung der beiden letzteren voneinander wurden die Oxalate fraktioniert in verdünnter Salzsäure gelöst, wobei sich Terbiumoxalat als am schwersten löslich erweist. Die krystallisierten Salze des so dargestellten Terbiums zeigten eine rötliche Farbe, die Nitratlösung war blafsrot. Ferner sollte nach MOSANDER das Terbinoxyd im reinen Zustande wie die Yttererde farblos sein; thatsächlich jedoch war das von ihm erhaltene Produkt stets gelb gefärbt.

Versuche, welche dann im Jahre 1860 von N. J. BERLIN angestellt wurden, machten die Existenz der Terbinerde wieder zweifelhaft. Indem BERLIN die Versuche von MOSANDER in größerem Mafsstabe wiederholte, gelang es ihm angeblich, die nach dem Verfahren von MOSANDER dargestellte Terbinerde in Erbinerde und Yttererde zu zerlegen.

O. POPP ging 1864 noch weiter, indem er die Existenz sowohl der Terbinerde, als auch diejenige der Erbinerde in Abrede stellte und

¹ *Journ. pr. Chem.* **30**, 238. — ² *Diese Zeitschr.* **3**, 353—369.

behauptete, daß alles, was bis dahin für diese Erden angesehen wurde, aus unreiner, mit Cer- und Didymverbindungen gemischter Yttererde bestanden habe.¹ Nach POPP sollten die Yttriumsalze eine lichtrosenrote Farbe besitzen und im Absorptionsspektrum fünf Streifen zeigen.

DELAFONTAINE hingegen hielt infolge einer erneuten Untersuchung des Gadolinites von Ytterby im Jahre 1865 die Existenz der drei Erden aufrecht.² Zur Abscheidung seiner Erbinerde benutzte er die Schwerlöslichkeit des entsprechenden Kalium-Erddoppelsulfates in einer gesättigten Kaliumsulfatlösung; die Trennung des Terbins von der Yttria wurde nach MOSANDERS Verfahren ausgeführt. Das Terbiumoxyd beschreibt DELAFONTAINE als gelbes Pulver, das durch Glühen im Wasserstoffstrome milchweiß wird, doch ist die gebildete Wassermenge kaum bestimmbar. Die Terbinsalze DELAFONTAINES sind im gelösten und im festen Zustande amethystrot gefärbt, und zwar in höherem Grade, als die Erbiumsalze. Besonders schön rot war die Lösung des Terbiumnitrates, deren Absorptionsspektrum aus zwei Streifen, einem in Grün und einem anderen in Gelb, bestand. Diese beiden Streifen fallen zwar ihrer Lage nach mit zweien der schon damals für das Didym als charakteristisch angesehenen Banden zusammen, sollten sich aber nach DELAFONTAINE dadurch von den letzteren unterscheiden, daß sie bei gleicher Konzentration der untersuchten Lösungen weniger breit waren. Nach unserer jetzigen Kenntnis der absorptionsspektralanalytischen Erscheinungen sind derartige Unterschiede jedoch kein Merkmal dafür, daß zwei verschiedene, Absorptionsspektren erzeugende Körper vorliegen. Die Lösung eines Gemenges von Didymoxyd und einer farblosen Erde, wie der Yttria, muß notwendig schmalere Streifen geben, als eine Lösung von gleicher Konzentration, welche nur Didym enthält. Den Beweis für die Reinheit und Homogenität seines Terbins glaubte DELAFONTAINE ferner dadurch geliefert zu haben, daß es ihm nicht gelang, durch dreimalige fraktionierte Krystallisation des Sulfates Produkte von verschiedener Zusammensetzung zu erhalten.

In einer von BAHR und BUNSEN im Jahre 1866 veröffentlichten Arbeit über die Gadoliniterden kommen diese Forscher übereinstimmend mit BERLIN zu dem Schlusse, daß die Terbinerde nicht existiere, und daß die nach DELAFONTAINES Verfahren dargestellte Terbinerde nur ein Gemenge von Yttererde und Erbinerde mit Spuren von Cerit-

¹ *Ann. Chem. Pharm.* **131**, 179.

² *Ann. Chem. Pharm.* **134**, 99, ferner *Journ. pr. Chem.* **94**, 297, und *Ann. Chem. Pharm.* **135**, 188.

oxyden sei, daß aber neben der Yttererde die von POPP angezweifelte Erbinerde in dem Gadolinit angenommen werden dürfe.¹ Nichtsdestoweniger hielt DELAFONTAINE in einer durch die Arbeit von BAHR und BUNSEN hervorgerufenen Abhandlung die Existenz der drei Erden aufrecht. Zwar bestätigte er die Angaben, welche von BAHR und BUNSEN über die Erbinerde gemacht wurden, hielt aber diese Erde für die reine Terbinerde MOSANDERS und behauptete, BAHR und BUNSEN hätten die wahre Erbinerde zugleich mit den Ceritoxiden entfernt. Sie fällten nämlich zur Trennung der Ceritoxide von den Erden der Yttriagruppe erstere als Kaliumsulfatdoppelsalze aus, und nach DELAFONTAINE sollte das wahre Erbiumsulfat in einer gesättigten Kaliumsulfatlösung schwer löslich sein.

Nach diesem Autor existieren demnach entgegen den Ansichten von BERLIN, POPP, BAHR und BUNSEN drei verschiedene Erden: die Yttererde, ferner die von MOSANDER entdeckte, aber erst von BAHR und BUNSEN im reinen Zustande erhaltene Terbinerde (die Erbinerde dieser Forscher) und die Erbinerde. Dabei muß bemerkt werden, daß diese Zurechtlegung DELAFONTAINES ungenügend ist in betreff seiner über das Terbin gemachten Angaben. Nach diesen wären für die Terbinerde, wie schon erwähnt, im Absorptionsspektrum zwei Streifen charakteristisch; dieselben gehören indessen nach obigem dem Didym an. Die Erbinerde BUNSENS besitzt aber diese Streifen² nicht, somit können beide Körper nicht als identisch angesehen werden.

Einem Vorschlage MARIGNACS folgend, gab DELAFONTAINE später seiner Erbinerde den Namen Terbinerde und liefs der Erbinerde BUNSENS diese Benennung. Von da an gewann die Frage nach der Existenz einer Terbinerde eine festere Gestalt, um so mehr, als DELAFONTAINE bald darauf größere Mengen von Terbin aus dem Samarskit³ von NORDCAROLINA abschied. Das Verfahren bestand darin, daß die salpetersaure Lösung der Erden mit einer gesättigten Kaliumsulfatlösung versetzt wurde, wodurch wesentlich die Terbinerde zugleich mit den Ceritoxiden als schwefelsaures Kaliumdoppelsalz gefällt wurde. Durch eine erneute Fällung wurde die erstere von den letzteren getrennt, nochmals durch Natriumsulfat gefällt, wobei die geringen Mengen von Erbinerde, die noch beigemischt sein konnten,

¹ *Ann. Chem. Pharm.* **137**, 1.

² Dies erklärt sich daraus, daß BAHR und BUNSEN durch die Fällungen mit Kaliumsulfat das Didym, dem unzweifelhaft diese Streifen zugehören, entfernt hatten.

³ *Ann. Chim. Phys.* [5], **14**, 238.

in Lösung blieben. Sodann wurde die stark salpetersaure Lösung der Terbinerde fraktioniert mit Oxalsäure gefällt und so von der Yttria, deren Oxalat sich in Salpetersäure leicht löst, getrennt. Endlich wurde die Erde in Ameisensäure gelöst und eingeeengt; hierbei schied sich das verhältnismäßig schwer lösliche Terbiumformiat als weißer, amorpher, pulveriger Niederschlag ab. Nach Wiederholung des letzterwähnten Verfahrens glaubte DELAFONTAINE reine Terbinerde erhalten zu haben, da sowohl Yttrium-, als auch Erbiumformiat erst aus sirupdicker Lösung krystallisieren. Dieses Resultat wurde bald darauf von MARIGNAC bestätigt.¹

MARIGNAC zerlegte aus Gadolinit gewonnene Yttererden mittelst partieller Zersetzung der Nitate durch Hitze in 17 Anteile² von Y⁸ bis E⁸, von denen Y⁸ reine Yttererde, E⁸ Erbinerde war, während die mittleren Fraktionen eine um so dunkler gefärbte Erde enthielten, je mehr sie von den Endgliedern abstanden. Durch teilweises Füllen der salpetersauren Lösung mit Oxalsäure wurde aus den am stärksten gefärbten Anteilen die Yttererde entfernt und schliesslich reine Terbinerde durch wiederholte Abscheidung als Formiat gewonnen. Die so erhaltene Erde ist übereinstimmend mit den Angaben DELAFONTAINES dunkel orangegelb gefärbt, wenn sie durch Verglühen des Oxalates dargestellt wird. Im Wasserstoffstrome geglüht, wird sie weiß und soll nun die ursprüngliche gelbe Färbung an der Luft nicht wieder annehmen. Das Hydrat und das Oxyd lösen sich in verdünnten Säuren zu farblosen Salzen, die süß und zugleich herbe schmecken, und es sollen nach MARIGNAC den reinen Terbinsalzen im sichtbaren Teil des Spektrums keine Absorptionsstreifen entsprechen. Das Atomgewicht des Terbiums fand DELAFONTAINE zu 145, MARIGNAC zu 148.5, wenn dem Oxyd die Formel Tr_2O_3 zukommt; auch erhielt MARIGNAC gelbe Erden mit $R^{\text{III}}=151.5$.

CLEVES Versuche, die Terbinerde aus dem Gadolinit zu isolieren, blieben längere Zeit hindurch erfolglos.³ In neuester Zeit erkennt jedoch auch P. CLEVE die Existenz dieser Erde an,⁴ indem er sagt: „Es ist mir gelungen, einige Gramme dieser seltenen Erde zu erhalten, doch war es mir nicht möglich, dieselbe von der Yttria zu trennen, deren Anwesenheit die Spektralanalyse anzeigte. Doch

¹ *Ann. Chim. Phys.* [5], **14**, 247.

² Dieselben wurden bezeichnet: Y⁸ Y⁷ Y⁶ Y⁵ Y⁴ Y³ Y² Y¹ YE E¹ E² E³ E⁴ E⁵ E⁶ E⁷ E⁸. — Y⁸ enthielt die stärksten, E⁸ die schwächsten Basen.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1873, 1467 und *Bihang Sr. Aks. Handl.* 1. No. 8.

⁴ *Bull. soc. chim.* [2], **31**, 197.

zeigt das Terbin charakteristische Spektrallinien. Es kann kein Zweifel bestehen bezüglich der Terbinerde.“ Was das Emissionsspektrum anlangt, so sei bemerkt, daß durch dasselbe die elementare Existenz des Terbiums um nichts sicherer festgestellt sein dürfte, als die des Philippium, welches eine Linie $\lambda = 495.66$ mit ausnehmender Schärfe zeigt, aber nichtsdestoweniger von Roscoe mit größter Wahrscheinlichkeit als zusammengesetzt erwiesen wurde. Zudem ist die Clevesche Notiz über das Terbin sehr kurz, wenn man den großen Aufwand von Zeit und Mühe in Betracht zieht, welche Cleve der Auffindung dieser Erde wohl geopfert hat.

LECOQ DE BOISBAUDRAN hat in neuester Zeit ebenfalls die Terbinerde zu isolieren versucht, wozu er anfangs die fraktionierte Fällung mit verdünntem Ammoniak anwandte; später aber benützte er die Schwerlöslichkeit des Terbiumkaliumdoppelsulfates in gesättigter Kaliumsulfatlösung zur Trennung derselben von den anderen Erden; er erhielt so eine Reihe von Fraktionen. Die Oxyde der ersten Fraktionen waren dunkelgelb, die der späteren Fällungen allmählich heller gefärbt, und zwar um so heller, je mehr das Atomgewicht abnahm.¹ Das Element der dunkelsten Terbinerde besaß für ein R^{III} ein Atomgewicht von 163.1, das der hellsten 161.4. Eine erneute Bestimmung ergab jedoch die Zahl 159.48 statt 163.1.² Die Farbe der Erde war etwas veränderlich, je nach der Art des Verglühens; durch Reduktion im Wasserstoffstrome erfolgte eine Gewichtsabnahme von ca. 0.71%. Das Absorptionsspektrum verriet noch die Anwesenheit von Holmium, sowie zu vernachlässigende Spuren von Erbium und Samarium. LECOQ hatte für die Reinheit und Homogenität seiner Erde besonders den Prüfstein, daß dieselbe eben die gelbe Farbe, welche den Erden, die in der Basicität zwischen Erbin und Yttria liegen, eigen ist, in hohem Grade besaß.

Die Bildung solcher gelb gefärbter Erden, welche als Mittelprodukte zwischen Erbin-, bezw. Holminerde und der Yttererde bei Verarbeitung gemischter Yttererden stets erhalten werden, ist eine eigentümliche Erscheinung; sie führte stets wieder zu der Annahme einer Terbinerde, auch wenn die Existenz derselben zeitweilig verneint wurde. So sind denn auch in ausführlicheren Lehrbüchern der anorganischen Chemie Kapitel über Terbinerde aufgenommen worden, und es hat nach obigem in der That den Anschein, als ob hier eine gelb gefärbte Erde mit einem zwischen ca. 150 und 160 befindlichen

¹ *Compt. rend.* **102**, 395. — ² *Compt. rend.* **111**, 474.

R^{III}-Werte vorliegt. LECOQ DE ROISBAUDREN fand zuletzt $\text{Tr} = 159.5$. Hiernach müßte das Terbium ein Element mit einem Verbindungsgewicht von ungefähr 50 sein.

Gegen die Existenz eines derartigen Grundstoffes erheben sich vom Standpunkte des periodischen Systems aus ernste Bedenken. Nach den allgemeinen Eigenschaften der Terbinerde wird der unbefangene Beobachter das Terbium in die dritte oder vierte Gruppe einreihen. Doch ist ein Homologes der Skandinäerde mit dem Atomgewicht ca. 150 nicht zulässig, solange nicht die mittleren Reihen des periodischen Systems vermehrt werden. Ähnliches gilt, wenn man das Terbium als Homologes von Titan und Zirkon auffassen will. Ebenso wenig läßt sich das Terbium mit Selen und Tellur zusammenstellen.

Existiert also wirklich ein Terbium mit dem ungefähren Äquivalente 50, so müssen die mittleren Reihen des periodischen Systems vermehrt werden. Es bietet daher die Bearbeitung der Frage nach der Existenz eines Elementes mit dem Atomgewichte und den Eigenschaften eines Terbiums, $\text{Tr} = 150\text{--}160$, besonderes theoretisches Interesse dar.

Experimenteller Teil.

Zur vorliegenden Untersuchung wurde zunächst ein Material verwendet, welches aus Gadoliniten stammte. Die allgemeine Verarbeitung desselben ist schon an anderer Stelle¹ gegeben. Die schwächsten basischen Anteile dienten zu der bereits veröffentlichten Arbeit über die Erbinerde.² Wie dort erwähnt, wurde das Material durch partielle Zersetzung der Nitrats auf drei Hauptteile verarbeitet, welche als Ytterbin-, Erbin- und Yttriamaterial bezeichnet wurden. Diese drei Teile wurden sodann durch Fällen mit Anilin in weingeistiger Lösung in eine große Anzahl von Fraktionen zerlegt, welche nachstehend so geordnet sind, daß die Basicität im Sinne der Nummerierung wächst. Es sei hier darauf hingewiesen, daß ebenso wie bei früheren Untersuchungen, so auch bei dieser Arbeit die zu den Äquivalentbestimmungen benutzten Präparate direkt vor Ausführung der Analyse nochmals sorgfältigst gereinigt wurden. Alles Nähere in Bezug auf Reinigung der Erden vor der Äquivalentbestimmung siehe „Diese Zeitschr. 3, 48 und 49“.

¹ *Lieb. Ann.* 265, 10—12. — ² *Diese Zeitschr.* 3, 353—369.

Ytterbinmaterial.

Fällungen:	1	2	4	7	8	Rest
	174.1	173.5	173	173.4	174.6	172.5.

Erbinmaterial.

Fällungen:	1	3	4	5	7	9	10
	171	170.8	168.9	164.1	160.2	149.5	129.5.

Yttriamaterial.

Fällungen:	1	3	4	6	7	8	11	Rest
	148.0	139.8	140.5	142.3	135.8	125.7	115.4	93.9.

Drückt man, um diese Zahlenreihen graphisch darzustellen, die Atomgewichte durch Ordinaten, die Stärke der Basicität durch Abscissen aus, so läßt sich durch Zusammenziehung der drei Reihen folgende Kurve erhalten:

Fig. 1.

Zur Untersuchung über die Terbinerde erwies sich nun das Yttriamaterial sehr geeignet, da die schwächer basischen Oxyde desselben tief gelb gefärbt waren und in Lösung fast nur die X-Linien zeigten. Da jedoch die Quantität dieser Erden für die voraussichtlich langwierige Untersuchung zu gering erschien, wurde noch ein zweites Material herangezogen, welches wie das vorige aus Gadolinith stammte und der bisherigen Verarbeitung gemäß die stärker basischen Yttererden, Terbin und Yttria, in größerer Menge enthielt.

Durch partielle Zersetzung der Nitrats in der Hitze wurde dieses Material in der Weise zerlegt, daß der beim Auflösen der Schmelze im Wasser ungelöst bleibende Teil abfiltriert und das Filtrat nach dem Einengen abermals durch Erhitzen teilweise zersetzt wurde. So erhielt man die nachstehende Reihe, in der die Basicität der Erden von links nach rechts zunimmt.

1	2	5	9	11	12	14	16	18	22
148.5	139.3	132.1	118.2	121.1	127.1	114.6	114.1	112	112.8

oder graphisch dargestellt:

Fig. 2.

Die spektralanalytische Untersuchung zeigte, daß das bei 127 liegende Maximum vornehmlich die Holmium-(X)-linien enthielt; zugleich waren diese Oxyde tief gelb gefärbt, so daß in denselben ebenfalls ein zur Verarbeitung auf Terbinerde brauchbares Material vorlag.

Diese beiden terbin- und holminreichen Erden (Figg. 1 und 2) wurden nun unter Berücksichtigung der Absorptionsspektren der einzelnen Fraktionen sowie der Atomgewichtswerte, welche sich nach Analyse der Erden ergeben hatten, vereinigt und durch fraktionierende Behandlung mit HCl-Anilin¹ schließlich in eine Reihe von Fraktionen zerlegt, welche, im Sinne steigender Basicität geordnet, für ein R^{III} nach den Äquivalentbestimmungen folgende Atomgewichte ergaben:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
173	166.9	163.7	160.8	155.9	147.5	134.3	130	125	117.

Der nach zwei fraktionierten Lösungen ungelöste, also schwächste Teil aus No. 1 besaß das Atomgewicht 173.1, d. h. eine nur innerhalb der Fehlergrenzen abweichende Zahl. Es ist daher unzweifelhaft, daß No. 1 fast reines Ytterbin war. Die Farbe der Erde war zudem nahezu weiß, nur mit einem gelblichen Schein.

Fraktion 2, 3 und 4, zusammen dem Gewichte nach etwa $\frac{1}{4}$ des ganzen Materiales, zeigten im Absorptionsspektrum sehr stark $\text{Er}\alpha = 654,7$ und $\text{Er}\beta = 523,1$, dazu noch einige X-Linien. Diese Fraktionen enthielten also hauptsächlich Erbinerde.²

In den darauf folgenden Gliedern der Reihe traten die Erbiumlinien an Stärke immer mehr hinter den X-Linien zurück.

Um nun die Terbinerde aus den Fraktionen 6—10 zu isolieren, wurden die Erden derselben einzeln in ameisensaure Salze übergeführt und nach MARGNACS und DELAFONTAINES Vorschrift eingeeengt, wobei sich das schwer lösliche Terbiumformiat ausscheiden sollte, was jedoch bei keiner der Fraktionen geschah. Besser schien zum Ziele zu führen die Fällung mit Kaliumsulfat, wobei sich Terbin nach den Angaben der eben genannten Forscher als in Kaliumsulfatlösung schwer lösliches Kaliumdoppelsulfat abscheidet. Durch diese Methode wurden die Fraktionen 6—10 in Unterfraktionen mit folgenden Atomgewichten zerlegt; zugleich ward zur Orientierung auch Fraktion 3 in gleicher Weise behandelt.

¹ Diese Zeitschr. 3, 108—114.

² Auch dies ist bemerkenswert, da zu obigem Material nur Erden verwendet worden waren, deren Spektrum die Erbiumlinien nur schwach zeigte.

3		6		7		9	
gefällt	nicht gefällt	gefällt	nicht gefällt	gefällt	nicht gefällt	gefällt	nicht gefällt
162.2	167.0	148.2	145.9	135.6	131.4	128.1	123.7.

Daraus, daß in Fraktion 3 umgekehrt wie in den folgenden der durch Kaliumsulfat abgeschiedene Teil ein niedrigeres Atomgewicht zeigt, als der nicht gefällte, läßt sich auf die Gegenwart einer Erde schließen, welche durch Kaliumsulfat fällbar ist, und es müßte nach den bei der Untersuchung von Fraktion 3 und 6 erhaltenen Daten das Atomgewicht eines dieser Erde (vorausgesetzt, daß dieselbe einheitlich ist) entsprechenden Elementes zwischen 162.5 und 148.2 liegen. Als jedoch der aus der Fällung von No. 3 ($R^{III} = 162.25$) durch erneute Einwirkung von Kaliumsulfat gefällte Teil mit den aus 6 gefällten vereinigt und dieses Material durch 4 Lösungen mit salzsaurem Anilin zerlegt wurde, zeigten die erhaltenen Fraktionen, den erhaltenen R^{III} -Werten nach zu schließen, keineswegs eine einheitliche Zusammensetzung. Man erhielt nämlich:

1. Lösung	3. Lösung	4. Lösung	Rest
142.3	149	153.1	156.2.

Wäre in diesem Materiale eine einheitliche Erde mit einem $R^{III} = \text{ca. } 150$ in größerer Menge vorhanden gewesen, so wären solche konstante Differenzen in den Atomgewichten der einzelnen Fraktionen nicht möglich. Da zudem die letzteren im Mittel nur 0.3 g Erde enthielten, so erschien es aussichtslos, hier weiter nach einer einheitlichen Erde zu suchen.

So war das gesamte Terbin-Holminmaterial aus 5 kg Gadolinit aufgearbeitet worden. Dasselbe besaß die charakteristische gelbe Farbe, war teilweise durch Kaliumsulfat fällbar und besaß ein schönes Holminspektrum. Es konnte kein Zweifel bestehen, daß dasselbe die Terbinerde sowohl, als auch die Holminerde der neueren Forschung enthalten hatte. Trotzdem war es nicht gelungen, hier eine Erde zu isolieren, welche sich gegen das salzsaure Anilin widerstandsfähig zeigte. Giebt es wirklich ein einheitliches Terbin, so konnte dasselbe jedenfalls nur in sehr kleinen Quantitäten in dem verwendeten Materiale enthalten sein. Ein sicheres Urteil in der Frage, ob die Terbinerde einen einheitlichen Körper darstellt oder nicht, läßt sich nur dann gewinnen, wenn man dieselbe von den Eigenschaften und ungefähr dem Verbindungsgewichte, wie es von MARIGNAC und LECOQ DE BOISBAUDRAN angegeben wurde, in etwas größerer Menge erhalten hat.

Zur Erreichung dieses Zieles wurden die Fraktionen verwendet, welche bei der Untersuchung über das Holmium¹ aus einem Materiale, das wir der Güte des Herrn L. NILSON verdankten, abgesondert waren. Wie in der citierten Abhandlung mitgeteilt ist, wurde durch Fraktionieren von Holmin-Terbin-Erden mit salzsaurem Anilin eine Anzahl von Erden erhalten, welche, im Sinne abnehmender Basicität geordnet, folgende Reihe ergab:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		131	137.2	144.4	152.1	155	158.3	158.6	158.8
			11	12	13	14			
			161.4	161.6	161.5	161.8.			

Dabei ist die Konstanz der Werte von Fraktion 8, 9 und 10 einerseits, 11, 12, 13 und 14 andererseits zu beachten. Die letzteren Fraktionen wurden, wie früher beschrieben, zur weiteren Untersuchung der Holminerde verwendet. Die Oxyde von 8, 9 und 10 waren tief gelb gefärbt, nach dem Glühen im Wasserstoffstrome weiß. Das wasserfreie Sulfat war rein weiß, ohne einen rötlichen Schein. Doch verriet das Absorptionsspektrum die Anwesenheit von Holmium. Was die Atomgewichte anlangt, so stimmen diese mit dem von LECOQ für die dunkelste Terbinerde erhaltenen Wert, $R^{III} = 159.48$, hinreichend überein.

Es lag also hier eine Erde vor, die von der Terbinerde LECOQs und MARIIGNACS sicherlich eine große Menge enthielt. Um dieselbe möglichst von Beimengungen zu befreien und um zugleich auch noch aus anderen Fraktionen die Terbinerde auszuziehen, wurde in der von DELAFONTAINE eingeführten Weise verfahren. Danach läßt sich die Terbinerde von der Ytter- und der Erbinerde trennen auf Grund der Schwerlöslichkeit ihres Ameisensauren Salzes. Die Fraktionen 4, 5, 6 und 7 wurden daher durch Fällen mit Ammoniak in Hydroxyde übergeführt und diese nach dem Auswaschen in Ameisensäure gelöst. Beim langsamen Einengen dieser Lösung auf dem Wasserbade schieden sich weiße, den Gefäßwandungen fest anhaftende Krusten ab, welche nach dem Auswaschen und Verglühen tief gelbe Erden hinterließen. Dabei zeigten die gefällten und die nicht gefällten Teile der einzelnen Fraktionen folgende Atomgewichte:

Fraktion 4		Fraktion 5		Fraktion 6		Fraktion 7	
gefällt	gelöst	gefällt	gelöst	gefällt	gelöst	gefällt	gelöst
139.5	135.3	148.8	139.6	155.0	150.4	157.9	152.

¹ Cfr. *Diese Zeitschr.* 3, 407—414.

Nun wurde die aus 4 gefällte Erde nochmals als Formiat gefällt. diese Fällung wurde mit der Fällung von No. 5 vereinigt etc., so daß schließlic die durch Ameisensäure am leichtesten fällbare Erde in der Fällung No. 7 angehäuft war. Drei aufeinanderfolgende fraktionierte Fällungen dieses Materiales als ameisensaures Salz ergaben die Atomgewichtsreihe: 158.4, 158.52, 158.37 — also übereinstimmende Werte.

Ein weiteres Mittel, um die Terbinerde auf ihre Reinheit zu prüfen und von der sie begleitenden Ytter- und Erbinerde zu trennen, besteht darin, daß man die konzentrierte Chloridlösung derselben mit Kaliumsulfat sättigt und noch Krystalle des letzteren Salzes zugiebt.

Am zweckmäßigsten erwies sich im vorliegenden Falle folgender Modus: Die Chloridlösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, um zu verhindern, daß aus dem durch Eindampfen möglicherweise entstandenen basischen Chlorid durch Einwirkung von Kaliumsulfat sich basisches Sulfat bilde. Dann wurde eine heiß gesättigte Kaliumsulfatlösung zugefügt, welche etwa das 20fache Gewicht K_2SO_4 enthielt, als die zu fällende Lösung Erdchlorid. Die anfangs klare Mischung trübte sich beim Konzentrieren und schied schließlic auch in der Hitze krystallinische Krusten von K_2SO_4 ab; alsdann liefs man erkalten. Nach etwa 12 Stunden wurde filtriert. Dieses Verfahren wurde stets mit gutem Erfolge angewendet, wenn es sich darum handelte, Erden, deren Doppelsulfate in Kaliumsulfatlösung schwer löslich sind, zu entfernen. Im vorliegenden Falle war das Verhältnis der ausgeschiedenen Erde zu der in Lösung gebliebenen mit Absicht sehr hoch gewählt, nämlich 7 : 1. Die Atomgewichte waren:

in Kaliumsulfatlösung	nicht gelöst	gelöst
	158.5	158.35.

Diese Erde war also durch Kaliumsulfat, wie auch durch Ameisensäure nicht mehr zerlegbar.

Die Schwerlöslichkeit des Kaliumdoppelsulfates, wie die des ameisensauren Salzes sind auch von DELAFONTAINE, MARIIGNAC und von LECOQ zur Trennung der Terbinerde von den anderen Erden, welche nach den sonst gebräuchlichen Verfahren schwer entfernbar sind, benützt worden. Da nun durch beide Mittel unsere Erde nicht mehr zerlegt werden konnte, so folgt daraus, daß dieselbe den höchsten bisher erreichbaren Grad von Reinheit besaß. Verglichen

mit den anderen Fraktionen des Ausgangsmateriales, war dieses Terbin durch eine tiefgelbe Farbe ausgezeichnet, sowie dadurch, daß es in Lösung die X-Linien bedeutend schwächer zeigte, als die heller gefärbten, dem Holmin zugerechneten Fraktionen. Das wasserfreie Sulfat war absolut weiß.

Es lag also wirklich eine Terbinerde im Sinne der neueren Forschung vor.

Um nun das in dieser Weise erhaltene Terbin weiter auf seine Homogenität zu prüfen, wurde zunächst mit salzsaurem Anilin eine Lösung genommen, aus dem Rest des Materiales eine Fällung, aus der hierbei erhaltenen Lösung wieder eine Anilinfällung, aus der Fällung wieder eine Anilinfällung hergestellt, so daß im ganzen drei Lösungen und drei Fällungen und ein zwischen beiden liegender Teil erhalten wurde.¹

Die Atomgewichte waren:

Lösungen			Mitte	Fällungen		
Erden stärkerer Basicität			Erden mittlerer,	Erden schwächerer Basicität		
1	2	3		3	2	1
	152.42	158.16	160.06	161.61	163.4.	

Eine Lösung aus „Lösung 1“ ergab 134.81, eine Fällung aus „Fällung 1“ aber 166.5.

Damit war die Terbinerde obiger Darstellungsweise, die durch Fraktionieren mit Kaliumsulfat und Ameisensäure, die beiden bis jetzt zu ihrer Isolierung dienenden Mittel, nicht mehr zerlegt werden konnte, durch die Anwendung der Anilimethode zerlegt worden.

Es war nun nötig, zu untersuchen, ob sich vielleicht mit Hilfe der Anilimethode ein unzerlegbares, einheitliches Terbin werde isolieren lassen, oder, falls dies nicht gelang, den Beweis zu liefern, daß da, wo nach den bisherigen Erfahrungen die Terbinerde in größter Menge vorhanden sein mußte, nur ein Gemenge von Oxyden vorlag, deren Elemente hinsichtlich der Größe ihrer Atomgewichte weit abstanden von dem für Terbium angenommenen. Da nun aber die Fraktionen mit $R^{III} = \text{ca. } 150$ Erden enthielten, welche mit Ameisensäure und Kaliumsulfat noch zerlegbar waren, diejenigen mit $R^{III} > 160$ aber die Holmium-Linien bereits stark zeigten und zudem Oxyde von rötlich gelber Farbe lieferten, so mußte innerhalb dieser Grenzen die eigentliche Terbinerde entweder isoliert werden können,

¹ Alles Nähere über diese Operationen siehe *Diese Zeitschr.* 3, 111—114, im besonderen 3, 113.

oder aber das ganze Material zerlegbar sein einerseits in Erden mit $R^{III}=150$ und darunter, andererseits in solche mit $R^{III} > 160$.

Welches nun auch die Ursache gewesen sein mag, daß die Erde mit $R^{III}=158.4$ anfänglich nicht zerlegbar war, jedenfalls mußte die wahre Terbinerde dort gesucht werden, wo die anfängliche Konstanz der Atomgewichte beobachtet worden war. Auch besaßen gerade jene Erden die für die Terbinerde charakteristischen Eigenschaften in höherem Grade, als alle anderen.

Der Übersichtlichkeit halber sei die bei der Verarbeitung der Terbinerde von $R^{III}=158.5$ mit salzsaurem Anilin zuletzt erhaltene Reihe wiedergegeben:

Lösungen		Mitte		Fällungen	
1	2	3	3	2	1
	152.43	158.16	160.06	161.61	163.4.

Nun wurde aus Lösung 2 noch eine Lösung genommen, wobei der ungelöste Teil das Atomgewicht 157.8 besaß. Dieser wurde mit Lösung 3 vereinigt. Andererseits wurde aus Fällung 3 eine Lösung zur Mitte gegeben. Die hieraus erhaltene Lösung von $R^{III}=157.3$ wurde abermals mit Lösung 3 vereinigt. Dieses Material (15 g) wurde durch 3 Lösungen wieder zerlegt in folgende Reihe:

1. Lösung	2. Lösung	3. Lösung	Rest
156.7	159.8	162.55	164.4.

Aus der jetzigen Lösung 1 wurde eine Fällung von $R^{III}=159.13$ erhalten, während der gelöste Teil das Atomgewicht 150.3 hatte. Die Lösung aus „Lösung 3“ hatte 159.9. Diese beiden 159.9 und 159.13 wurden mit „Lösung 2“ ($R^{III}=159.8$) vereinigt. Dieses Material bestand aus 7 g Erde.

Durch abermals drei Lösungen gelangte man zu folgender Reihe:

1. Lösung	2. Lösung	3. Lösung	Rest
157.1	157.8	160.57	166.34.

Aus Lösung 1 wurde eine Lösung genommen, aus dieser noch eine. Die letztere hatte $R^{III}=150.8$; die beiden dabei erhaltenen Fällungen besaßen nach ihrer Vereinigung ein Atomgewicht von 158.3; dieselben wurden mit Lösung 2 vereinigt, zu welcher auch die Lösung aus Lösung 3 mit $R^{III}=157$ kam. Nunmehr betrug das Material nur noch 3 g Erde.

Dasselbe wurde abermals in eine Reihe von 4 Fraktionen zerlegt mit folgenden Atomgewichten:

1	2	3	4
155.9	156.5	157.7	161.7.

Aus 3 wurde eine Lösung genommen, wobei der ungelöste Teil 164.8 hatte. Aus dieser Lösung nahm man noch eine Lösung; der hierbei gefällte Teil zeigte $R^{III}=161.9$, und der gelöste Teil kam zu 2(=156.5). Die aus diesem Material erhaltenen Fällungen besaßen folgende Atomgewichte:

1. Fällung	2. Fällung	3. Fällung	4. Fällung
163.4	160.8	158.5	151.8.

Aus 1 der vorletzten Reihe ($R^{III}=155.9$) hatte die Lösung $R^{III}=149.7$, die Fällung 157.9. Diese kam zur 3. Fällung der letzt-erwähnten Reihe ($R^{III}=158.5$). Das Gewicht dieser Erden betrug 0.7 g. Aus diesen wurde nun eine Fällung erhalten, aus dem gelöst gebliebenen Teil abermals eine Fällung von $R^{III}=162.2$; der hierbei gelöst gebliebene Teil hatte $R^{III}=148.9$. Damit war also die Gesamtmenge der Terbinerden von $R^{III}=158$ zerlegt worden in solche, deren Atomgewicht einerseits bei 150, andererseits bei 162 lag. Eine schematische Darstellung des obigen analytischen Ganges sei hier gegeben. Die Pfeile sollen hierbei die beiden Operationen der Lösung und der Fällung ausdrücken, je nachdem dieselben nach links

Zerlegung der Terbinerde ($Tr^{III}=158.6$), welche durch Fraktionieren mit Ameisensäure und Kaliumsulfat nicht mehr zerlegt werden konnte.

← bedeutet, daß aus der betreffenden Fraktion eine Lösung,
 → dagegen, daß eine Fällung genommen wurde.

oder nach rechts gewendet sind. Durch Einklamern soll die Vereinigung der betreffenden Fraktionen ausgedrückt werden.

Man wird hierbei bemerken, daß die Zerlegungen gegen den Schluß zu schneller erfolgen, als im Anfange. Der Grund dafür läßt sich vielleicht darin suchen, daß die verarbeiteten Erdmengen weit kleinere waren, als im Anfange, und daß eine höhere Konzentration der Erdchloridlösung dem Erfolge anfangs weniger günstig wirkt. Indessen wurde auch an anderem Orte, wo dieser Grund wegfiel, die Beobachtung gemacht, daß die Leichtigkeit, mit der sich ein Material zerlegen läßt, zunimmt mit der Anzahl der Operationen. Ein vorzügliches Beispiel hierfür bietet auch die früher bei der Darstellung des Terbinmaterials beobachtete Konstanz der Atomgewichte durch 3 Fraktionen (pag. 36) trotz wiederholter Behandlung mit demselben Reagens, welches später die Zerlegung bewirkte. Es deutet diese Erscheinung auf eine gegenseitige Einwirkung der Erden aufeinander hin, derart, daß bei einem bestimmten Mengenverhältnisse ein Gleichgewichtszustand hervorgebracht wird, der anfänglich das Gemenge als ein einheitliches Ganzes und die Trennung als unmöglich erscheinen läßt. Ist dieser Punkt überwunden, so zeigt eine solche Erde mehr und mehr das Verhalten eines Gemenges.

Es ist demnach bewiesen, daß die Erde, welche die für das Terbin nach der neueren Forschung als charakteristisch angesehenen Eigenschaften am stärksten zeigt und deren Element ein Atomgewicht = 159.8 besitzen soll, keinen einheitlichen Körper, sondern ein Gemenge von Oxyden darstellt, deren Urstoffen Atomgewichte einerseits unter 150, andererseits über 160 (bei Annahme der Dreiwertigkeit derselben) aller Wahrscheinlichkeit nach zukommen.

Was die Komponenten der im vorhergehenden zerlegten Terbinerde anlangt, so liefse sich behaupten, daß die Anteile mit niedrigem Äquivalent MARIGNACS Terbium mit $R^{III} = 148.5$ enthielten. Doch hat MARIGNAC sein Terbin ebenfalls durch Fällen mit Ameisensäure gereinigt, und es ist aus dem vorhergehenden, pag. 37, ersichtlich, daß in dieser Weise erst bei $R^{III} = 158$, wie auch LECOQ fand, ein konstanter Punkt zu erreichen ist. Hiernach scheint MARIGNAC keine einheitliche Erde in Händen gehabt zu haben. Immerhin erschien es ratsam, in dieser Richtung weitere Versuche durchzuführen.

Zu diesem Zwecke wurden die aus dem ursprünglich einheitlich erscheinenden Terbin erhaltenen Fraktionen mit $R^{III} = 150.3, 150.8, 149.7$ und 148.9 vereinigt. Eine Lösung aus diesem Materiale

zeigte $R^{III} = 145.8$ eine Fällung $R^{III} = 156.2$. Die zwischen beiden liegende Fraktion von $R^{III} = 148.2$ wurde durch zwei Fällungen zerlegt. Die Atomgewichte waren:

1. Fällung	2. Fällung	Rest
153.33	150.37	141.66.

Dadurch wird die Existenz eines Terbiums mit $R^{III} = 148.5$ sehr unwahrscheinlich. So war denn aus den stärker basischen Fraktionen der anfänglich homogen erscheinenden Terbinerde kein Terbin isolierbar, welches als das Oxyd nur eines Elementes hätte aufgefaßt werden können.

Um nun in dieser Hinsicht auch die schwächer basischen, an das Holmin sich anreihenden Erden mit höherem $R^{III} \geq 160$ zu prüfen, wurden diejenigen Fraktionen verwendet, welche bei der Zerlegung der Terbinerde von 158.4 erhalten worden waren, und deren Atomgewichte von 160.57 bis 166.34 stiegen. Indem die dem Atomgewichte nach zusammengehörigen Erden vereinigt wurden, gelangte man zu einer aus 10 Gliedern bestehenden Reihe, in welcher No. 1 stärker basische Oxyde enthielt, als No. 2, dieses stärker basische, als No. 3 etc. Die weitere Verarbeitung geschah in der Weise, daß No. 1 zu $\frac{2}{3}$ mit salzsaurem Anilin gelöst und der nicht gelöste Teil mit No. 2 vereinigt wurde. Hieraus kam die Fällung zu No. 3 etc. bis zu No. 10. Aus dieser wurde eine Lösung zu 9 gegeben etc. Nachdem dieses Doppelverfahren dreimal wiederholt worden war, zeigten die Atomgewichte folgende Werte:

1	2	4	5	6	7	8	9	10
151.9	158.7	163.77	164.95	164.15	163.95	161.5	171.3	166.2

oder graphisch ausgedrückt:

Fig. 3.

Höchst auffallend ist aber der Verlauf obiger Kurve, aus welchem sich unmittelbar ersehen läßt, daß die aus der ursprünglichen Terbinerde erhaltenen, schwächer basischen Erden keinen einheitlichen Körper darstellen. Man möchte glauben, daß statt dessen mindestens vier neue einheitliche, zum Teil gefärbte Oxyde anzunehmen seien, entsprechend den beiden Maxima und Minima der Kurve. Dies ist jedoch aus folgenden Gründen unwahrscheinlich.

Die spektralanalytische Untersuchung zeigte, daß von No. 4 an die Holmium-Linien mit unerwarteter Intensität auftraten. Gleichzeitig besaßen die Oxyde nicht mehr eine tief gelbe, sondern eine rötlich gelbe Farbe, wie sie bei den schon besprochenen Erden der Holminreihe beobachtet wurde. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß die fraglichen Körper dieser letzteren zuzurechnen sind, wie dies auch aus den Atomgewichten¹ zu schliessen ist. Sorgfältig angestellte Versuche ergaben, daß die Intensität der Absorptionsmaxima in der Fraktionsreihe nur eine einseitige Änderung in der Weise erfuhr, daß die mit ? bezeichnete Linie mit einer Wellenlänge von 539.9 von No. 4 an schwächer wurde bis No. 9, wo sie der benachbarten Er- β -Linie ungefähr gleich wurde; sonst waren keine Unterschiede zu bemerken. Es zeigten sich also nicht die Beziehungen zwischen den Resultaten der gewichtsanalytischen und der spektralanalytischen Methode, welche hätten stattfinden müssen, wenn an Stelle der einzelnen Maxima und Minima gefärbte einheitliche Erden anzunehmen gewesen wären. In einer ferneren Mitteilung sollen diese Erscheinungen zusammen mit der Natur der Erden des Erbins und Holmins noch kurz besprochen werden.

So unwahrscheinlich es nun schliesslich noch war, daß eventuell No. 2 der zuletzt aufgeführten Fraktionsreihe mit $R^{III} = 158.7$ eine einheitliche Erde enthalten könne, so wurde doch, um die Abwesenheit einer solchen zu konstatieren, auch diese Fraktion durch eine einmalige Behandlung mit salzsaurem Anilin in zwei Teile zerlegt. Die Atomgewichte waren:

gelöster Anteil	$R^{III} = 152.2$
nicht gelöster Anteil	$R^{III} = 162.74$.

Auch diese Zahlen liefern einen neuen Beweis für die Nichtexistenz der Terbinerde mit $R^{III} = 159.8$. Wir besitzen demnach zur Zeit keinerlei Anhaltspunkte, die Existenz eines Elementes Terbium im Sinne der neueren Forschung anzunehmen.

Chemisches Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

¹ Vergleiche die früher aufgeführten Kurven der Holminerden. Dieselben zeigen den Verlauf wie die oben angegebenen.