

Beiträge zur Kenntnis des Holmiums.

Von

OTTO HOLMBERG.

Als ich vor einigen Jahren begann die seltenen Erden im Euxenit einem näheren Studium zu unterziehen, war es vor allem meine Absicht, das seltene Element Scandium darzustellen, um dessen Verbindungen, besonders vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus, näher zu untersuchen. Als ich nach ein paar Jahren mühevoller Arbeit das Ziel erreicht und einige Gramm nahezu reines Scandiumoxyd zu meiner Verfügung hatte, wurde von CROOKES¹ eine ausführliche Untersuchung über das Scandium und seine Verbindungen veröffentlicht und einige Monate darauf eine Arbeit von R. J. MEYER² über das gleiche Thema. Durch die Auffindung sehr reichlichen Materials für die Bearbeitung auf Scandium, konnten obengenannte Forscher leicht bedeutende Quantitäten des reinen Scandiumoxyds darstellen.

Unter solchen Verhältnissen ging ich statt dessen auf das Studium der im Euxenit vorkommenden Erbinerlemente über und habe gegenwärtig meine Arbeit auf die Darstellung des in reinem Zustande noch unbekannten Elementes Holmium konzentriert.

Im Jahre 1879 zeigte SORET,³ daß in der Erbinerde eine neue Erde mit einem charakteristischen Absorptionsspektrum vorhanden sein muß. Die neue Erde wurde bis auf weiteres mit X bezeichnet. Unabhängig von SORET konnte CLEVE⁴ im selben Jahre bei seinen Untersuchungen über Erbinerde nachweisen, daß in dieser zwei neue Elemente existierten, Holmium und Thulium, deren Salzlösungen charakteristische Absorptionsspektren zeigten. Holmium wies sich als mit der von SORET entdeckten Erde identisch. Für die Isolierung des Holmiums bediente sich CLEVE partieller Nitratabtreibungen. Trotz beharrlicher Arbeit, umfassend Hunderte von wiederholten

¹ *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, 80, Nr. A. 541, S. 516.

² *Z. anorg. Chem.* 60, 134.

³ *Compt. rend.* 89, 521.

⁴ *Compt. rend.* 89, 478 u. 708.

Operationen, gelang es CLEVE nicht, ein Holmiumoxyd frei von nahe-
liegenden Erden zu bekommen. Es dauerte nicht lange, bevor es
sich zeigte, daß Holmium aus mindestens zwei Elementen besteht,
indem LECOQ DE BOISBAUDRAN¹ im Jahre 1886 das Element
Dysprosium entdeckte. Alle Absorptionsbänder des Dysprosiums
konnten in dem alten Holmiumspektrum wiedergefunden werden.
Im Jahre 1893 veröffentlichten HOFMANN und KRÜSS² eine Arbeit
über Holmium. Das Untersuchungsmaterial, welches von NILSON
herstammte und Holmium-Erbiumfraktionen von dessen Ytterbium-
und Scandiumarbeit ausmachte, wurde mittels partieller Anilinnieder-
schläge auf Holmium bearbeitet. Trotz Hunderter von wiederholten
Niederschlägen konnten die Verfasser keinerlei Produkt mit sei es
konstantem Atomgewicht oder einheitlichem Spektrum erhalten.

Etwas beharrlichere Versuche für die Isolierung des neuen Hol-
miumelementes sind von LANGLET³ ausgeführt worden. Das Material
für LANGLETS Arbeit bestand aus Yttrium-Erbiumfraktionen von
CLEVES Arbeiten auf Erbinerlemente. Die LANGLETSche Methode
für die Bearbeitung des Materials auf Holmium bestand hauptsäch-
lich in fraktionierter Kristallisation der Chloride aus konzentrierter
Salzsäure. Nach mehrjähriger Arbeit und nach Tausenden von Um-
kristallisationen hatte LANGLET in seinen Mittelfractionen eine Kon-
zentration des Holmiumelementes erhalten und seine Fraktionen
waren bedeutend reicher an Holmium als das vorher dargestellte
Material. LANGLETS Mittelfractionen sind noch erbiumhaltig. Die
Fraktionen mit den am schwersten löslichen Chloriden sind freilich
praktisch genommen frei von Erbium, aber enthalten aller Wahr-
scheinlichkeit nach eine bedeutende Quantität Dysprosium aufer
einer geringeren Quantität Terbium. Yttrium ist in allen Fraktionen
in größeren oder geringeren Quantitäten, mit Ausnahme der höchsten
Fraktionen, vorhanden, welche allem Anscheine nach frei von
Yttrium sind. URBAIN⁴ arbeitet gegenwärtig an der Reindarstellung
von Holmium. Er verwendet hierbei die Fraktionierung der Nitrats
zusammen mit Wismutnitrat aus konzentrierter Salpetersäure samt
der Äthylsulfate, und aus den kurzen Angaben über Holmium, die
er bisher mitgeteilt, kann man gleichwohl sehen, daß seine Frak-
tionen auf genanntem Elemente ziemlich angereichert sind.

¹ *Compt. rend.* 102, 1003 u. 1005.

² *Z. anorg. Chem.* 3, 407.

³ *Arkiv f. kemi etc.* 2, No. 32.

⁴ *Journ. Chim. Phys.* 4, 31 und *Ann. Chim.*, 8. Ser., 18, 222.

Das Ausgangsmaterial für meine Untersuchungen habe ich aus 29 kg des Mineralen Euxenit erhalten. Das Euxenit, welches von Ingenieur ANSGAR GULDBERG in Kristiania angekauft wurde, stammte aus drei Fundorten, nämlich Arendal, Sjøtersdalen und Eitland. Euxenit ist hauptsächlich ein Niobat, Tantalat, Titanat der Yttererden (20 bis 30 %), Ceritoxide (3—5 %), Eisen und Uran. Das in äußerst feines Mehl pulverisierte Mineral wurde in Portionen von 1 kg in einer grossen Platinschale mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt. Alles zusammen wurde auf einem grossen Gasofen erhitzt, bis der Überschuss an Schwefelsäure verflüchtigt. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze pulverisiert und danach in kleinen Portionen in kaltes Wasser gebracht. In der Lösung gingen die Yttererde, Ceritoxide, Eisen, Uran und ein Teil der Mineralsäuren. Unzerteilte Mineralien und der grösste Teil der Mineralsäuren blieben ungelöst. Um die in der Lösung befindlichen Mineralsäuren zu entfernen, wurde diese vollständig mit Ammoniak ausgefällt. Die Fällung wurde auf Leintücher vom Ammoniumsulfat reingewaschen und in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst, worauf die so erhaltene Lösung bis zum Kochen erhitzt wurde. Hierbei wurden die Mineralsäuren ausgefällt, welche abfiltriert und auf Leintüchern ausgewaschen wurden. Die Lösung wurde dann mit Oxalsäure gefällt. Das Oxalat wurde gewaschen und geglüht. Das erhaltene Oxyd betrug 5.5 kg.

Wie bereits oben angeführt, war das nächste Ziel meiner Untersuchung die Darstellung von Scandium aus dem Materiale. Die von mir zu diesem Zwecke angewandte Methode¹ gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit der Oxalate in Ammoniumoxalat. Es hat sich nämlich gezeigt, dass Scandium-, Thoriumoxalat und die Oxalate der Yttererden mit den höchsten Atomgewichten eine bedeutend grössere Löslichkeit in einer gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat besitzen, als die Oxalate der Yttrium-, Terbin- und Ceritoxide. Die ganze zugängliche Oxydmenge wurde in Oxalat übergeführt, welches danach verschiedene Male mit kochender konzentrierter Ammoniumoxatlösung behandelt wurde. Von den 5.5 kg roher Oxyde gingen 727 g in der Lösung auf. Die Lösung wurde auf 10 Schalen verteilt, deren jede ungefähr 6 l enthielt. In die Lösung hatte ich auf diese Weise den grössten Teil des Scandiumgehalts aus dem Materiale übergeführt. Ausserdem enthielt die Lösung nahezu den ganzen Thoriumgehalt des Materials und die

¹ *Monatsshefte f. Chem.* 27, 935.

leichter löslichen Oxalate der übrigen Oxyde etwas angereichert. Das Oxalat wurde einer systematischen Fraktionierung unterzogen. Nach 200 Serien, umfassend ca. 6000 Umkristallisationen, war die Anzahl der Fraktionen auf 50 vermehrt. Die verschiedenen Fraktionen wiesen bedeutende Unterschiede auf. In den schwerlöslichsten hatten sich außer den Oxalaten der Ceritoxide die Oxalate der Terbinerden angereichert, in den Mittelfractionen die Oxalate von Holmium, Erbium und Yttrium und in den leichter löslichen Fraktionen die Oxalate von Thulium, Aldebaranium und Cassiopeium. In den Mutterlaugen waren im Verlauf der Fraktionierung die Scandium- und Thoriumoxalate konzentriert worden. Als dann das Thorium vermittels Wasserstoffsuperoxyd aus den Scandiumfraktionen abgeschieden, wurde das Scandium von den in der Oxalatfraktionierung naheliegenden Elementen Aldebaranium und Cassiopeium durch wiederholte Fällungen mit Kaliumsulfat gereinigt. Auf diesem Stadium befand sich die Untersuchung, als CROOKES' und MEYERs Arbeiten veröffentlicht wurden. Ich habe außerdem die Mittelfractionen der obengenannten Fraktionierung ganz bedeutend auf reines Erbium bearbeitet, dessen Atomgewicht und Spektrum eine Revision nötig haben. Wenn ich meine Untersuchung über Erbium zu Ende gebracht habe, werde ich einen ausführlicheren Bericht über die obenbeschriebene Fraktionierung geben.

Ich gehe nun auf meine Arbeit für die Darstellung von Holmium über.

Da das Holmiumoxalat zu den in Ammoniumoxalat schwerer löslichen Oxalaten gehört, ist es deutlich, daß die Hauptmasse des Holmiumgehaltes aus dem Material sich in den bei der Behandlung mit Ammoniumoxalat unaufgelösten Überresten befand, welche in Oxyd 4773 g betragen. Die Ammoniumoxalatmethode anzuwenden, um aus einem größeren Rohmateriale Holmiumoxyd anzureichern, stößt wegen der geringen Löslichkeit des Oxalats in Ammoniumoxalatlösung auf große praktische Schwierigkeiten. Ich zog es daher vor, mit der von mir aufgefundenen m-Nitrobenzolsulfonsäuremethode¹ zu arbeiten, welche für Trennung der Ceritoxide wegen deren große Löslichkeitsunterschiede, die hier zwischen den Salzen dieser Oxyde existieren, die effektivste ist, die man kennt. Obgleich die Löslichkeitsunterschiede zwischen m-Nitrobenzolsulfonaten der Ytter- und Terbinerden nicht so groß sind wie für die Ceritoxide,

¹ Om framställning af ren neodymoxyd och om tvänne nya metoder för separering af sällsynta jordarter. Akademisk afhandling af O. HOLMBERG (1906).

ist diese Methode gleichwohl brauchbar für eine Konzentration des Holmiumoxyds. Bei der Fraktionierung der m-Nitrobenzolsulfonate reichert sich Holmium in den schwerer löslichen Fraktionen zusammen mit den Terbinerden an. Die obengenannte Oxydmenge 4773 g wurde in m-Nitrobenzolsulfonsäure gelöst. Zu diesem Zwecke wurden 25 kg rohe Säure von der chemischen Fabrik DE HAËN in Seelze bei Hannover eingekauft. Da die Rohsäure wegen dem Vorhandensein von Isomeren keine wohl kristallisierten Salze gab, wurde sie einer sorgfältigen Reinigung unterzogen. Die Säure wurde in Bariumsulfat übergeführt, welches nach einer Umkristallisierung seinerseits in freie Säure übergeführt wurde. Die so erhaltene Säure besaß nun den Reinheitsgrad, daß wohl kristallisierte Salze erhalten werden konnten. Die Lösung der m-Nitrobenzolsulfonate wurde zur Kristallisation abgedampft. Als das Material von 100 Serien auf gewöhnliche Weise fraktioniert worden war, wurde die Anzahl Fraktionen auf 25 vermehrt. Die fünf der am schwersten löslichen Fraktionen zeigten eine deutliche Holmiumanreicherung, indem das Holmiumband in grün eine höhere Intensität besaß als die naheliegenden Erbiumbänder. Durch diese Fraktionierung hatte ich aus den Hauptfraktionen die Ceritoxyde vollständig, so nahe bis auf Samarium und die Hauptmasse der Yttererden mit den höchsten Atomgewichten, abgeschieden. Das Material in diesen 5 Fraktionen bestand hauptsächlich aus einer Mischung der folgenden Erden: Yttrium, Erbium, Holmium, Dysprosium, Terbium, Gadolinium, Europium und Samarium und betrug in Oxyd einige hundert Gramm. Um Gadolinium leicht abtrennen zu können, bediente ich mich der URBAINschen Methode, welche in einer Fraktionierung der Nitrats zusammen mit Wismutnitrat aus konzentrierter Salpetersäure besteht.

URBAIN hat sich nämlich für die Trennung der seltenen Erden die von BODMAN¹ konstatierte Isomorphie zwischen Wismut und dem vorgenannten Elemente zunutze gemacht. Da Wismut hierbei in der Löslichkeit den Platz zwischen Gadolinium und Terbium einnimmt, ist diese Methode die brauchbarste für das Abscheiden des Gadoliniums und der Hauptmasse von Europium, Samarium und Terbium. Die obengenannten 5 Fraktionen wurden von m-Nitrobenzolsulfonat in Nitrat übergeführt, mit Wismutnitrat versetzt und einer Serie von Fraktionierungen — 250 an der Zahl — unterzogen. Das Material wurde hierunter auf 14 Hauptfraktionen, und

¹ Om isomorfi mellan salter af vismut och de sällsynta jordmetallerna. Akadem. afhandling af G. BODMAN (1906).

80 im Verlauf der Fraktionierung ausgenommene Fraktionen, 40 Mutterlaugen und ebensoviele Hauptfraktionen verteilt. Durch diese Fraktionierung wurde es mir möglich, in den abgestellten Mutterlaugen so gut wie alles Erbium abzuschcheiden, und in den abgestellten Hauptfraktionen die Hauptmasse von Europium, Samarium und Terbium, sowie die ganze Gadoliniummenge. Die Hauptfraktionen enthielten hauptsächlich folgende Elemente: in überwiegender Menge Holmium, Dysprosium, Terbium und Yttrium, in untergeordneter Menge Europium, Samarium und Erbium. Bei diesem Holmiummaterial erwies sich die Ammoniumoxalatmethode als kräftig trennend. Das Oxyd in den obengenannten Hauptfraktionen wurde in Oxalat übergeführt, welches in einer kochenden Ammoniumoxalatlösung aufgelöst wurde. Nach 100 Fraktionierungsserien war der größte Teil des im Materiale vorhandenen Holmium- und Erbiumoxalats in den drei am leichtesten löslichen Fraktionen konzentriert worden. Samarium, Europium und ein Teil des Terbium-, Dysprosium- und Yttriumgehaltes des Materiales waren im Verlauf der Fraktionierung mit den 20 abgestellten Hauptfraktionen abgeschieden worden.

Das Holmiummaterial war nun bis auf 14.2 g gesunken, welches nach der Atomgewichtsbestimmung das Atomgewicht 144 besaß. Die Nitratlösung zeigte ein schönes und starkes Holmiumspektrum, aber nur ein schwaches Erbium- und Dysprosiumspektrum. Das Oxyd war etwas gelbfarben vom Terbium und das Atomgewicht zeigt, daß der Yttriumgehalt recht bedeutend war.

Um die letzten Spuren von Erbium, Dysprosium und Terbium zu entfernen, bin ich wieder auf die Nitratkristallisierung übergegangen. Das Material wurde 160 Fraktionierungsserien unterworfen und die Anzahl der Fraktionen so allmählich auf 20 vermehrt, außer den unter den 40 letzten Serien ausgenommenen 20 Hauptfraktionen.

Der Reinheitsgrad des Holmiumoxyds in den Mittelfraktionen wurde durch Atomgewichtsbestimmung und Spektraluntersuchung ermittelt. Die Atomgewichtsbestimmung gab als Resultat die Zahl 150, welche zeigte, daß der Yttriumgehalt noch recht bedeutend war. Bei Untersuchung des Absorptionsspektrum wurde gefunden, daß das Material die zu beiden Seiten von Holmium liegenden Erdmetalle Dysprosium und Erbium nur in geringen Quantitäten enthielt. Die dem letztgenannten Elemente angehörigen Absorptionsbänder traten nämlich mit schwacher Intensität im Spektrum auf.

Die obengenannten 20 Fraktionen wurden weiteren 250 Serien Nitratkristallisierungen unterzogen. Nach beendeter Fraktionierung besaß ich 10 Hauptfraktionen und 50 im Verlaufe der Fraktionierung ausgenommene Hauptfraktionen und Mutterlaugen. Das Holmiummaterial in diesen 10 Fraktionen betrug 4.3 g Oxyd. Da dieses Material kaum sichtbare Erbiumbänder im Absorptionsspektrum aufwies und der Holmium sich in der Basizität am nächsten dem Erbium anschließt, hielt ich es für angebracht, mittels partieller Ammoniakfällungen das im Materiale vorhandene Holmiumoxyd anzureichern.

Als ich an dem genannten Materiale 13 partielle Fällungen vorgenommen, wurde für die kleinste basische Fällung, welche in Oxyd 0.3467 g betrug, das Atomgewicht bei der ersten Bestimmung 163.57, bei der zweiten Bestimmung 163.40 erhalten.

Um zu prüfen, ob das erhaltene Atomgewicht konstant war, bin ich auf folgende Weise zu Werke gegangen. Das Holmiumoxyd in den bei den vorgenannten Fällungen erhaltenen Fraktionen wurde durch weitere 20 partielle Fällungen angereichert. Zusammen mit den bei der vorhergegangenen Ammoniakfraktionierung erhaltenen Holmiumoxyden 0.3467 g betrug die ganze Oxydmenge 1 g, für welche nach der Atomgewichtsbestimmung das Atomgewicht 163.55 festgestellt wurde. Nach 2 Ammoniakfällungen an dem zuletzt genannten Materiale wurde ein Oxydgewicht von 0.7631 g mit dem Atomgewicht 163.31 erhalten. Durch partielle Abtreibung des Sulfats wurden 0.6877 g Oxyd mit Atomgewicht 163.33 erhalten und durch eine weitere Ammoniakfällung am letztgenannten Materiale 0.5378 g Oxyd mit dem Atomgewicht 163.55.

Die Atomgewichtsbestimmungen, welche durch Überführung des Oxyds in wasserfreies Sulfat ausgeführt wurden, sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Eingewogenes Oxyd	Gebildetes Sulfat	Atomgewicht
0.3467	0.5687	163.57
0.3400	0.5579	163.40
0.3960	0.6496	163.55
0.7631	1.2524	163.31
0.6877	1.1286	163.33
0.5378	0.8822	163.55

Mittel: 163.451

Ho = 163.5.

Das Atomgewicht erwies sich also als konstant. Die kleinen Variationen in den verschiedenen Bestimmungen müssen Versuchsfehlern zugeschrieben werden, welche den angewandten Bestimmungsmethoden anhaften. Dafs das für die Atomgewichtsbestimmung angewandte Holmiumoxyd einen grofsen Reinheitsgrad besafs, geht aus der folgenden Untersuchung des Absorptionsspektrums bei 2- und $\frac{1}{2}$ -norm. Nitratlösungen in Schichten von 10 cm hervor.

2-normale		$\frac{1}{2}$ -normale	
Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität
660.0—636.6	stark	657.7—655.1	schwach
		653.8—651.8	„
		644.6—641.8	stark
		641.4—638.4	„
551.0—548.4	sehr schwach	549.1	kaum sichtbar
546.7—532.6	stark	543.8—542.7	schwach
		541.1—540.1	„
		538.5—534.9	stark
523.0	kaum sichtbar		
491.6—490.4	sehr schwach	491.0	kaum sichtbar
488.6—482.7	ziemlich stark	486.0—484.6	ziemlich schwach
		483.0	kaum sichtbar
477.9—471.0	schwach, diffus	480.1	kaum sichtbar
		475.5—472.0	schwach diffus
469.0—467.2	ziemlich schwach	468.3—467.2	ziemlich schwach
460.4—444.6	sehr stark	455.4—445.9	sehr stark
428.4—425.2	ziemlich schwach, diffus	427.7—425.0	sehr schwach diffus
422.8—421.8	stark, scharf	422.3—421.6	ziemlich stark, scharf
421.0—414.3	stark	417.9—415.2	stark

Das stärkste Erbiumband, 523.0, ist kaum sichtbar in so starker Konzentration wie 2-norm. Lösung und kann in $\frac{1}{2}$ -norm. Lösung nicht wahrgenommen werden, weshalb mein Holmiummaterial praktisch genommen von genanntem Erdmetalle befreit ist. Das Dysprosiumband λ 475.5— λ 472.0 ist in 2- und $\frac{1}{2}$ -norm. Lösungen von schwacher Intensität; das Dysprosiumband λ 427.7— λ 425.0 ist in 2-norm. Lösungen ziemlich schwach und in $\frac{1}{2}$ -norm. sehr schwach. Dafs

Dysprosium nur in sehr geringem Grade mein Holmiummaterial verunreinigt, geht auch daraus hervor, daß in den erbiumhaltigen Fraktionen der Nitratfraktionierung, welche gleich unterhalb des angewandten Holmiummaterials belegen sind, die Dysprosiumbänder kaum sichtbar sind. Unter allen Umständen kann das gefundene Atomgewicht nur unerheblich von dem vorhandenen Dysprosiungehalte influirt werden.

In der langen Serie der seltenen Erdmetalle nimmt Holmium seinen Platz zwischen Dysprosium und Erbium ein mit einem Atomgewicht, welches sich nahe dem des Dysprosiums anschließt. Die Atomgewichtsbestimmungen, welche in der letzten Zeit an den seltenen Erdmetallen ausgeführt worden sind, zeigen, daß die genannten Elemente mit Ausnahme von Yttrium paarweise mit Atomgewichten, welche einander nahe liegen, auftreten, ein Verhältnis, das durch die nachfolgende Zusammenstellung näher anschaulich gemacht wird:

La = 139.0
Ce = 140.25
Pr = 140.6
Nd = 144.3
Sm = 150.4
Eu = 152.0
Gd = 157.3
Tb = 159.2
Dy = 162.5
Ho = 163.5
Er = 167.4
Tu = 168.5
Yb = 172.9
Lu = 174.23

Das Holmiumoxyd ist in der Farbe schwach gelb und die Holmiumsalze sind gelb mit einem Stich in orange.

Vorliegende Untersuchung ist im chemischen Laboratorium der Universität zu Upsala ausgeführt worden. Herrn Prof. O. WIDMAN, dem Präfekten dieses Laboratoriums, welcher mir mit größter Bereitwilligkeit die Mittel zum Einkauf des teuren Materiales aus der SVANBERG'schen Stiftung zur Verfügung gestellt und meine Arbeit

immer mit Interesse verfolgt hat, bin ich dafür sehr zu Dank verbunden. Herrn cand. phil. G. K. ALMSTRÖM, welcher mir bei der Messung der Lage und der Intensität der Absorptionsbänder behilflich gewesen und der Aktiengesellschaft Rörstrand, welche mit großem Entgegenkommen die Zerkleinerung und das Mahlen des Minerals ausgeführt, bitte ich hiermit meinen herzlichen Dank ausdrücken zu dürfen.

Upsala, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Mai 1911.
