

## Werk

**Titel:** Über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse von den "seltene[n] Erden"

**Autor:** Meyer, R. J.

**Ort:** Braunschweig

**Jahr:** 1906

**PURL:** [https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110\\_0021](https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0021) | LOG\_0414

## Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)  
SUB Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen

✉ [info@digizeitschriften.de](mailto:info@digizeitschriften.de)

# Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte

über die

Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

XXI. Jahrg.

4. Oktober 1906.

Nr. 40.

## Über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse von den „seltenen Erden“.

Von Privatdozent Dr. R. J. Meyer (Berlin).

Wenig mehr als ein Jahrhundert ist verfloßen, seitdem die merkwürdige Klasse von Oxyden entdeckt wurde, die wir unter der Bezeichnung der „seltenen Erden“ zusammenfassen. Die rastlose experimentelle Arbeit auf diesem Gebiete, mit der die besten Namen verknüpft sind, die die Forschungsgeschichte der anorganischen Chemie aufzuweisen hat, hat nunmehr unsere Kenntnis dieses schwierigen Gebietes so weit gefördert, daß der Weg für eine ersprießliche Detailforschung geebnet erscheint, nachdem die Hindernisse, die ein Vordringen nur im langsamsten Zeitmaße gestatteten, wenn auch noch nicht völlig überwunden, so doch überwindbar geworden sind. Die Schwierigkeiten lagen in der Hauptsache in zwei Momenten begründet: einmal in dem scheinbar sehr seltenen Vorkommen der vorzugsweise skandinavischen Mineralien, die die seltenen Erden lieferten, und ferner mehr noch in der auf dem ganzen Gebiete der anorganischen Chemie beispiellosen Ähnlichkeit ihres physikalischen und chemischen Verhaltens, wodurch die Trennung, Reindarstellung und Individualisierung der einzelnen Bestandteile der natürlichen Erdgemische zu einer der schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie wurde. Dieses analytische Problem, welches für jede einzelne Erde seine vollständige Lösung finden mußte, ehe an eine im höheren Sinne chemische Bearbeitung desselben gedacht werden konnte, nimmt naturgemäß in der langen Kette der Arbeiten, die der Erforschung der seltenen Erden gewidmet sind, den breitesten Raum ein, so daß die Chemie der seltenen Erden bis vor kurzem im wesentlichen eine Chemie ihrer Scheidung und Darstellung war. Durch die konsequente Verfolgung und Verfeinerung der von den alten Meistern begründeten Methoden ist nunmehr die rein analytische Aufgabe ihrem Ziele wesentlich näher gerückt, und auch die Materialfrage hat, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, eine einigermaßen befriedigende Lösung gefunden, seitdem zu dem Interesse, das die Wissenschaft an der Auffindung ergiebiger Quellen für die Gewinnung der seltenen Erden nahm, die Bedürfnisse der Technik traten. Tatsächlich hat Auer v. Welsbachs Entdeckung und technische Verwertung der Leuchtwirkungen gewisser Gemische seltener Erden nicht zum wenigsten dazu beigetragen, daß auch die

wissenschaftliche Erforschung dieser Gruppe neu belebt wurde, indem nunmehr die Technik neue ergiebige Fundorte für die Gewinnung des Rohmaterials erschloß und dem wissenschaftlichen Chemiker große Mengen der früher so kostbaren Stoffe zur Verfügung stellte. So kommt es, daß, während früher das Gebiet der seltenen Erden von der Mehrzahl der Chemiker als ein steiniges und unfruchtbares Land mit einer gewissen Scheu gemieden wurde, heute eine größere Anzahl derselben mit Eifer und Erfolg bemüht ist, dem nunmehr kulturfähigen Boden immer neue Früchte abzugewinnen. Als Resultat dieser veränderten Sachlage ergeben sich die unvergleichlichen Fortschritte, die in den letzten zehn Jahren auf diesem Gebiete gemacht worden sind. — So lohnt es sich jetzt, das Erreichte in kurzem Überblick zu überschauen.

### Systematik. Physikalische und chemische Eigenschaften.

Die in der Natur vorkommenden Gemische der seltenen Erden enthalten nach unserer heutigen Kenntnis, nach den Atomgewichten geordnet, folgende Elemente<sup>1)</sup>:

Scandium, Sc = 44	Gadolinium, Gd = 157
Yttrium, Y = 89	Terbium, Tb = 159
Lanthan, La = 139	Dysprosium, Dy = 162
Cer, Ce = 140	Holmium, Ho = ?
Praseodym, Pr = 141	Erbium, Er = 166
Neodym, Nd = 144	Thulium, Tu = 171 ?
Samarium, Sm = 150	Ytterbium, Yb = 173
Europium, Eu = 152	

Diese Elemente sind stark elektropositiv, sie stehen ihrem Gesamtcharakter nach zwischen den Erdalkalimetallen und dem Aluminium. In ihrer stabilen Oxydationsstufe treten sie dreiwertig auf, ihre Oxyde folgen also der Form  $R_2O_3$ . Ihre gegenseitige Verwandtschaft ist eine außerordentlich nahe; erhebliche Differenzen in der Zusammensetzung und den Eigenschaften analoger Verbindungen sind in dieser Reihe nur ausnahmsweise vorhanden; im allgemeinen sind alle Verschiedenheiten, die auftreten, nicht prinzipieller, sondern nur gradueller Natur; sie beschränken sich oftmals auf feine Unterschiede in der Basizität, auf geringe Löslichkeitsunterschiede oder auf die Färbung der Verbindungen. Dementsprechend sind die analogen Salze der einzelnen Erden durch zahlreiche Isomorphien mit einander verbunden und

<sup>1)</sup> Die Atomgewichte sind in dieser Übersicht auf ganze Zahlen abgerundet.

bilden ausgedehnte kontinuierliche Mischungsreihen mit einander. Solche Mischungen oder „feste Lösungen“ stellen auch die Rotherden dar, die wir aus den Mineralien isolieren. Denn die einzelnen Glieder der ganzen Reihe kommen, entsprechend ihrer außerordentlich nahen Verwandtschaft in der Natur, niemals vereinzelt vor, vielmehr enthalten sämtliche Mineralien, die seltene Erden bergen, mehr oder weniger komplizierte Kombinationen derselben, so zwar, daß eine gewisse Mineraliengruppe vorwiegend die Elemente Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, eine andere vorwiegend die übrigen Elemente enthält. Die beiden klassischen Typen dieser Mineralien sind der Cerit und der Gadolinit (Ytterit oder Ytterbit), beide Silikate der seltenen Erden, dabei jedoch in bezug auf die Verteilung der Bestandteile durchaus verschieden zusammengesetzt. Während der Cerit 60—70% der Gruppe Ce, Pr, Nd, Sm enthält und die anderen Erden nur in untergeordnetem Betrage, ist das Verhältnis im Gadolinit das umgekehrte; er enthält nur 5—10% der genannten Erden, dagegen als Hauptbestandteil 40—50% der übrigen. So ergab sich von selbst seit den Zeiten der Entdeckung dieser Körperklasse die Unterscheidung zwischen Ceriterden einerseits und Gadolinit- oder Yttererden andererseits. Als chemisches Merkmal für die Zugehörigkeit zu der einen oder der anderen Gruppe galt früher in erster Linie der Grad der Löslichkeit der Alkalidoppelsulfate der Erden in einer gesättigten Lösung von Alkalisulfat. Die Kaliumdoppelsulfate der Ceriterden erwiesen sich als schwer löslich, die der Yttererden als leicht löslich. In dieser Beziehung ist jedoch eine strenge Grenze zwischen den beiden Gruppen nicht mehr zu ziehen, da die Elemente Europium, Gadolinium und Terbium, die unter dem Kollektivnamen der Terbinerden zusammengefaßt werden, Doppelsulfate von mittlerer Löslichkeit bilden. Hier wie in anderen Fällen zeigt es sich, daß sich die Eigenschaften in der ganzen Reihe im allgemeinen ohne merkliche Sprünge kontinuierlich abstufen. Auch das Vorkommen in der einen oder der anderen Mineraliengruppe bietet kein ausreichendes Kennzeichen mehr für die Klassifizierung, da die Terbinerden, ebenso wie das Samarium, vielfach mit gleichem Erfolge aus Mineralien isoliert werden können, die vorzugsweise Ceriterden, wie aus solchen, die vorzugsweise Yttererden enthalten. Die Grenze, die man zwischen beiden Gruppen ziehen will, ist also eine einigermaßen willkürliche. Immerhin liegen nach neueren Beobachtungen Andeutungen dafür vor, daß die Zweiteilung der ganzen Reihe nicht nur eine rein systematische, sondern auch eine innere Berechtigung hat, da einzelne Eigenschaften sich, wenn man von den Ceriterden zu den Terbinerden fortschreitet, sprunghaft ändern. So nimmt die Löslichkeit der Nitrate, wie Demarçay festgestellt hat, vom Lanthan bis zum Gadolinium mit der Steigerung der Atomgewichte regelmäßig ab, um dann in der Reihe der Yttererden wieder anzusteigen. Ferner scheint es nach neueren Beobachtungen von

Brauner, daß der Grad der Basizität der Erden sich ebenfalls in der Gegend des Gadoliniums sprunghaft ändert. — Heute erscheint es am natürlichsten, die Elemente der seltenen Erden derart in einer Reihe anzuordnen, daß in ihrer Stellung der Grad ihrer gegenseitigen Verwandtschaft möglichst zum Ausdruck gelangt, wie er sich aus den Resultaten ergibt, die man bei der fraktionierten Scheidung derselben gewinnt, d. h. man wird diejenigen Erden in Nachbarstellung zu einander bringen, die bei der Scheidung am hartnäckigsten zusammenhaften; hierdurch werden die physikalisch-chemischen Analogien am deutlichsten zum Ausdruck gelangen. Stützt man sich hierbei auf die Ergebnisse der Scheidungen durch fraktionierte Kristallisation, so wird eine solche Reihe im allgemeinen eine „Löslichkeitsreihe“ der analogen Salze darstellen. Nach diesem Prinzip erhält man folgende Serie<sup>1)</sup>:

Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Yttrium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Scandium.

Nicht wesentlich anders gestaltet sich diese Reihe, wenn man die Erden nach steigender oder fallender Basizität anordnet, doch ist dieses Prinzip heute noch unsicherer, weil die experimentellen Grundlagen für seine exakte Durchführung noch lückenhaft sind. Wie ersichtlich, entfernt sich die Löslichkeitsfolge nur in bezug auf die beiden Elemente Yttrium und Scandium von der oben mitgeteilten Atomgewichtsreihenfolge. Es zeigt sich also, wie in anderen Fällen von homologen Reihen verwandter Elemente, bis zu einem gewissen Grade auch hier ein deutlicher Parallelismus zwischen den Atomgewichten, der Löslichkeit und dem Basizitätscharakter (Elektroaffinität). Ihrem Gesamtcharakter nach stehen die seltenen Erden, wie bereits erwähnt, zwischen den Erdalkalimetallen und dem Aluminium. Ihre Lösungen werden durch Alkalien, auch bei Gegenwart vom Ammoniumsalsen, vollständig gefällt. Die Oxalate, Sulfate, Phosphate und Chromate sind schwer löslich, dagegen die Chloride und Nitrate außerordentlich leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Zur Komplexbildung zeigen die Salze nur eine geringe Neigung; doch variiert dieselbe bei den verschiedenen Erden einigermaßen mit dem basischen Charakter. Doppelchloride sind gerade so wie bei den Chloriden des Calciums, Strontiums und Baryums im allgemeinen wenig beständig, doch existieren labile Komplexe mit den Chloriden schwach elektropositiver Metalle, so mit Platinchlorid, Goldchlorid, Wismutchlorid, Zinnchlorid. Ein spezifisches Charakteristikum für die seltenen Erden bildet die Fähigkeit zur Bildung beständiger und gut kristallisierender Doppelnitrate, die für die Trennung durch fraktionierte Kristallisation eine wichtige prak-

<sup>1)</sup> Diese Klassifikation befürwortet neuerdings besonders G. Urbain als die natürlichste. Er verschweigt dabei aber nicht, daß die obige Reihenfolge der Löslichkeit bei einigen Salzen Modifikationen erleidet, so im Falle der Nitrate und der Äthylsulfate.

tische Bedeutung erlangt haben. Ihre Stabilität nimmt in der Reihe der Ceriterden vom Lanthan an bis zum Samarium ständig ab, während ihre Löslichkeit in gleicher Weise wächst. Bei den negativeren Yttererden sind die Doppelnitrate, wenn sie überhaupt existieren, von großer Zersetzlichkeit. Ganz analog verhalten sich die Doppelcarbonate. Für die Abscheidung der seltenen Erden haben die Oxalate und die Sulfate vermöge ihres spezifischen Verhaltens eine besondere Bedeutung. Oxalsäure ist das Hauptreagens für die ganze Gruppe, da die Lösungen der Erden auch bei Gegenwart von freier Säure als Oxalate vollständig ausfallen, so daß auf diese Weise eine Trennung von allen anderen Stoffen erfolgen kann. Dasselbe Ziel läßt sich auch mit Hilfe der Sulfate erreichen. Behandelt man die Oxyde mit Schwefelsäure, so erhält man Lösungen, aus denen je nach der Temperatur verschiedene hoch hydratisierte Sulfate auskristallisieren, und zwar scheinen solche mit 12, 8 und 4 Molekülen Wasser am häufigsten aufzutreten. Durch Entwässerung derselben erhält man die Anhydride, die in Wasser von etwas über 0° stark übersättigte Lösungen geben, die dann beim Erwärmen die für die betreffende Temperatur stabilen schwer löslichen Hydrate auskristallisieren lassen. Die Löslichkeit derselben ist stets eine mit der Temperatur fallende. In hohem Maße kompliziert wird die quantitative Untersuchung dieser Verhältnisse durch die typische Neigung der Sulfate zur Bildung übersättigter Lösungen und durch das häufige Auftreten metastabiler Phasen, so daß man die Löslichkeitskurven der Sulfathydrate meist weit über die Umwandlungspunkte hinaus verfolgen kann. Die Gleichgewichtsverhältnisse in solchen Systemen von Sulfathydraten als Bodenkörper und ihren gesättigten Lösungen erinnern lebhaft an die von van't Hoff am Calciumsulfat beobachteten Erscheinungen. An den Cerosulfaten sind sie speziell unlängst von Koppel eingehend untersucht worden. Mit Alkalisulfaten geben die Lösungen der seltenen Erden Doppelsulfate, deren Bedeutung für die Zerlegung der Erdgemische in verschiedene Untergruppen bereits oben erwähnt wurde.

Das Gesamtbild dieser Reaktionen läßt die seltenen Erden mit dem Calciumoxyd nahe verwandt erscheinen. Hiermit harmoniert auch ihre relativ starke Basizität. Am positivsten verhält sich das Lanthan, dessen Oxyd sich im geglühten Zustande wie gebrannter Kalk unter starker Wärmeentbindung ablöscht. Empirische Anhaltspunkte über die Ordnung, in der sich der positive Charakter durch die Glieder der Ceriterden hindurch zu den Yttererden abschwächt, erhält man aus der Reihenfolge, in der sich die Erden aus ihren Gemischen abscheiden, wenn man sie nach solchen Verfahren fraktioniert, die auf die Ausnutzung der Basizitätsdifferenzen gegründet sind, wenn man beispielsweise ihre Lösungen mit Ammoniak oder anderen Basen in Anteilen ausfällt oder ihre festen Nitrate einer fraktionierenden Zersetzung bei allmählich ansteigenden Temperaturen unterwirft. In beiden Fällen werden sich die Erden in dem Sinne nach einander

abscheiden, daß die negativste zuerst, die positivste zuletzt ausfällt. Exakte Messungen der relativen Affinitäten stehen noch aus. Ein wichtiges Hilfsmittel der Systematik, nämlich die elektrochemische Charakterisierung durch das elektrolytische Potential, versagt hier, da die Metalle der seltenen Erden in den wässrigen Lösungen ihrer Salze keine umkehrbaren Elektroden liefern. Die Stellung der Elemente der seltenen Erden in der Spannungsreihe ist also vorläufig nicht exakt bestimmbar. Die physikalischen Messungen, die man an den wässrigen Lösungen ihrer Salze hat ausführen können, nämlich Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit, sowie die Anwendung der zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration dienenden Methoden zeigen ebenfalls, daß die seltenen Erden stark elektro-positiv sind, und daß ihre Salze in Lösung nur sehr schwach hydrolytisch gespalten sind. Allerdings erstrecken sich alle bisher vorliegenden Messungen auf die leichter zugänglichen Ceriterden, während die schwächer elektropositiven Yttererden in dieser Richtung noch nicht untersucht worden sind. Auch die Bildungswärmen der Oxyde, die neuerdings von Muthmann und Weiss bestimmt wurden, sind für die Stellung der Elemente der Ceriterden von Bedeutung; sie sind von derselben Größenordnung wie die des Aluminium- und des Magnesiumoxyds. — Dementsprechend sind sie schwer reduzierbar. Muthmann, Hofer und Weiss ist es in den letzten Jahren gelungen, Cer, Praseodym, Neodym und Samarium durch Schmelzelektrolyse der wasserfreien Chloride in großen Quantitäten in regulinischem Zustande abzuscheiden. Die Metalle sind weiß bis schwach gelblich, glänzend und ziemlich beständig an der Luft. Ihre Härte ist im Vergleich mit anderen Metallen folgende: Blei, Zinn, Cer, Lanthan, Zink, Neodym, Praseodym, Samarium.

Die spezifischen Gewichte liegen zwischen 6 und 7, entsprechen also ungefähr dem spezifischen Gewicht des Eisens; die Schmelzpunkte sind folgende:

Ce	La	Nd	Pr
623°	810°	840°	940°

Die hohen Verbrennungswärmen dieser Metalle lassen sie als Reduktionsmittel sehr geeignet erscheinen. Tatsächlich werden eine große Reihe schwer reduzierbarer Oxyde, wie Chromoxyd, Wolframsäure, Uransäure, Vanadinsäure, Niob- und Tantalsäure, durch das aus den Ceritoxiden erhaltene „Mischmetall“ leicht reduziert, so daß diesem verhältnismäßig leicht zugänglichen Material vielleicht in Zukunft eine nicht unbedeutende Rolle als Reduktionsmittel zufallen dürfte. Der Umstand, daß die Ceriterden sich als relativ starke Basen erweisen, hat lange Zeit der Anschauung Vorschub geleistet, die Metalle der seltenen Erden seien, gleichwie die Erdalkalimetalle, zweiwertig. Überblickt man die Gesamtheit der chemischen Eigenschaften, so kann man allerdings ein abschließendes Urteil über die Valenz der seltenen Erden nicht gewinnen; es ist sogar zweifellos, daß das chemische Bild mehr Züge aufweist, die