Werk

Titel: Über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse von den "seltenen Erden"

Autor: Meyer, R. J.

Ort: Braunschweig

Jahr: 1906

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0021|LOG_0425

Kontakt/Contact

Digizeitschriften e.V.
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

info@digizeitschriften.de

Es muß also normalerweise nach dem Entwickelungsstadium, in dem Harrison operierte, irgend etwas vom Zentralnervensystem zur Gliedmaßenanlage gehen, was die Nervenentwickelung vorbereitet. Die später entstehende Gliedmaßenknospe hingegen enthält nach den eben geschilderten Versuchen von Braus schon sehr früh die Anlage von Nerven, lange ehe diese unterscheidbar werden. In der Entwickelungsperiode zwischen den Experimenten der beiden Autoren muß also der kritische Punkt für die Nervenentstehung liegen; man wird ihn finden, indem man den Zeitraum von beiden Enden her einengt. (Schluß folgt.)

Über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse von den „seltenen Erden".

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

(Fortsetzung.)

Schließlich sei noch eines der wichtigsten unterscheidenden Merkmale der seltenen Erden, nämlich ihrer Farbe gedacht. Nach altem Gebrauch kann man sie in farblose und in bunte Erden einteilen. Die Salze der letzteren zeigen in Lösung sämtlich Färbungen von einer eigentümlich zarten Nuance, wie wir sie bei einfachen Salzen anderer Stoffe sonst niemals antreffen. Die Ursache für diese Wirkung auf das Auge liegt offenbar darin, daß die Absorptionsspektra solcher Lösungen meist über das ganze Gebiet des sichtbaren Teiles hin linienartig scharf begrenzte Absorptionsgebiete in äußerst charakteristischer Gruppierung aufweisen, während andere gefärbte Lösungen, wie etwa solche von Kupfer oder Kobaltsalzen, mehr oder weniger diffuse Banden zeigen, die sich in meist einseitiger Auslöschung über ein beträchtliches Wellenlängenintervall ausdehnen. Die vielfachen Absorptionen eng begrenzter Strahlengebiete bringen bei den bunten seltenen Erden die ihnen eigenen interessanten Mischfarben hervor. Praseodymsalze sind gelbgrün, Neodymsalze hellviolettrot, Samariumsalze topasgelb gefärbt. Unter den Yttererden sind die Europiumsalze ganz schwach rosa, Terbiumsalze fast oder ganz farblos[1]), Dysprosiumsalze grünlich, Erbiumsalze rosa. Die Absorptionsspektra dieser gefärbten Erden, deren Bau im optischen und im ultravioletten Gebiete — wenigstens bei den besser studierten Erden — durch zahlreiche Untersuchungen genau bekannt ist, bilden seit der Entdeckung der Spektralanalyse mit das wichtigste diagnostische Hilfsmittel für die Erkennung und Scheidung der seltenen Erden. Auffallend sind auch die intensiv färbenden Wirkungen, die äußerst kleine Mengen einer bunten Erde häufig hervorbringen, wenn letztere einer an sich farblosen Erde beigemischt ist. So verleihen Spuren von Praseodym dem fast farblosen Cerdioxyd einen deutlich rötlichen Ton; noch auffallender zeigt sich diese Erscheinung, wenn man der Imprägnierungsflüssigkeit eines Auer-Glühstrumpfes etwa 0,01 % an reinem Praseodymoxyd zusetzt, wodurch derselbe nach dem Abbrennen eine intensiv braunrote Färbung erhält. Eine ähnlich starke Färbekraft entwickelt das Terbium in Gemeinschaft mit farblosen Erden. Solche Erscheinungen weisen darauf hin, daß die Erdgemische vielfach Verbindungen oder vielleicht richtiger „feste Lösungen" mit einander eingehen, deren Eigenschaften in mancher Beziehung von denen der Einzelerden differieren. Die interessanteste Erscheinung, die solche „Erdlösungen" zeigen, ist ihre Fähigkeit, unter der Einwirkung der Kathodenstrahlen ein lebhaftes, für jede Erdkombination individuelles Fluoreszenzlicht auszustrahlen, dessen Spektrum charakteristische Liniengruppen aufweist. William Crookes, der Entdecker dieses Phänomens, vertrat, im Gegensatz zu unserer heutigen Auffassung, den Standpunkt, die Emission des Fluoreszenzlichtes sei eine Eigenschaft der reinen Erden, und die beigemengten Verunreinigungen spielten nur eine die Erscheinung modifizierende Rolle. Der Gedanke, der ihn bei seinen bekannten Untersuchungen über „Die Spektroskopie der strahlenden Materie" leitete, führte zu weitgehenden Schlüssen über die zusammengesetzte Natur der seltenen Erden. So wurde beispielsweise aus der Tatsache, daß sich Yttrium durch Fraktionierung mit Ammoniak in eine Reihe von Fraktionen zerlegen ließ, deren Lumineszenzspektra successive Änderungen zeigten, auf die Existenz von sieben verschiedenen Bestandteilen des Yttriums geschlossen, während Lecoq de Boisbaudran, einer der verdienstvollsten und originellsten Förderer der Forschung auf dem Gebiete der seltenen Erden, in lange andauernder Polemik den Standpunkt vertrat, die absolut reine Yttererde — d. h. das Oxyd des Elementes Yttrium — zeige überhaupt keine Fluoreszenz, diese komme vielmehr erst unter Mitwirkung gewisser Verunreinigungen zustande. Die spätere Forschung hat im wesentlichen diese Auffassung bestätigt. Enthielten schon die Arbeiten von Wiedemann und Schmidt (1895) und die von Goldstein (1900) deutliche Hinweise darauf, daß die Kathodolumineszenz gewissen „festen Lösungen" eigentümlich ist, so haben, speziell für die seltenen Erden, Baur und Marc (1901) den definitiven Nachweis erbracht, daß bei diesen die Erscheinung nur dann auftritt, wenn eine feste Lösung geringer Mengen einer gefärbten in einer farblosen Erde vorliegt. Dieser Umstand beeinträchtigt natürlich den diagnostischen Wert der „Kathodolumineszenzspektra" in hohem Maße, abgesehen davon, daß deren Bau in empfindlichster Weise mit geringfügigen Abänderungen in der Zusammensetzung des leuchtenden Erdgemisches variiert. Trotzdem benutzt neuerdings Crookes die Lumineszenzspektra wiederum zur Charakterisierung einiger neuer Erden, deren Anwesenheit in gewissen Erdgemischen durch kein anderes, sichereres Kriterium gestützt wird. Wenn hiermit auch nicht behauptet werden soll, daß die bisher nicht isolierten, aber von Crookes angekündigten Elemente Ionium und Incognitum nichts anderes als Phantasiegebilde

[1]) Terbiumsalze zeigen nach Urbain eine ganz schwache Absorptionsbande in Blau.

seien, so wird man diesen „Entdeckungen“ doch mit berechtigter Skepsis gegenüberstehen müssen und dies um so mehr, als die Existenz des von Crookes im Jahre 1899 angekündigten Victoriums, welches ebenfalls nur durch sein Lumineszenzspektrum charakterisiert wurde, nach Beobachtungen von Urbain, dem wir die neuesten interessanten Beiträge zur Lumineszenzfrage verdanken, bezweifelt werden muß[1]).

Die Scheidung der seltenen Erden.

Die üblichen analytischen Methoden, deren sich die qualitative und quantitative Analyse bei der Trennung der Stoffe bedient, versagen bei ihrer Anwendung auf die Scheidung der seltenen Erden vollständig, da wir im allgemeinen spezifische Reagenzien für die einzelnen Glieder der Cerit- und Yttererdengruppe nicht kennen, und prinzipielle Unterschiede in ihrem Verhalten gegen Fällungsmittel kaum vorhanden sind. Hieraus ergibt sich, daß es im allgemeinen nicht möglich ist, eine Erde von der anderen durch eine einmalige oder auch doppelt ausgeführte Operation zu scheiden. Die analytischen Verfahren, die auf die Ausnutzung der geringen Differenzen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der seltenen Erden hinzielen, sind vielfach zu wiederholen, bis man zu einer annähernden Trennung gelangt. Die Methoden, die hierfür in Frage kommen, beruhen entweder auf Differenzierung nach der Basizität oder nach der Löslichkeit. Die erstere Gruppe von Verfahren sucht die Erdlösungen durch fraktionierte Fällung mit Basen von verschiedener Stärke, wie Ätzalkalien, Ammoniak, Magnesia, organische Basen usw., oder durch fraktionierte Zersetzung der festen Nitrate in eine Reihe von Fraktionen verschiedener Basizität zu zerlegen, während die letztere auf der fraktionierten Kristallisation von Salzen oder Doppelsalzen beruht. Eine besondere Stellung in analytischer Beziehung nimmt nur das Cer ein. Es ist das einzige Element, welches eine höhere, stabile Salze bildende Oxydationsstufe aufweist. Um es von den anderen Erden zu trennen, führt man es durch Oxydation in den vierwertigen Zustand über, in welchem es individuelle Reaktionen zeigt, mittels deren eine Trennung verhältnismäßig leicht zu bewerkstelligen ist. Die moderne Entwickelung dieses analytischen Spezialgebietes hat nun, wie zunächst hervorgehoben werden muß, die Überlegenheit der Kristallisationsmethoden über die „basischen“ Methoden erwiesen. Letztere sind, sowohl in bezug auf die Technik der Ausführung, als auch auf ihre Wirksamkeit gröber als jene. Aus diesem Grunde sind die Verfahren, die auf der fraktionierten Kristallisation beruhen, in unserer Zeit durch vielfache sinnreiche Verbesserungen und Verfeinerungen in hohem Maße vervollkommnet worden, während wesentliche Fortschritte in der Technik der „basischen“ Verfahren nicht zu verzeichnen sind. Immerhin wird die Anwendbarkeit des einen oder des anderen Scheidungsprinzips im gegebenen Falle durch die Natur des vorliegenden Erdgemisches mitbestimmt. Während die Ceriterden im allgemeinen gut kristallisierende und beständige Salze bilden, deren Löslichkeitsverhältnisse der Anwendung der fraktionierten Kristallisation günstig sind, verschieben sich diese Verhältnisse immer mehr zuungunsten dieser Methode, je weiter man in der oben angeführten Löslichkeitsreihe in der Gruppe der Yttererden fortschreitet. Dementsprechend dominieren bei der Scheidung der letzteren auch heute noch basische Methoden, insbesondere die fraktionierte Schmelzung der Nitrate, doch sind auch auf diesem Gebiete neuerdings mit der Anwendung sinnreich modifizierter Kristallisationsverfahren Erfolge erzielt worden. Zum Zwecke der fraktionierten Kristallisation eignen sich eine größere Reihe von Salzen. Die wichtigsten, die zur Scheidung der seltenen Erden Verwendung gefunden haben, sind die Sulfate, Doppelsulfate, Nitrate, Doppelnitrate, Chromate, Oxalate, Formiate, Äthylsulfate, Acetylacetonate. Da die entsprechenden Salze der in einer Untergruppe zusammen vorkommenden Erden stets in strengem Sinne isomorph sind, so besteht das Problem bei dieser Art der Scheidung in der Trennung isomorpher Gemische durch fraktionierte Kristallisation. Eine exakt wissenschaftliche Durchführung dieser Aufgabe würde zunächst die Kenntnis der Löslichkeit der Einzelsalze voraussetzen, an der es uns in den meisten Fällen noch fehlt, weil die reinen Salze in den für Löslichkeitsbestimmungen erforderlichen Mengen nur selten zu beschaffen sind. Andererseits ist es auch praktisch unmöglich, in einer Serie von Fraktionen die Änderungen in der Zusammensetzung der Bodenkörper und der Mutterlaugen analytisch zu verfolgen, da es uns an quantitativen Bestimmungsmethoden für die seltenen Erden meist fehlt. In der Mehrzahl der Fälle ist die Aufgabe aber rein empirisch lösbar, wenn auch ihre Durchführung ein hohes Maß von Zeit, Geduld und Übung erfordert. Man gelangt nämlich bei geschickter Führung der Fraktionierung, falls genügende Mengen Ausgangsmaterial zu Gebote stehen, in den meisten Fällen zu zwei Endfraktionen, in deren einer der schwerst lösliche, in deren anderer der leichtest lösliche Anteil in mehr oder weniger reinem Zustande konzentriert ist. Außer diesen extremen Fraktionen erhält man eine Reihe von Mittelfraktionen, die aus mehr oder weniger komplizierten Gemischen bestehen und praktisch nicht weiter trennbar sind. Ihre Einschränkung auf eine möglichst geringe Anzahl ist im Interesse einer möglichst hohen Ausbeute an reinen Stoffen ein Hauptziel der Fraktionierungskunst. Nach den praktischen Erfahrungen liegt nun bei den Mischungsreihen, die die seltenen Erden mit einander bilden, der Fall fast stets derart, daß die Kurve, die die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen als Funktion ihrer Löslichkeit repräsentiert, eine gerade Linie ist; in diesem Falle ist eine vollständige Entmischung möglich; doch sind theoretisch auch Fälle vorauszusehen, in denen die Löslichkeitskurve ein Maximum oder Minimum be-

[1]) Vgl. Marc, Ber. der deutsch. chem. Ges. 1906, S. 1392.