

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_0434

Kontakt/Contact

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

✉ info@digizeitschriften.de

Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte

über die

Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

XXI. Jahrg.

18. Oktober 1906.

Nr. 42.

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

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

(Schluß.)

Kontrolle der Scheidung. Spektralanalyse.

Um ein Urteil über die Richtung und den Fortschritt der Trennung bei der fraktionierten Scheidung, sowie über den definitiven Reinheitsgrad einer Erde zu gewinnen, gibt es zwei Mittel: Die Kontrolle durch Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der Fraktionen und die spektralanalytische Untersuchung. Die schärfste Methode zur Molekulargewichtsbestimmung besteht in der Überführung einer gewogenen Menge der Oxyde in wasserfreies Sulfat oder umgekehrt in der Verwandlung des Sulfats in Oxyd. Das Verfahren ist bei der fraktionierten Scheidung der Yttererden, deren Atomgewichte erheblich von einander abweichen, unentbehrlich, während es in seiner Anwendung auf die Ceriterden, deren Atomgewichte wenig von einander differieren, keine guten Anhaltspunkte gewähren kann. Dagegen ist die spektralanalytische Methode in fast allen Fällen ein unerläßliches Hilfsmittel; sie gibt die entscheidende Antwort auf die Frage nach der qualitativen und bis zu einem gewissen Grade auch nach der quantitativen Zusammensetzung der Fraktionen und nach dem Reinheitsgrade einer Erde in allen den Fällen, in denen chemische Hilfsmittel versagen. Die Absorptionsspektren der gefärbten Erden sind zu deren Charakterisierung in allen den Fällen sehr geeignet, in denen typische Banden im sichtbaren Teile auftreten. Das ist z. B. bei den bunten Ceriterden, dem Praseodym, Neodym und dem Samarium der Fall. Aber auch unter diesen günstigsten, relativ einfachen Verhältnissen können die Änderungen des Bildes, die die Spektren verschiedener Fraktionen zeigen, zu falschen Deutungen Veranlassung geben. In erster Linie sind bei Anwesenheit mehrerer absorbierender Erden Koinzidenzen von Banden, die verschiedenen Erden angehören, keine seltene Erscheinung; auch die unregelmäßigen und unkontrollierbaren Intensitätsänderungen, die durch Anreicherung farbloser Erden bei der Fraktionierung veranlaßt werden können, geben leicht zu Täuschungen Anlaß. Daß außerdem die Konzentration der Lösung, die Natur des Lösungsmittels, ferner die Natur des mit dem gefärbten Kation verbundenen Anions das Spektralbild stark

beeinflussen, ist eine bekannte Tatsache. Hieraus geht hervor, daß Schlüsse, die sich auf die Intensitätsverteilungen und die Änderungen im Absorptionsspektrum gründen, nur mit vieler Kritik gezogen werden dürfen. Wie trügerische Resultate eine unkritische Verwertung spektralanalytischer Beobachtungen zu liefern vermag, das zeigt gerade die Entdeckungsgeschichte der seltenen Erden in auffallender Weise. Heute sind wir durch mannigfache Erfahrungen auf diesem Gebiete in der Lage, diese komplizierten Verhältnisse besser zu überblicken. Neben der subjektiven Beobachtung der Spektren gewinnt deren objektive Festlegung durch die Photographie eine immer größere Bedeutung für den auf diesem Gebiete arbeitenden Chemiker, und dies um so mehr, als in manchen Fällen gerade der ultraviolette Teil der Spektren in höherem Maße charakteristisch ist als das optische Gebiet. Die mannigfachen konstitutiven Einflüsse, die die Beurteilung der Absorptionsspektren komplizieren können, fallen bei der Untersuchung der Emissionsspektren zum Teil fort, jedoch ist ihr Bau ein viel verwickelterer. Ihre Identifizierung kann daher exakt nur durch Ausmessung einer spektrophotographischen Aufnahme geschehen. Die neueren Arbeiten auf diesem Gebiete lassen immer klarer erkennen, daß — besonders bei der Scheidung der Yttererden — das Studium der Bogenspektren das sicherste Mittel zur Charakterisierung der Natur eines Erdgemisches und zur Verfolgung der in einer Fraktionierungsreihe erfolgenden successiven Änderungen ist. Die Verdampfung der seltenen Erden im elektrischen Lichtbogen hat den großen Vorteil, daß man unter allen Umständen dieselben Spektren erzielt, daß also alle äußeren Einflüsse fortfallen, während der Hauptnachteil der Funkenspektren darin besteht, daß sie nicht konstant sind, sondern daß ihr Bau mit von der Art der Entladung abhängt. Vollständige Durchmessungen der Bogenspektren seltener Erden haben vor allen anderen Exner und Haschek ausgeführt¹⁾. Außerdem verdanken wir solche Messungen den Arbeiten von H. Kayser und seiner Schüler. Besondere Hervorhebung verdienen schließlich die ausgezeichneten Untersuchungen von G. Eberhard, die mit dem großen Gitterspektrographen des Potsdamer astrophysikalischen Observatoriums aus-

¹⁾ Gesammelt in dem tabellarischen Werk „Die Wellenlängen der Bogenspektren“. Leipzig und Wien 1904, bei Franz Deuticke (Rdsch. 1905, XX, 448).

geführt worden sind. Sie erstrecken sich auf die Durchmessung ganzer Fraktionierungsreihen, die von Urbain in der Gruppe der Terbinerden erhalten wurden, und haben insbesondere die elementare Natur und die Reinheit der von dem genannten französischen Forscher zuerst dargestellten Erden Europium und Terbium zur Evidenz erwiesen. Besonders sei hier auf die äußerst mühevollen Untersuchungen Eberhards über das Bogenspektrum des Terbioms hingewiesen¹⁾. Diese Arbeiten zeigen auf das deutlichste, daß die Anwendung der spektrographischen Methode eine notwendige Ergänzung der chemischen Arbeit auf diesem schwierigsten analytischen Gebiete bildet.

Fortschritte in der Reindarstellung.

Überblicken wir schließlich ganz kurz das, was in bezug auf die einzelnen Erden heute bekannt ist, so ist zunächst zu konstatieren, daß die „seltenen“ Erden neuerdings erheblich an ihrem Seltenheitsnimbus eingebüßt haben. Man weiß, daß sie auf der Erdoberfläche weit verbreitet sind. Bleibt auch die skandinavische Halbinsel das klassische Land für die Mineralien der seltenen Erden, so scheinen dieselben sich doch überall da zu finden, wo altes Eruptivgestein, insbesondere Granit auftritt. Es hat sich dies am evidentesten in weiten Gebieten der Vereinigten Staaten gezeigt, die durch den Bergwerksbetrieb immer mehr aufgeschlossen und mineralogisch erforscht worden sind. Die Fundorte, an denen die seltenen Erden sich primär finden, treten aber heutzutage an praktischer Bedeutung weit zurück gegenüber den sekundären Lagerstätten, wie sie in Form von gewaltigen, wohl unerschöpflichen Sandablagerungen vor allem in Brasilien und in den Vereinigten Staaten im Schwemmsand der Flüsse und längs der Seeküste gefunden wurden. Dieser „Monazitsand“, dessen Entdeckung dem Einflusse der nach billigem Rohmaterial suchenden Gasglühlichtindustrie zu danken ist, gewinnt seinen technischen Wert durch die wenigen Prozente an Thorium, die er enthält. Die Rückstände, aus denen das Thorium extrahiert ist und die noch geeigneter technischer Verwendung harren, bilden einen Ballast für die Fabriken, dagegen ein wertvolles und billiges Ausgangsmaterial für den wissenschaftlich arbeitenden Chemiker. In diesen Rückständen sind die Ceriterden der vorherrschende Bestandteil; 40–50 % davon sind Cer. Berücksichtigt man, daß dieses Element unter allen Elementen der seltenen Erden am leichtesten abgeschieden und rein dargestellt werden kann, so ergibt sich, daß man das Cer kaum mehr zu den seltenen Elementen im üblichen Sinne des Wortes rechnen kann. Jedenfalls dürften Elemente wie etwa Lithium oder Strontium in wesentlich geringerem Betrage am Aufbau der Erdkruste beteiligt sein. Hiermit steht im Zusammenhang, daß das Cer heute mit zu den bestbekannten Elementen gehört. Auch das Neodym

ist in den natürlichen Gemischen der Ceriterden stets in beträchtlicher Menge enthalten. Seine Isolierung und Reindarstellung ist bei der gründlichen Ausarbeitung der zu diesem Zwecke allein in Frage kommenden Doppelnitratmethode keine allzu schwierige Aufgabe mehr; dasselbe gilt in höherem Maße noch von der Isolierung des Lanthans, dessen Doppelnitrate die schwerstlöslichen der ganzen Reihe sind und daher verhältnismäßig leicht durch fortgesetztes Umkristallisieren gereinigt werden können. Allerdings ist dieses Element in weit geringerem Betrage in den Monazitsandrückständen enthalten als Cer und Neodym. Viel mühevoller und schwieriger gestaltet sich dagegen die Darstellung des Praseodyms infolge der außerordentlichen Zähigkeit, mit der es bei allen Scheidungsoperationen seinen Nachbarn, dem Neodym und insbesondere dem Lanthan, anhaftet, so daß man bei der starken Zersplitterung, die das Material auf dem langen Wege der Fraktionierung erfährt, sehr große Quantitäten Ausgangsmaterial verarbeiten muß, um eine, wenn auch nur geringe Ausbeute an reinem Praseodym zu erzielen. Jedenfalls darf mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit behauptet werden, daß die Ceriterden, wie wir sie heute kennen, einheitliche Stoffe sind. Dasselbe gilt vom Samarium, das zwar nur in geringer Menge in den Ceriterden liefernden Materialien vorhanden ist, sich aber bei der Doppelnitratfraktionierung in den leichtest löslichen Laugen verhältnismäßig leicht anreichern und aus ihnen isolieren läßt.

Bietet so die Darstellung der Ceriterden keine außergewöhnlichen Schwierigkeiten mehr, so liegen die Verhältnisse wesentlich anders bei den Yttererden. Zu deren ergiebiger Gewinnung sind wir nach wie vor auf die Verarbeitung einer Reihe von Mineralien angewiesen, die ihres seltenen Vorkommens wegen hoch im Preise stehen. Die wichtigsten davon sind der Gadolinit¹⁾, Xenotim²⁾, Fergusonit³⁾, Samarskit⁴⁾, Euxenit⁵⁾. Die große Schwierigkeit, die der Erforschung der Yttererden auch heute noch entgegensteht, liegt aber nicht nur in der Kostspieligkeit des Ausgangsmaterials begründet, sondern weit mehr noch in der extremen Seltenheit einiger ihrer Glieder, in der außerordentlichen Ähnlichkeit ihres Verhaltens und nicht zum wenigsten in dem Mangel an bequem durchführbaren Methoden zu ihrer Scheidung. Das Europium ist nach Urbain im Monazitsande, aus dem es isoliert wurde, im Betrage von 0,002 % vorhanden, auch das Terbium findet sich in den Gemischen der Terbinerden nur in äußerst geringer Menge. Weit mehr verbreitet als diese beiden Elemente ist das Gadolinium, doch bietet seine absolute Trennung von jenen erhebliche Schwierigkeiten. Über die homogene Natur dieser drei Erden dürfte nach den neuesten Erfahrungen kaum mehr

¹⁾ G. Eberhard, Spektroskopische Untersuchung der Terbiumpreparate von Dr. G. Urbain. Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. der Wissensch. 1906 (Rdsch. XXI, 311).

¹⁾ Silikat, ²⁾ Phosphat, ³⁾, ⁴⁾, ⁵⁾ Niobate und Titanate (Titanate) der Yttererden. Alle diese Mineralien enthalten auch kleinere Beträge an Ceriterden und Thorium, sowie zum Teil Ca, Fe, Zr, U usw.