

vention in seinem Schicksal und in seiner Dauer ganz unabhängig von dem Ursprungspatent sein<sup>6)</sup>.

Damit wären die oben angedeuteten staatsrechtlichen und prozessualen Bedenken beseitigt, und doch das sehr wertvolle praktische Resultat erzielt, daß dieselbe amtliche Vorprüfung durch gleichwertige Kräfte für dieselbe Anmeldung nicht zweimal geleistet zu werden brauchte. Wir in Deutschland brauchten auch keine Sorge zu haben, daß auf diese Weise etwa aus Österreich eine zu gelinde Patentprüfung bei uns sich einschleichen könnte. Die Unterschiede in der Prüfung zwischen Deutschland und Österreich sind nach allgemeiner Erfahrung praktisch bedeutungslos. Ja, es sind mir aus meiner Praxis sogar Fälle bekannt, in denen die amtliche Prüfung derselben Anmeldung, insbesondere die Anerkennung des Vorliegens einer Erfindung, in Österreich größere Schwierigkeiten hervorgerufen hat, als in Deutschland. Im übrigen würde ja eine Korrektur einer solchen zu milden Prüfung durch das Einspruchsverfahren jederzeit möglich sein.

Würde sich ein solcher Vertrag zwischen den heute in erster Linie praktisch als Prüfungsländer in Betracht kommenden europäischen Staaten Deutschland und Österreich bewähren, so würde bald sich auch der Wunsch und das Bedürfnis herausstellen, ähnliche Verträge, z. B. mit den skandinavischen Staaten, abzuschließen. Vielleicht würden sich dann auch, um die in den Augen sprudelnden Vorteile dieses Systems mit genießen zu können, England und die Vereinigten Staaten von Amerika (unter entsprechender Modifikation ihrer Gesetze) entschließen, ein ähnliches Abkommen zu treffen usw.

Wenn Ihnen diese Perspektive als zu optimistisch erscheinen sollte, so werden Sie mir jedenfalls das eine zugeben, daß der Gedanke, wie ich ihn in meinen kurzen Ausführungen angeregt habe, die Möglichkeit bietet, einen ersten, und zwar recht bedeutungsvollen Schritt auf dem Wege zu dem heute ja allerdings noch sehr ferne liegenden Ziel eines Weltpatentes zu tun. Zugleich würde dieser Gedanke auch von dem Standpunkte derjenigen aus, die, wie die Vertreter unserer chemischen Industrie einmütig für das Vorprüfungssystem eingetreten, als nützlich und ausführbar anerkannt werden können.

[A. 95.]

## Die seltenen Erden mit besonderer Berücksichtigung der Thorium-Industrie.

Vortrag, gehalten am 17. März im „Deutschen Gastechniker-Verband“, Bezirksverein Berlin, von

Dr. C. RICHARD BÖHM.

(Eingeg. 19.4. 1911.)

Dem Beleuchtungstechniker sind wohl die Schlagworte „Leuchterden“, „Edelerden“ und

<sup>6)</sup> Eine solche Regelung würde auch ohne Wiedereinführung der erwähnten früheren Vertragsbestimmung schon auf Grund des jetzigen Prioritätsrechts in der Regel praktisch nutzbar gemacht

„seltere Erden“ geläufig, jedoch hat er in den allermeisten Fällen keinen Einblick, auch nicht den kleinsten, in die wahre Natur dieser interessanten Gruppe von Körpern. Und es ist begreiflich, denn selbst der Chemiker wagt sich nur selten in dieses chaotische Gebiet und schrekt vor den voluminösen Bändern, die ich z. B. über die Darstellung der seltenen Erden<sup>1)</sup> geschrieben habe, zurück. Ein Büchelchen, welches das für den Beleuchtungstechniker Wichtigste über seltere Erden enthält, kann auch nur von einem Spezialisten geschrieben werden. Bis jetzt habe ich nicht die Absicht, mich dieser Aufgabe zu unterziehen. Ich will aber in folgendem versuchen, dem Beleuchtungstechniker den Faden in die Hand zu geben, der ihn durch das Labyrinth, wie man so zutreffend das Gebiet der seltenen Erden genannt hat, nur informatorisch leitet, mit anderen Worten: man soll einen ungefähren Überblick über die einzelnen — wenn ich mich so ausdrücken darf — größeren, kleineren und kleinsten Räume dieses heute so stolz dastehenden Lichtpalastes gewinnen.

Die seltenen Erden blicken auf eine Geschichte von über 100 Jahren zurück, und es ist selbstverständlich, daß man in diesem Zeitraum verschiedene Perioden unterscheidet, unter denen einige durch neue Gedanken oder glückliche Forschungsergebnisse als Marksteine hervorragen.

Nachdem Klaproth 1789 die den eigentlichen Erden, vor allen Dingen dem Aluminium sehr nahestehende Zirkonerde in dem Mineral Zirkon entdeckt hatte, fand Gadolin 1794 in dem später nach ihm benannten Mineral Gadolinit von Ytterby, einer kleinen Schäreninsel in der Nähe von Stockholm, eine neue Erde, die sich von den eigentlichen Erden (Magnesium, Aluminium) und den alkalischen Erden (Calcium, Barium, Strontium) ganz wesentlich unterschied. Drei Jahre später wurde diese Entdeckung von Ekeberg bestätigt, und der neuen Erde der Name Yttererde beigelegt. Selbst Klaproth und auch Vauquelin geben die Richtigkeit dieser Entdeckung zu. Bald darauf konnte ersterer, und unabhängig von ihm konnten Berzelius und Hisinger in einem jetzt als Cerit bekannten schwedischen Mineral die Gegenwart einer anderen neuen Erde, die große Ähnlichkeit mit der Yttererde hatte, nachweisen. Sie wurde nach dem damals entdeckten Planeten Ceres Cererde genannt. Aber die Yttererde und die Cererde, welche die Forscher in Händen hatten, waren noch Gemische außerordentlich komplexer Natur. So z. B. fand man bald, daß Gadolins Yttererde Beryllerde (1802) und Cererde (1814) enthielt. Darauf vergingen 25 Jahre, ehe (1839) Mosander, ein Schüler von Berzelius, zu der Erkenntnis gelangte, daß im Cerit das Cer immer von zwei anderen Metallen, dem Lanthan und dem Didym, begleitet ist. Auch die aus der Yttererde isolierte Cererde enthielt diese Bestandteile, und Mosander gelang es (1843), auch die zusammengesetzte Natur der alten Ytter-

werden können, da in der Prioritätsfrist, wenn auch nicht die Patenterteilung, so doch wenigstens meist der Auslegungsbeschluß erfolgt sein könnte.

<sup>1)</sup> 2. Bd. „Die Darstellung der seltenen Erden,“ 1905, im Verlag von Veit & Comp., Leipzig.

erde einwandfrei nachzuweisen. Außer der eigentlichen Yttererde enthielt die Erde Gadolins noch Erbinerde und Terbinerde, von denen die erstere rosa Salze bildet. Inzwischen (1828) hatte Berzelius das Thorium in dem hiernach benannten Mineral Thorit von Brevig in Norwegen entdeckt und dessen Verbindungen teilweise charakterisiert. Die von Mosander und Berzelius eingeführten Trennungsmethoden der seltenen Erden blieben bis auf den heutigen Tag grundlegend.

In dieser Epoche erfolgten Schlag auf Schlag jene durchgreifenden Ergebnisse naturwissenschaftlicher Forschung, die dem zweiten Drittel des neunzehnten Jahrhunderts die Bezeichnung eines naturwissenschaftlichen Zeitalters eintrugen und auch für die Technik eine Epoche wahrhaft rationellen Verfahrens anbahnten. 1828 stellte Friedrich Wöhler zum Erstaunen der Metaphysiker den Harnstoff, das bekannte Ausscheidungsprodukt des tierischen und menschlichen Körpers, künstlich her und entzog dadurch der Theorie von der Lebenskraft (vis vitalis) jeglichen Boden. 1842 fand Robert Mayer durch seine Untersuchungen über die Wärme das Gesetz von der Erhaltung der Energie. 1844 veröffentlichte Liebig seine unschätzbaren chemischen Briefe. 1856 begann Helmholtz sein Handbuch der physiologischen Optik erscheinen zu lassen, und 1859 schrieb Darwin über die Entstehung der Arten durch natürliche Zuchtwahl. In demselben Jahre analysierten Bunsen und Kirchhoff das Sonnenspektrum und schufen durch die Begründung der Spektralanalyse ein neues Hilfsmittel von weittragender Bedeutung für die Forschung. Die Einführung der Spektralanalyse bezeichnet auch den Beginn einer neuen Epoche der seltenen Erden. Jetzt konnte man das viel schwierigere Studium der Yttererden, deren Erkenntnis von Mosanders Zeiten an bis zum Jahre 1864 kaum eine Förderung erfahren hatte, mit mehr Aussicht auf Erfolg in Angriff nehmen.

Dieser ersten an neuen Entdeckungen reichen Epoche folgten etwa 15 Jahre, die nur dem breiten Ausbau der bis dahin gewonnenen Erkenntnisse gewidmet waren. Marignac, Bunsen und seine Schüler Czudnowicz, Holzmann, Ramelsberg, Hermann und andere verbesserten die Trennungsmethoden und arbeiteten über Salze und Atomgewichte der Ceriterden, während Chydenius und Delafontaine die Chemie des Thoriums zu fördern bemüht waren. Die Idee Mendelejeffs (1870) und Lothar Mayers gab auch der Forschung auf dem Gebiete der seltenen Erden neue Anregung. Bis 1870 betrachtete man die Metalle der Cerit- und Ytteriterden in ihren beständigen oxydischen Verbindungen als zweiwertig, während Mendeleeff im Gegensatz hierzu ihre Dreiwertigkeit nachwies, wodurch sich ihre Atomgewichte um die Hälfte des bisherigen Wertes erhöhten. Hillebrand und Norton, sowie Cleve bestätigten durch einwandfreie Untersuchungen die Dreiwertigkeit der Cerit- und Ytteriterden und beseitigten somit die von Delafontaine gegen die Mendeleeffsche Anschauung ausgesprochenen Zweifel. Die Vierwertigkeit des Zirkoniums und des Thoriums war schon früher von Deville und Troost (1857), sowie von

Nordenskjöld und Chydenius (1860 u. 1861) bewiesen worden<sup>2)</sup>.

Nachdem Cleve einmal dieser interessanten Gruppe seine Aufmerksamkeit zugewendet hatte, beschäftigte er sich vom Jahre 1873 ab fast ausschließlich mit diesem Studium und wurde bei seinen Arbeiten von dem Spektroskopiker Thaléne unterstützt. Die Folge der Verfeinerung der Trennungsmethoden war die Entdeckung einer Fülle von neuen Elementen. Delafontaines Philippium und das Mosandrium von Smith erwiesen sich nicht als Elemente. Hingegen entdeckte Marignac (1878) eine neue farblose Yttererde, die den Namen Ytterbium erhielt. Ein weiterer Bestandteil der alten Erbinerde wurde durch Nilsson im Scandium nachgewiesen. Diese Entdeckung war ein neuer Triumph des periodischen Systems, denn Mendeleeff hatte schon 1871 ein neues Element „Ekabor“ vorausgesagt, daß sich in allen seinen Eigenschaften als mit dem Scandium identisch erwies. 1879 zerlegte Cleve den Rest der alten Erbinerde in drei Bestandteile: in das eigentliche Erbium (Neo-Erbium), das Holmium und das Thulium. Die Salze dieser drei Elemente, der sog. Erbingruppe geben schwachgefärbte Lösungen und besitzen, ebenso wie die Salze des Didym, dessen Einheitlichkeit schon 1853 Marignac anzweifelte, Absorptionsspektren. Aber erst 1878 gewann Delafontaine sichere Anhaltspunkte für die Zerlegbarkeit des Didym und entdeckte hierbei als einen Bestandteil desselben das Decipium, eine Entdeckung, die von Lecoq de Boisbaudran bestätigt und durch die Isolierung des neuen Elementes Samarium, das sich mit dem Element Yβ von Marignac als identisch erwies, bereichert wurde. Auch Delafontaines Decipium stellte ein Gemisch bekannter Erden vor und bestand zum größten Teil aus Samarium, wahrscheinlich gemischt mit Marignacs Erde Yttrium α, die später Gadolinium genannt wurde. Bis zum Jahre 1881 hatte man also das Mosandersche Kleeblatt: Yttrium, Erbium, Terbium zerlegt in Yttrium, Ytterbium, Erbium, Holmium, Thulium, Terbium, Gadolinium (Yα) und Scandium, während zu den Ceriterden: Cer, Lanthan, Didym nur das Samarium (Yβ) hinzugekommen war. Die schon von Lecoq de Boisbaudran und Brauner ausgesprochene Vermutung der weiteren Zerlegbarkeit des Didym nach Abspaltung des Samariums experimentell zu beweisen, gelang erst 1885 Auer von Welsbach, indem er es in zwei neue Bestandteile, Neodym und Praseodym, spaltete. Während das Absorptionsspektrum des grüne Salze bildenden Praseodyms sehr einfach ist und nur aus wenigen Linien besteht, ist das Absorptionsspektrum des schönen rosa Salze bildenden Neodyms viel komplizierter. Mischt man die Salze beider Elemente, so erhält man wieder das Spektrum des alten Didym.

Ist auch die Spektralanalyse ein außerordentlich wichtiges Hilfsmittel für die Untersuchung der seltenen Erden, so hat man ihre Beweiskraft doch häufig überschätzt. Besonders Crookes hat in seinen Arbeiten über die strahlende Materie und

<sup>2)</sup> S. C. Richard Böhm, „Die Darstellung der seltenen Erden“, Leipzig, 1905, Bd. II, XIV. Abschnitt, Die Wertigkeit der seltenen Erdelemente, S. 274—290.

über die Theorie der Metalelemente, nach welcher jeder Bande ein Element entsprechen soll, ein theoretisches Gebäude errichtet, welches in seinen Grundpfeilern von Lecoq de Boisbaudran und insonderheit von Marignac, Muthmann, Bauer und Marc so stark erschüttert wurde, daß heute die phantastischen Ideen Crookes auf das richtige Maß zurückgeführt worden sind. Zu ähnlichen Schlüssen wie Crookes kamen 1887 Krüß und Nilson.

1886 gelang Lecoq de Boisbaudran der Nachweis des Dysprosiums, dessen Absorptionspektrum einen Teil des alten Holmiumspektrums bildete. Berlin, Popp, Bahr und Bunsen leugneten die Existenz des Terbiums, während Delafontaine, Marignac und Cleve für seine Individualität eintraten. Lecoq de Boisbaudran bewies (1886), daß Terbium, selbst nach Entfernung seiner beständigen Begleiter, Gadolinium und Dysprosium, kein einheitlicher Körper sei. Hoffmann und Krüß kamen zu demselben Resultat und behaupteten auch die weitere Zerlegbarkeit der Erbinerden. Erst der Neuzeit war es, nachdem die Erfindung des Gasglühlichtes das Interesse für die seltenen Erden mehr als je geweckt hatte, vorbehalten, über diese komplizierten Verhältnisse Klarheit zu schaffen.

In erster Reihe wendete man sich begreiflicherweise dem Studium der Ceriterden zu, die keine Verwendung fanden, und die in ganz enormen Mengen als Abfallprodukte der Thoriumindustrie auf den Halden der Fabriken lagerten. Daß durch dieses Studium die Trennungsmethoden wesentlich vervollkommen wurden, bedarf wohl keiner besonderen Erwähnung.

Als erster bezweifelte Brauner (1895) die Einheitlichkeit des Cers und wurde in seiner Ansicht von Schützenberger und Bouduard unterstützt. Trotz der Einsprüche von Wroboff und Verneuil ist die Frage der Zerlegbarkeit des Cers noch nicht völlig geklärt. Dasselbe gilt vom Lanthan, für dessen zusammengesetzte Natur Schützenberger eintrat und gegen die sich Brauner und Pawliczek wendeten. Mehr als an der Spaltbarkeit des Neodyms zweifelte man<sup>3)</sup> an derjenigen des Praseodyms (Crookes, Krüß, Nilson, Thompson, Demarcay, Bocquerel, Bettendorff, Schottländer, Muthmann, Böhm, Dennis und Chamoto), aber dessen ungeachtet betrachtet man heute Neodym und Praseodym als wohldefinierte Elemente, was auch vom Samarium gilt, nachdem Demarcay (1896) die neue Erde  $\Sigma$  entdeckt hatte, die sich später als mit den von Lecoq de Boisbaudran (1892) auf Grund spektroskopischer Beobachtung vorhergesagten neuen Erden  $Z_e$  und  $Z_\zeta$ , sowie mit der von Crookes angekündigten neuen Erde  $S_\delta$  identisch erwies und den Namen Europium erhielt. Dieses Element ist ein ständiger Begleiter des alten Gadoliniums und des Terbiums, und Urbain gelangte durch sinnreiche Modifikationen bekannter Krystallisationsmethoden zur Gewinnung größerer Mengen der Erden Yttrium, Samarium, Gadolinium, Terbium,

Europium und Dysprosium, während man die bunten Erden Erbium, Holmium und Thulium nur in angereichertem Zustande darzustellen vermochte.

Auch das Ytterbium konnte neuerdings von Urbain zerlegt werden, aber Auer beansprucht hierauf die Priorität, da er schon früher auf die Bestandteile Cassiopeium und Aldebaranium aufmerksam gemacht hätte. Diese großen Erfolge der französischen Forscher Demarcay und Urbain rechtfertigen die Hoffnung, daß auch die völlige Klärung der unter den Erbinerden waltenden Verhältnisse nur eine Frage der Zeit ist. Es muß noch erwähnt werden, daß die spektrographische Methode der Bogenspektren, besonders ihres ultravioletten Teiles, ein wertvolles Ergänzungsmittel der Spektralanalyse geworden ist und die in verhältnismäßig so kurzer Zeit erfolgten positiven Resultate zum Teil dieser von dem Potsdamer Astronomen Eberhard ausgearbeiteten Methode zu verdanken sind.

Der Zweifel an der Einheitlichkeit des Zirkoniums tauchte schon frühzeitig auf, hat sich aber bis zum heutigen Tage als ungerechtfertigt erwiesen. Die Namen Tantaline (1820), Ostranium (1825), Norium (1852), Nigrium (1869), Jargonium (1869), Euxenitsäure (1865) und Euxenium (1901) sind hiermit in Zusammenhang zu bringen und sollen nur beweisen, wie schwierig es ist, sich auf dem Gebiete der seltenen Erden zu betätigen. Schon die Geschichte dieser interessanten Elemente würde einen kleinen Band füllen, und ich verweise auf meinen diesbezüglichen Artikel in der Zeitschrift „Die Chemische Industrie“ 1906, XXIX, Nr. 7 und 8. Bei der Wichtigkeit, die das Thorium für den Beleuchtungstechniker besitzt, will ich auf dessen Geschichte etwas näher eingehen.

Irrtümern sind die größten Gelehrten unterworfen; so glaubte selbst Berzelius 1815 eine neue Erde, Thorine, entdeckt zu haben, die sich jedoch als die phosphorsaure Yttererde Gadolinis herausstellte. Aber bald darauf (1829) konnte Berzelius seinen Fehler dadurch wieder gut machen, daß er in einem Mineral aus der Nähe von Brevig in Norwegen eine dem Zirkon sehr ähnliche neue Erde, deren Metall er nunmehr Thorium, das Mineral selbst Thorit nannte, einwandfrei nachwies. Bergemann (1851) Donarium sollte ein Bestandteil des Thoriums sein und Damour (1852) glaubte, in der Thorerde von Berzelius Uran gefunden zu haben. Auch Berlin (1852) kam zu ähnlichen Resultaten, aber Bergemann (1852) erkannte selbst bald seinen Irrtum. Bahr (1862) wollte das Wasium entdeckt haben und sah, nachdem Nicklès (1863), Delafontaine (1863) und Popp (1864) das neue Element als eine mit Ceriterden verunreinigte Yttererde angesprochen hatten, ein, daß er sich getäuscht habe, und daß das sog. Wasium als mit Thorium identisch zu erachten sei. Neuerdings will Stevens (1901) dieses bereits in Vergessenheit geratene Wasium mit Metathorium in Verbindung bringen, welches letztere nach seiner im Gegensatz zu Locke (1894) stehenden und mit derjenigen Cleves (1874) übereinstimmenden Meinung für eine allotrope Modifikation der Thorerde angesehen werden muß. In seinen Eigenschaften soll das vermeintliche Caroliniumoxyd von Baskerville lebhaft an das Metathoroxyd erinnern (R. J. Meyer, 1905).

<sup>3)</sup> C. Richard Böhm, „Die Zerlegbarkeit des Praseodyms“, diese Z. 16, 1220 ff (1903).

Baskerville (1901) versuchte nämlich, Beweise dafür zu erbringen, daß der Stoff, den wir heute Thorium nennen, nicht einheitlich sei, daß er vielmehr ein Gemenge von mindestens drei elementaren Bestandteilen aus Thorium, Carolinium und Berzelium darstellte. Schon früher vermutete Chroustschoff (1887) ein neues Element, Russium, als Begleiter des Thoriums, und mehrere Erfinder hatten nichts Eiligeres zu tun, als sich diesen Stoff für Glühkörperzwecke schützen zu lassen. Als die Frage, ob die Benutzung von Thorerde und Cererde unter Auer's Patentrechte fiel, noch nicht geklärt war, kam ein Wiener auf die Idee, unter der Flagge des neuen Elementes Russium, ein Ersatzpräparat für Thorerde und Cererde in den Handel zu bringen. Eine einfache Untersuchung zeigte aber, daß dieses Russium ein Gemisch von Thornitrat und Cernitrat vorstellte. Unter solchen Umständen war es freilich kein Wunder, daß das omniöse Wiener Präparat gute Glühkörper lieferte<sup>4)</sup>.

Brauner, der bekannte Forscher auf dem Gebiete der seltenen Erden, bezweifelte ebenfalls die Einheitlichkeit des Thoriums und nahm darin Thorium  $\alpha$  und Thorium  $\beta$  an. Bei seinen Krystallisationsversuchen mit Thorsalzen fand Auer, daß sich der lichtpendende Körper (Cer) in den Laugen immer mehr anreicherte und glaubte daher auch an die Komplexität des Thoriums. Selbst der leider zu früh verstorbene Praktiker Dröbba a. h. wollte Anhaltspunkte für die Spaltbarkeit des Thoriums gefunden haben. R. J. Meyer und Eberhard beschäftigten sich eingehender mit der Frage der Zerlegbarkeit des Thoriums, wollen aber keine dafür sprechenden Anhaltspunkte erhalten haben. Jedenfalls hat R. J. Meyer mit Bestimmtheit nachgewiesen, daß die Baskerville'sche Entdeckung des Caroliniums und des Berzeliums auf einem Irrtum beruhte.

Von großem Interesse ist aber die Entdeckung der Radioaktivität des Thoriums, die besonders neuerdings durch die Arbeiten Hahn's in den Vordergrund getreten ist. G. C. Schmidt (1896) und Madame Curie fanden nämlich, daß die von Thorverbindungen ausgehenden Strahlen, ebenso wie die Becquerelstrahlen, durch viele Körper hindurchgehen, auch durch Metalle, wie Aluminium, Kupfer, Messing usw. Später fand dann Debierne (1899) in der Pechblende ein der Thorerde sehr nahe verwandtes neues Element, das er Aktinium nannte. Rutherford und Soddy beobachteten ebenfalls, daß aus dem Thorium durch eine einfache Ammoniakfällung ein intensiv radioaktiver Bestandteil abgeschieden werden kann, und sie nannten das Durchdringungsvermögen des neuen Stoffes Thoriumemanation. Diese empfahl man dann (Tracey 1904) Kranken zu Inhalationen. Das Giesel'sche Emanium soll mit Debierne's Aktinium identisch sein.

Ebenso wie Crookes (1900) aus Uranverbindungen einen stark radioaktiven Bestandteil abschied und denselben UrX nannte, ebenso gelang es Rutherford und Soddy (1900), aus dem Thorium den wirksamen Bestandteil Th X anzu-

reichern. In analoger Weise wollen Godlewski Aktinium X und Giesel Emanium X als wirksame Bestandteile dieser Elemente isoliert haben. Aus 2500 kg des neuen Minerals Thorianit vermochte Hahn 1905 das Radiothorium zu isolieren und fügte neuerdings noch das Mesothorium hinzu, über welche Entdeckung selbst die Tageszeitungen berichtet haben. Von größtem Interesse für die Thoriumindustrie ist die Tatsache, daß dieses Element — von stärkerer Radioaktivität als das eigentliche Radium — aus den Abfallprodukten der Thoriumfabrikation gewonnen werden kann. Hierdurch soll sich der Preis nur auf ein Drittel des Radiumpreises stellen. Hahn hofft, daß aus den Thoriumrückständen alljährlich eine Menge zu gewinnen ist, die mehr als 10 g reinem Radiumbromid, dem augenblicklichen Vorrat an Radiumsalz auf der ganzen Welt, entspricht.

Es ist eigentümlich, daß die radioaktiven Vorgänge und Erscheinungen bisher ausschließlich an solchen Stoffen beobachtet worden sind, die in Gemeinschaft mit seltenen Erden in der Natur vorkommen, und es eröffnet sich durch diese Entdeckung dem Forscher den seltenen Erden ein weiteres Arbeitsfeld als bisher. Die Trennung der seltenen Erden und die Gewinnung reiner Präparate kann für den Spezialisten nicht das Endziel seiner Arbeit bedeuten. Er wird vielmehr die physikalischen und chemischen Eigenschaften der einzelnen Erden und Körpergruppen genau studieren müssen und dann auf Grund unserer heutigen Anschauungen über das Wesen des Lichtes die wissenschaftlichen Resultate mit der Praxis zu verknüpfen suchen.

„Es gibt mehr Dinge zwischen Himmel und Erde, als Eure Schulweisheit sich träumen läßt, Horatio,“ sagt schon Hamlet in weiser Vorsehung, und dieses Wort ist wohl in keiner anderen Zeit passender gewesen als gerade jetzt, da durch die Entdeckung der Radioaktivität der Physik und Chemie zugleich ein neues Problem gestellt wurde, das sich beim besten Willen nicht in ihr ganzes mühsam aufgebauten System einreihen und durch unsere bisherigen Anschauungen über Materie und Energie lösen läßt. Ohne den Sturz einiger Dogmen der heutigen Wissenschaft wird es dabei nicht abgehen.

Die Elemente galten bis jetzt gewissermaßen als Grenze der chemischen Individualität, denn man konnte sie nicht weiter zerlegen. Aber die jüngsten Entdeckungen und Untersuchungen haben gerade diesen scheinbar so fest fundierten Begriff stark ins Wanken gebracht, und es ist nach den letzten Forschungen wahrscheinlich geworden, daß die von uns als Grundstoffe angesehenen Elemente in Wirklichkeit keine sind, sondern aus Einheiten höheren Grades zusammengesetzt erscheinen. Schon Secchi sagt: „Es wird wohl niemals möglich sein, die Dimensionen der letzten Teilchen (Uratome) der Materie zu bestimmen; unsere Vorstellungen sind zwischen zwei Unendlichkeiten eingeschlossen, zwischen der unendlichen Größe des Planetenraumes und zwischen der unendlichen Kleinheit der molekularen Struktur.“

In der ganzen Natur tritt uns alles, was wir beobachten können, als das Resultat eines Streites zwischen widerstreitenden Kräften entgegen. Und man wird hierbei unwillkürlich an die tiefe Weisheit gemahnt, die vor vielen Jahrtausenden der alte

<sup>4)</sup> S. C. Richard Böhm, „Die Fabrikation der Glühkörper für Gasglühlicht,“ Halle 1910, S. 142 bis 144.

Zoroaster in seiner Philosophie niedergelegt hat. Nach ihm bekämpfen sich stetig Ormuzd und Ahriman, die Götter des Lichtes und der Dunkelheit, des Guten und Bösen. Wie eine an einer Schnur befestigte Kugel beim Schwingen um den ruhenden Punkt infolge der Zentrifugalkraft immer nur einen Kreis beschreibt und stets an ihren Ausgangspunkt zurückkehrt, so ergibt sich auch als Gesamtergebnis unserer modernen Weltanschauung ein ewiger Kreislauf.

Otto N. Witt hat vor längerer Zeit im Prometheus Nr. 399 als ein zu wenig bekannt gewordenes Beispiel für diesen Kreislauf die seltenen Erden gewählt, die durch ihre überaus große Ähnlichkeit untereinander der gegenseitigen Trennung und Unterscheidung die allerschwierigsten Aufgaben stellten.

Trotz der großen Monazitsandlager in Brasilien bildet die Menge, in welcher die seltenen Erden vorkommen, vielleicht nur etwa  $1/1000000$ % der gesamten Erdmasse. Zu einer Zeit, als letztere noch ein gleichmäßiges, feuerflüssiges Gemisch aller Elemente vorstellte, werden sich die Atome zu denjenigen Körpern vereinigt haben, die wir heute als die hauptsächlichsten Bausteine unserer Erdrinde kennen. In dem feurigen Flusse begann die Bildung der Gesteine, und es schieden sich Krystalle der allgemein verbreiteten Mineralien aus — die Quarze, Feldspate, Glimmer, Augite entstanden. Indem diese Krystallisationen immer dichter wurden und sich ineinander schoben, türmten sie Gebirge von Gneisen, Graniten und anderen Urgesteinen auf. Mit diesem Werdeprozeß der gewöhnlichen und größten Gesteinsarten unserer Erde konnten die in geringerer und geringster Menge vorhandenen Bestandteile des feurigen Flusses nicht gleichen Schritt halten. Sie mußten, um sich bildlich auszudrücken, zu lange suchen, ehe Gleichartiges zu Gleichartigem kam. Ebenso wie Auer bei seinen Krystallisationsversuchen mit Thorsalzen eine Anreicherung der in seinem Thorium enthalten gewesenen Spuren von Cer in den Mutterlaugen konstatieren konnte, ebenso reicherten sich die in geringerer und geringster Menge vorhandenen Bestandteile im feuerflüssigen Magma, den Mutterlaugen der krystallinischen Bildungen, an. Jetzt begann ein neuer Prozeß der auseinander Krystallisation, bei dem sich die selteneren Erze und Mineralien, nach denen wir heute die Urgesteine durchwühlen, bildeten. So gelangten die schimmernden Flitter des Goldes in den Quarz, so durchsetzten den Granit unscheinbare dunkle Krystallchen von Monaziten, Orthit, Thoriten, Gadoliniten, Euxeniten und anderen Abkömmlingen der seltenen Erden. Aber so unendlich ihre Verteilung gewesen war, es hatte sich doch Gleches zu Glechem gefunden, und die seltenen Erden, eine kleine Sippe, schlummerten sicher unter dem Schutze des gewaltigen Riesen Granit. Dann kam ein anderer, jüngerer und noch viel gewaltigerer Riese, der mit dem Granit einen sich über Millionen Jahre erstreckenden Kampf begann. Witt mit seiner selbst den trockensten Stoff belebenden Feder schildert diesen Kampf so anschaulich, daß wir hier am besten seinen Ausführungen wörtlich folgen: „Dieser junge Gigant war das Wasser. Ruh- und rastlos, flüchtig und beweglich und doch von unermüdlicher Ausdauer, erneuerte er immer wieder

seine Angriffe auf das alte Granitreich, und wenn er auch nur langsam in dasselbe eindrang, so blieb er doch immer Sieger, und jahraus, jahrein führten seine Heere, die Bäche und Ströme, die gefangenen Angehörigen des Granits mit sich hinab in die Täler. Da mußten hier und dort auch die Mineralien der seltenen Erden daran glauben. Auch von ihnen sagte eines um das andere der alten Heimat ade und wanderte mit den Quarzen und Feldspaten, deren Zahl so groß war, daß der kleine Fremdling ganz unter ihnen verschwand. Aber wenn man die langen, langen Zeiten bedenkt, während welcher sich diese Entführungen wiederholten, so müssen allmählich Mengen von seltenen Erden in die Sedimentärgesteine hinabgespült worden sein, welche für unsere menschlichen Begriffe sehr groß sind. Was aber wollen diese Mengen sagen gegen die Milliarden von Tonnen fester Substanz, die nun schon aufs feinste zermahlen als Sedimentärgesteine die plutonische Erdkruste bedecken. In diesem neu entstandenen Chaos waren die seltenen Erden wieder so fein verteilt wie je zuvor, und jede Möglichkeit ihrer erneuten Auffindung und ihres Nachweises scheint ausgeschlossen.“

Und doch gelang es, die Verschollenen wiederzufinden, da die organische Welt das Kunststück vollbracht hatte, die unbeschreiblich kleinen Spuren der seltenen Erden in der Ackerkrume bis zur Möglichkeit ihres Nachweises anzureichern, ebenso wie die Tiere die nicht nachweisbaren Jodmengen des Meerwassers aufzuspeichern vermögen. Der „Mineralhunger“ der Pflanzen hatte durch die zersetzende Fähigkeit der Wurzeln die Salze der seltenen Erden wieder konzentriert und in den organischen Bau der Pflanze aufgenommen. Der italienische Physiologe Costa konnte daher konstatieren, daß die seltenen Erden, besonders die Ceriteriden, in der Pflanzen- und Knochenasche zwar in sehr geringer, für den Nachweis jedoch genügender Menge enthalten sind. Der Aufbereitungsprozeß der Natur hat also hiermit sein Ende erreicht, und der vorhin erwähnte Kreislauf ist geschlossen. Ormuzd, der Gestaltende, hat zweimal, wie Witt sagt (l. c.), „sein Werk getan; zweimal hat er den Schwachen zu selbständiger Existenz verholfen; aber auch Ahriman, der Vernichtende, hat nicht geruht und grausam wieder zerstört, was harmlos und unscheinbar sich gebildet hatte.“

So kam es, daß die sehr seltenen Mineralien Cerit, Thorit und Monazit, die seinerzeit wertvolle Raritäten weniger Sammlungen bildeten, in Brasilien, in Australien, in Nordamerika und am Ural, wo die Natur aus den Verwitterungsprodukten der Gesteine die schweren Monazitsande durch einen natürlichen Schlämmprozeß abgelagert hat, in mächtigen Sandschichten gefunden wurden. Zum Monazit hatte sich auch Gold gesellt, was uns jetzt, nach dem bereits Gesagten, erklärlich sein wird. In den Golddistrikten Carolinas zeigten die Geschiebe der Bergflüsse einen Sand, der in der Hauptsache aus braunen oder gelbbraunen Krystallen bestand. Man hatte diesen sog. Monazitsand wegen seiner Schwere beim Goldwaschen schon lange bemerkt, aber als wertlos beiseite geworfen, bis die Pioniere Auer seinen wahren Wert erkannten.

Die für den Handel in Betracht kommenden Monazitsandablagerungen befinden sich im Schwemm-

land der Flüsse und deren Untergründen und in Sandablagerungen längs der Seeküste. Solche Lagerstätten konnten sich nur in Ländern bilden, die von der erodierenden Tätigkeit der prähistorischen Gletscher verschont blieben. Diese bedeckten einst einen großen Teil der Erde, besonders der nördlichen Hemisphäre. In den Ländern, die jenseits der Grenzen der früheren Eisberge liegen, ist die weiche obere Schicht von zerfallenen Felsen an ihrer Stelle verblieben, wenn wir von Veränderungen absehen, die durch die Wirkung des fließenden Wassers verursacht wurden. Man macht sich vielleicht eine bessere Vorstellung von diesen Verhältnissen, wenn man erfährt, daß solch oberflächlicher Detritus (auch Saprolith, verfaultes, aber nicht fortgeschwemmtes Gestein genannt) je nach den lokalen Bedingungen eine Mächtigkeit von 50 bis 200 Fuß besitzen kann. Durch Wassererosion (Zerklebung der Gesteine durch Wasser) sind diese Saprolithe weiter zerkleinert worden und in die Strombetten und deren Untergrund gelangt. Hier wird das Material durch das fließende Wasser einem natürlichen Sortierungs- und Konzentrationsprozeß unterworfen, indem die schweren Mineralien zuerst abgelagert werden. Wo die Saprolithen ursprünglich Monazit führten, wurde wegen seines hohen spezifischen Gewichtes dieses Mineral mit anderen Mineralien, wie z. B. mit Rutil, Granit, Feldspat, Quarz usw. angehäuft. Die Ablagerung der Seesandbänke erklärt sich ähnlich. Hier löst die Brandung, wenn sie sich an Klippen von monazitführenden, krystallinen Gesteinen bricht, diese auf und wäscht die leichteren Erden und Mineralien weg, wobei sie natürlich längs der Küste konz. Ablagerungen von Monazitsand mit geringerer oder größerer Beimengung fremder Mineralien zurückläßt.

Der Name seltene Erden ist heute nicht mehr so gerechtfertigt wie früher, besonders wie zur Zeit der Erfindung des Gasglühlichtes. Denn heute kennen wir etwa 100, seltene Erden enthaltende Mineralien<sup>5)</sup>, aber immerhin ist das Vorkommen der seltenen Erden anderen Erden gegenüber selten zu nennen.

Von allen Elementen bereiten die seltenen Erden der Gewinnung reiner Präparate die größten Schwierigkeiten. Wenn man von Zirkon, Thorium und Cer absieht, so gibt es bei dem heutigen Stande der Wissenschaft kein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal, worauf man vorteilhaft eine Trennungsmethode gründen könnte. Nur allein die verschiedene Löslichkeit einiger Salze und die Basizität der Erden erlauben es, beim Fraktionieren Endprodukte zu erhalten, deren Menge aber in keinem Verhältnis zum Ausgangsmaterial steht. Bei Anwendung einer Trennungsmethode erhält man im allgemeinen als Endglieder Gemische, die einfacher sind als das Ausgangsprodukt, so daß Kombinationen mit anderen Methoden getroffen werden müssen. Allerdings kann dieses nur bei Vernachlässigung von Zwischengliedern (Zwischenfraktionen) geschehen, und es ist eine alte Erfahrung, die Menge der Materialien hierbei derart reduziert zu sehen, daß ein weiteres Fraktionieren mit denselben unmöglich ist. Es ist auch eine häufige Beobachtung, daß die Leich-

5) C. Richard Böhm, „Das Vorkommen der seltenen Erden,“ Die Chemische Industrie 1906, XXIX. Nr. 13—14.

tigkeit, mit der sich ein Erdgemisch zerlegen läßt, mit der Anzahl der Operationen abnimmt.

Am einfachsten und schnellsten gestaltet sich die Darstellung der Cererde, die nur in ganz reinem Zustande für Gasglühkörperzwecke Verwendung findet und etwa 50% der bedeutenden Abfallprodukte der Thoriumfabrikation bildet (bekanntlich enthält der Glühkörper bei 99% Thorerde nur 1% Cererde).

Die Zirkonerde wurde früher ausschließlich aus dem Mineral Zirkon, das ein Silicat vorstellt, gewonnen und nur verhältnismäßig sehr wenig in der Technik verwendet. Heute gewinnt man diese Erde aus einem etwa 90%igen, ziemlich reinen brasiliensischen Mineral und kann sie daher leichter in ganz reinem Zustande herstellen. Die Nernstlampe, die jetzt wieder durch die modernen Metallfadenlampen so gut wie vollständig verdrängt worden ist, verlangte leider nur vorübergehend etwas größere Mengen aus Gadolinit gewonnene Yttererde und aus dem natürlichen Silicat Zirkon hergestellte Zirkonerde. Die vorzüglichen Eigenschaften der letzteren eröffnen ihr aber sicherlich noch eine große Zukunft. Gerade die Bestrebungen der Neuzeit gehen dahin, die Zirkonerde in die Keramik, in die Emailleindustrie, in die Röntgentherapie und in die Bogenlichtindustrie einzuführen. Aber es ist ausgeschlossen, daß die Zirkonerde die Thorerde des Gasglühkörpers ersetzen kann, wenn gleich der Gasglühlichtfabrikant schon seit längerer Zeit seinem Leuchtfluid an Stelle von Beryllerde Zirkonerde als Härtemittel zusetzt. Denn von allen bisher untersuchten Körpern bietet nur das Thornitrat zusammenhängende und widerstandsfähige Glühkörper. Der Grund liegt darin, daß Thornitrat beim Erhitzen, ehe es sich zersetzt, schmilzt und dann viel gasförmige Produkte liefert, die das schmelzende Salz schaumig auftreiben. Beim Abbrennen eines jeden Glühstrumpfes in der Fabrik spielt sich dieser Prozeß ab, und jedes Baumwollfädchen verwandelt sich hierbei in eine kleine Pharaoschlange, ein früher so sehr beliebtes Spielzeug, das aber infolge seiner giftigen Eigenschaften behördlich verboten wurde.

Die Patrone, aus der die Pharaoschlange beim Anzünden hervorgeht, besteht aus dem unlöslichen Pulver von Rhodanquecksilber. Durch Erhitzen bilden sich gasförmige Zersetzungprodukte: Stickstoff, das giftige Cyan und Schwefelkohlenstoff. Die beiden letzteren sind brennbar, so daß die Patrone nach dem Anzünden infolge dieser kleinen Gasentstaltung ruhig weiter brennt. Da das Rhodanquecksilber, ehe es sich zersetzt, schon bei niedriger Temperatur schmilzt, so wird es, ebenso wie das Thornitrat, zuvörderst verflüssigt und bei Beginn der Zersetzung durch die gasförmigen Produkte schaumig aufgetrieben. Erst in dem entstandenen Schaum wird die Zersetzung beendet. Die zurückbleibende feste Asche behält dagegen dessen Gestalt und nimmt ein Volumen ein, welches ein Vielfaches des Salzes bildet. Während die Asche der Pharaoschlange Schwefelquecksilber darstellt, besteht die Asche des Thoroxyd oder Thorerde.

Der analoge Chemismus liegt der Bildung des Kokses zugrunde<sup>6)</sup>. Bekanntlich liefern nicht alle

6) S. Prometheus, Nr. 635.

Steinkohlen Koks, sondern nur bestimmte Sorten, die als Grus in die Koksöfen wandern und nach Beendigung des Verkohlungsprozesses zusammenhängende, allerdings nach dem Erkalten in Stücke zerspringende, lavaartige Massen darstellen. Die Koks-kohle bildet ebenso wie Thornitrat und Rhodan-quecksilber beim Erhitzen einen Brei, der durch die gasförmigen Zersetzungprodukte schaumig aufgetrieben wird.

Das Blähungsvermögen des Thornitrates kann noch durch eine ganz geringe Menge von Schwefelsäure (etwa 2%), die man beim Eindampfen der Thorlösung dieser zusetzt, ganz wesentlich erhöht werden. Es ist aber interessant, daß nur für den Ramie- und Baumwollglühkörper diese Eigenschaft in Betracht kommt und der Fabrikant daher als Kriterium eines guten Thornitrates die voluminöse und feinkörnige Asche betrachtet. Für den Kunstseideglühkörper ist das Aufblähen des Thornitrates unerwünscht. Denn ein gewöhnlich imprägnierter Kunstseidestrumpf zerfällt nach dem Abbrennen, Formen und Härtzen zu Pulver. Seine Asche ist also im Gegensatz zu derjenigen des Baumwoll- und Ramieglühkörpers lange nicht kohärent genug, weshalb man bisher bemüht sein mußte, den Salmetersäurerest des Thornitrates durch sog. Fixieren mit Ammoniak oder anderen alkalischen Lösungen oder mit Wasserstoffsuperoxyd aus den imprägnierten Kunstseidegeweben zu entfernen. Hierüber werde ich demnächst in einer umfangreichen Arbeit berichten und es mir zur Aufgabe machen, den augenblicklichen Stand der Kunstseideglühkörper-industrie unter Berücksichtigung der Patentliteratur erschöpfend zu behandeln.

Auf die Fabrikation des Thornitrates brauche ich hier nicht näher einzugehen, da ich bereits 1906

in der Zeitschrift „Die Chemische Industrie“ (XXIX, Nr. 17—18), sowie in meinem letzten Vortrage<sup>7)</sup> über pyrophore Metalle genügend darüber berichtet habe.

[A. 79.]

## Plastisches Calciumfluorid.

Von Dr. ROBERT COHN, Berlin.

(Eingeg. d. 2./6. 1911.)

Im Anschluß an die Abhandlung des Herrn Dr. Albert Atterberg, Kalmar, über die Plastizität von Bariumsulfat<sup>1)</sup> sei darauf hingewiesen, daß auch Calciumfluorid einen plastischen Stoff darstellt. Fällt man Calciumfluorid derart, daß man zu einer stark verd. wässerigen Flußsäurelösung in Wasser aufgeschlämmten Ätzkalk oder kohlensauren Kalk hinzugibt, so bildet das sich abscheidende Calciumfluorid eine weiche zerfließliche Masse. Saugt man dieselbe ab und pulvert sie, nachdem sie durch Liegen an der Luft oder auch durch schwaches Erwärmen getrocknet ist, so läßt sich dieses Calciumfluoridpulver bei einem Zusatz von ca. 20—25% Wasser zu Draht ausrollen, während es bei einem höheren Wassergehalt von ca 30% zerfließt. Der Grund für diese Plastizität des Calciumfluorids dürfte ebenfalls wie beim Bariumsulfat auf der vollkommenen Spaltbarkeit des Calciumfluorids beruhen.

[A. 104.]

7) Licht und Wasser 1911, XVI, Nr. 5 u. 6, vom 4. und 11./2., S. 93—94 und S. 117—118; Z. f. Beleucht. 1911, XVII, Heft 6 vom 28./2., S. 77—79.

1) Diese Z. 24, 928 (1911).

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Jahresberichte der Industrie und des Handels.

**Vereinigte Staaten von Amerika.** Über die Zinkindustrie im Südwesten der Vereinigten Staaten von Amerika i. J. 1910 entnehmen wir einem Berichte des Kaiserl. Konsuls in St. Louis folgende Angaben. Die Einfuhr von Zinkerz in die Vereinigten Staaten ist i. J. 1910 gegen das Vorjahr um mehr als ein Viertel zurückgegangen, in erster Linie infolge des neuen Zolltarifes von 1909, der Erze mit einem Gehalte von mehr als 25% von der Einfuhr so gut wie ausschließt. Die Gesamt erzeugung von Spelter (Rohzink, Spauter) betrug 1910 — geschätzt — (und 1909) aus einheimischen Erzen 250 052 (230 225) und aus eingeführten Erzen 17 371 (25 535), zusammen 267 423 (255 760) short tons (zu 2000 engl. Pf.). Der erzeugte Spelter stellte das Arbeitsergebnis von 61 700 Normalretorten oder rund 70% der Leistungsfähigkeit aller in der Union vorhandenen Zinkhütten dar. Auch i. J. 1910 sind Missouri im Zinkerzterrage der Zink- und Bleigruben und Kansas in der Verhüttung von Zink die führenden Staaten geblieben.

—l. [K. 463.]

**Canada.** Nach einem vorläufigen Berichte der Regierungsabteilung für Bergwesen gestaltete sich i. J. 1910 die E r z e u g u n g v o n M i n e r a l i e n nach Menge (und Werten in Doll.) folgendermaßen: Kupfer 56 598 074 Pf. (7 209 463), Gold für 10 224 910 Doll., Roheisen 104 906 t (1 651 321), Blei 32 987 508 Pf. (1 237 032), Nickel 37 271 033 Pf. (11 181 310), Silber 31 983 328 Unzen (2476 558), Kohlen 12 796 512 t (29 811 750), Gips 531 313 t (939 838), Naturgas für 1 312 614 Doll., Petroleum 315 895 Faß (388 550), Salz 84 029 t (409 624), Zement 4 753 975 Faß (6 414 315), Tonwaren für 7 600 000 Doll., Kalk 5 721 285 Bushel (1 131 407), Steine für 3 499 772 Doll. Die Wertsumme der metallischen Mineralien belief sich auf 49 169 826 Doll., die der nichtmetallischen auf 55 871 132 Doll., die aller Mineralien auf 105 040 958 Doll. (Nach Daily Consular and Trade Reports.) —l. [K. 462.]

**Hawaii.** Der Wert des Außenhandels des amerikanischen Territoriums Hawaii mit Waren (außer Münzen) betrug im Fiskaljahr 1909/10 (mit 30./6. 1910 endend) 71 624 659 Doll., und zwar Einfuhr 25 138 247 (gegenüber dem Vorjahr +3 713 267), Ausfuhr 46 486 412 (+5 964 908) Doll. Von der Ausfuhr gingen nur für 302 763 Doll. nach