

465. G. Paul Drossbach: Zur Chemie der Monacit-bestandtheile.

(Eingegangen am 26. October.)

Bekanntlich bilden die Hauptbestandtheile des Monacites ein Nebenproduct der Thoriumnitratfabrication. Dieselben dienen zur Herstellung leichtflüssiger, gegen Temperaturschwankungen widerstandsfähiger Glasarten, das Didym zur Entfärbung des Glases.

Die Monacite des Handels stellen drei Varietäten dar (ohne Rücksicht auf Norwegen): 1. Brasilmonacit, feine bernsteingelbe abgeschliffene Körner. 2. Carolina Monacite des Cleveland County, wohl ausgebildete scharfkantige gelbe Krystalle, gemengt mit den integrirenden Bestandtheilen des dortigen Laterites, dem der Monacit entstammt¹⁾. 3. Monacit der nordöstlichen Ausläufer der blauen Berge, dunkelbraune, hanfkorn- bis erbsengrosse ausgebildete Krystalle. Letzterer Monacit bildete das Ausgangsproduct der nachstehenden Arbeit. Zur Verwendung gelangten je 3—4000 kg des feinstgemahlenen, sorgfältig aufbereiteten Minerale. Die mittlere Zusammensetzung des Monacites war folgende: $\text{Ce}_2\text{O}_3 = 21.4$ pCt.; $\text{La}_2\text{O}_3 = 14$ pCt.; $\text{Dy}_2\text{O}_3 = 28.8$ pCt.; Oxyde der Erbiumgruppe = 1.5 pCt.; Thoriumoxyd $\text{Tb}_2\text{O}_3 = 8.0$ pCt.; fremde Oxyde der Cergruppe ca. $\frac{1}{2}$ pCt.; Rest: Phosphorsäure, Kieselsäure und mechanische Verunreinigungen des Monacites. Das Volumgewicht des Minerale war constant 5.13. Ueber die sehr interessanten geologischen Details des Monacitvorkommens werde ich an anderem Orte berichten.

Trennungsmethoden: Der feinstgemahlene Monacit wurde mit Schwefelsäure in bekannter Weise aufgeschlossen, und die durch Auslaugen mit kaltem Wasser erhaltene Sulfatlauge nach Ausfractiiren des schwach basischen Thoriums sofort mit einem grossen Ueberschusse concentrirter Schwefelsäure versetzt. Unter Erwärmung scheiden sich die in verdünnter Schwefelsäure sehr schwer löslichen Sulfate des Cers, Didyms und Lanthans aus, während die Sulfate der engeren Erbiumgruppe in Lösung bleiben. Durch theilweises Neutralisiren mit Soda bildet sich eine gesättigte Lösung von Glaubersalz. In dieser sind die Sulfate der Cerelemente völlig unlöslich und scheiden sich in Form von Doppelsalzen aus. Diese Reaction ist beim Arbeiten im grossen Maassstabe von Wichtigkeit, da es hierdurch gelingt, auf billigem Wege die Monacitoxyde in zwei Gruppen zu spalten.

Die schwefelsaure Lösung der Erbinelemente wird nun vortheilhaft behufs Trennung von Eisen und Phosphorsäure mit Oxalsäure gefällt. Die Verarbeitung des Oxalat-Niederschlag wird weiter unten beschrieben.

¹⁾ Chromeisenstein, Titanit, Granat und Zircon.

Trennung des Cers von Lanthan und Didym. Das Verfahren beruht auf der Thatsache, dass Cersesquioxid als Hydrat oder in stets neutral gehaltener Lösung durch Permanganate nach folgender Gleichung oxydiert wird: $3 \text{Ce}_2\text{O}_3 + 2 \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 6 \text{CeO}_3 + 2 \text{KOH} + 2 \text{MnO}_2$. Wenigstens entsprechen die mit reinen Cerverbindungen vorgenommenen Versuche am besten dieser Gleichung. Bei Gegenwart grosser Mengen freien fixen Alkalies und Abwesenheit von Ammoniumsalzen kann sich jedoch auch mangansaures Alkali bilden. (Die Oxydation des Cers in seinen Lösungen mittels Wasserstoffsuperoxyd wollte nicht gelingen, vielmehr werden die rothen Cerdioxyd-Lösungen durch Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffentwicklung entfärbt. Die so entfärbten Lösungen färben sich mit Weingeist merkwürdigerweise blutrot). Praktisch gestaltet sich das Verfahren so, dass in einem aliquoten Theile der Lösung mittels Ammoniak das Oxydgemenge gefällt, und mit Chamäleonlösung das Cer titrirt wird. Man setzt dann zur Hauptmasse einen kleinen Ueberschuss von Permanganat und die berechnete Menge Alkali, das Cer fällt hierbei quantitativ nieder, mit ihm jedoch eine Didym-Componente.

Durch wenig verdünnte Salpetersäure lässt sich die Hauptmenge des Didyms, durch stärkere Säure hierauf das Cer unter Zurücklassung von Mangandioxyd ausziehen. Die Cerdioxydlösung wird nach Auer mit Ammonnitrat versetzt, und das leicht krystallisirbare Doppelsalz durch Eindampfen gewonnen.

Trennung des Lanthans von Didym: Die früher vorgeschlagene Fractionirung mittels Ammoniak hatte nicht zum Ziele geführt, weil sowohl Lanthan als Didymoxyd Ammoniak aus dessen Salzen austreiben. An Stelle dieser Methode trat das Auer'sche Oxydverfahren. Gleich gute Resultate erhält man einfacher durch Fractionirung der Nitratlösungen mittels Natronlauge. Man setzt zur gemeinschaftlichen Lösung so lange Natronlauge, bis die überstehende Lanthanlösung frei von jedem Absorptionsspectrum ist, die Lösung enthält dann die Hauptmenge des Lanthans didymfrei; der Hydratniederschlag seinerseits giebt beim Digeriren mit roher Didymlauge alles Lanthan allmählich an diese ab, die lanthanhaltige Didymlauge wird einer späteren Partie zugesetzt.

Spaltung des Didyms: Die von Auer und Schottländer geübten Verfahren habe ich nicht versucht, ich beziehe mich lediglich auf jene Didymfraction, welche mit dem Cer niederfällt.

Das ursprüngliche Monacit-Didym zeigt eine grosse Anzahl von Absorptionsbändern, von denen eines zwischen A und B, ein schmaler Streifen zwischen B und C, ein ebensolcher links von D, ein breites Band rechts von D, ein schmaler Streifen links von E, ein Streifen

auf E, links von b, drei zarte Streifen und ein breites Band zwischen F und G-Sonne charakteristisch sind.

Der gleichzeitig mit dem Cer gefällte Didym-Bestandtheil zeigt nur den schmalen Streifen links von D, sowie zwei starke scharfe Bänder rechts von D-Sonne. Ausführliches bleibt einer späteren Arbeit vorbehalten.

Trennung der Erbimelemente: Der oben erwähnte didymfreie Oxalatniederschlag wird durch Behandeln mit Kalilauge (nicht Natronlauge) in Hydrat verwandelt, dieses in Salpetersäure gelöst und die salpetersaure Lösung mit Magnesia gefällt, die filtrirte Lösung enthält alles Yttrium, wenn die Fällung zweimal wiederholt wird, der Niederschlag alles Ytterbium, Erbium und wahrscheinlich ein neues Oxyd. Fractionirt man dieses Oxydgemenge entweder nach der ursprünglichen Auer'schen Methode oder nach dem bei Lanthan erwähnten basischen Nitratverfahren, so lässt sich fast alles Ytterbium in den ersten Fractionen ansammeln, weil Ytterbium nach Auer von Welsbach bei diesem Verfahren vor dem Erbium gefällt wird. Alle diese ersten Fractionen, soweit sie keine Spur einer Absorption zeigen, werden vereinigt. Dass es sich hier um Ytterbium handelt, kann vorläufig nur aus dem Atomgewichte geschlossen werden. Die Angaben der Literatur über Ytterbium gestatten es leider nicht, jetzt schon das Urtheil abzuschliessen. Da das periodische System jedoch zwei Oxyde voraussetzt, deren Atomgewichte dem des Ytterbiums nahe liegen, ist es in Anbetracht des Mangels scharfer Reaktionen sehr wohl möglich, dass hier ein neues Oxyd vorliegt.

Die schön gelbroth gefärbte erbinhaltige Lösung wird nun so lange mit Natronlauge (stark verdünnt und ganz allmäthlich) gefällt, bis die überstehende Lösung keine Spur eines Absorptionsspectrums mehr zeigt. Das gut ausgewaschene Erbiumhydrat wird nun in Schwefelsäure gelöst, und durch langsames Verdampfen das reine Sulfat in Form prachtvoll rosenrother Krystallkrusten gewonnen. Die Mutterlauge enthält wesentliche Mengen des unten beschriebenen farblosen Oxydes.

Die vom Erbium befreite Lösung wird zweckmässig wieder mit Oxalsäure gefällt, um die jetzt angehäuften oder den Reagentien entstammenden Verunreinigungen zu entfernen. Durch Glühen oder Behandeln mit Kalilauge lassen sich die Oxalate in Oxyd resp. Hydrat überführen. (Es empfiehlt sich, obige erbiumarme Sulfat-Mutterlauge fractionirt zu fällen und das erbiumfreie Filtrat ebenfalls mit Oxalsäure zu fällen). Das so erhaltene Hydrat wird wieder in Nitrat verwandelt, dessen concentrirte Lösung häufig noch Spuren eines Erbinspectrums zeigt, man scheidet dieses in genannter Weise ab. War früher die Abscheidung des Didyms nicht sorgfältig erfolgt, so zeigen

sich jetzt auch einige Didymlinien. Didym ist jedoch so stark basisch, dass es sich bei den folgenden Operationen stets in den letzten Partien hält. Die so erhaltene erbinfreie Nitratlösung wurde in zwei Partien A einer sechsmaligen Fraction mit Natronlauge, B einer fünfmaligen fractionirten Krystallisation der Sulfate durch Versetzen mit Schwefelsäure und Eindampfen unterworfen.

Das mittlere Atomgewicht der völlig erbiumfreien Elemente berechnete sich aus den Sulfaten zu 114, wenn das Oxyd R_2O_3 angenommen wird. Bei der fractionirten Fällung der Nitrate wies die erste Fraction noch Erbium auf und zeigte das Atomgewicht 157; die zweite, dritte, vierte und fünfte Fraction zeigten die Atomgewichte 100.5; 98.5; 98.5; 100.5; die sechste Fraction 109.7. Letztere war didym- und lanthanhaltig, wie die weitere Behandlung ergab. Ein gleiches Resultat ergaben die beiden mittleren Sulfatfractionen, während die Endglieder höhere Atomgewichte zeigten (Er, Di).

Die vier Mittelfractionen zeigten übereinstimmend neben den Reactionen der Gruppe folgendes Verhalten: Das Sulfat ist in Wasser relativ leicht löslich und nur concentrirte Lösungen geben beim Erhitzen Krystallkrusten. Die Lösungen geben kein Absorptionsspectrum. Das Oxalat ist in Lösungen von Alkalioxalaten löslich. Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak fällt einen weissen Niederschlag (Superoxyd?). Das Carbonat sowie das Hydrat ist in überschüssigem Alkalicarbonat leicht löslich.

Nur die Ammoncarbonatlösung lässt allmählich Carbonat fallen, nicht aber auf Zusatz von Ammoniak. Auch das Oxalat ist in Carbonaten löslich. Von Thorium unterscheidet es sich übrigens durch seine starke Basicität und durch die Löslichkeit der Alkalimetall-Doppelsulfate.

Da im periodischen Systeme ein Element von den genannten Eigenschaften und einem Atomgewichte nahe 100 nicht einzureihen ist, bleibt es weiteren Untersuchungen vorbehalten, zu entscheiden, ob dem genannten Monacitbestandtheile eine andere Werthigkeit zukommt als angenommen, resp. ob es sich um eine einheitliche Substanz handelt. Die bezüglichen Arbeiten bitte ich mir zu überlassen.

Deuben, am 23. October 1896.