Der Ersatz des Chlors durch Brom und Jod bei der Trennung des Cers von den anderen Ceriterden.

Von

PHILIP E. BROWNING und EDWIN I. ROBERTS.¹

Eines der am besten bekannten Verfahren zur Trennung des Cers von Lanthan und Didym ist das von MOSANDER,² welches darin besteht, daß man in eine Suspension der Erdhydroxyde in Ätzalkalihydroxydlösung Chlor einleitet, bis die Lösung gesättigt ist und die Flüssigkeit nicht mehr auf Lackmus alkalisch reagiert. Unter diesen Bedingungen bleibt fast alles Cer als Cerihydroxyd ungelöst, während die anderen Ceriterden leicht in Lösung gehen. Bei der Behandlung von gemischtem Material hält der Rückstand von Cerihydroxyd meist einige Ceriterden zurück, so daß die Behandlung mit Chlor wiederholt werden muß. Dies Verfahren bietet zwei Nachteile, nämlich die Bereitung und Anwendung von Chlorgas und die Lösungswirkung der bei der Reaktion gebildeten Chlorsäure auf das Cerihydroxyd: $2\text{Ce}(\text{OH})_3 + \text{Cl}_2 = 2\text{CeO}_2 + 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Die zu beschreibende Untersuchung wurde unternommen, um den Einfluß des Ersatzes von Chlor durch Brom und Jod festzustellen. Ein vorläufiger Versuch wurde ausgeführt, indem man einen Niederschlag von ausgewaschenen Hydroxyden der Ceriterden in Wasser suspendierte, etwas Brom zusetzte und die Reaktion unter gelegentlichem Umrühren vor sich gehen ließ. Der Niederschlag nahm die Farbe von Cerihydroxyd an und beim Filtrieren fand man, daß das Filtrat beträchtliche Mengen Ceriterden, jedoch ohne Cer enthielt.

Bei den folgenden Versuchen wurden Lösungen mit einem bekannten Gehalt an gemischten Oxyden, die aus etwa 50 % Cer und 50 % der anderen Ceriterden bestanden, mit einem geringen Überschuß von Natrium- oder Kaliumhydroxyd behandelt. Die Suspension der

¹ Aus dem Amer. Journ. Sci. (Sill.) ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² *J. prakt. Chem.* 30, 267.

Hydroxyde in der alkalischen Flüssigkeit wurde mit flüssigem Brom oder Bromwasser in deutlichem Überschufs behandelt und das Gemisch auf ein Dampfbad gesetzt, bis der gröfsere Teil des freien Broms ausgetrieben war. Der Rückstand wurde dann abfiltriert, gewaschen und wie vorher behandelt. Dies Verfahren wiederholte man zweimal, wobei man fand, dafs das Filtrat die in der Tabelle angegebenen Mengen von Ceriterden frei von Cer enthielt. Der Rückstand von der letzten Behandlung zeigte nach dem Auflösen in Säuren nur schwach die Didymbanden. Bei Versuch 6 war die Andeutung für die Gegenwart von Didym nur sehr gering. Bei einem weiteren Versuch wurden wie bei 5, 6 und 10 g des Materiales noch einer vierten und fünften Behandlung mit Brom unterworfen, wobei die vierte Behandlung nur einen kleinen Bruchteil eines Grammes an Oxyden gab, während die fünfte nur wenige Milligramme lieferte. In beiden Fällen waren diese Oxyde frei von Cer. Die Oxyde aus den ersten Filtraten waren viel heller in der Farbe als die aus den letzten, woraus hervorgeht, dafs das Lanthan durch das Brom leichter aufgelöst wird, als das Didym. Die Ergebnisse folgen in der Tabelle.

Tabelle.

	Gemischte Oxyde angew. g	Gefundene Oxyde			Gef. Gesamt- menge der Oxyde, g
		im 1. Filtrat g	im 2. Filtrat g	im 3. Filtrat g	
1	1.0000	0.3310	0.0720	0.0190	0.4420
2	1.0000	0.2900	0.1010	0.0420	0.4330
3	1.0000	0.2250	0.1290	0.0640	0.4180
4	1.0000	0.2750	0.0860	0.0740	0.4350
5	10.0000	3.1360	1.0050	0.5930	4.7340
6	10.0000	3.4590	0.5240	0.8560	4.8390

Hieraus ergibt sich, dafs durch Ersatz des Chlors durch Brom beim MOSANDERSchen Verfahren 50 % der anderen Ceriterden in einer Operation vom Cerihydroxyd getrennt werden können, und dafs nach drei Wiederholungen praktisch alle anderen Erden entfernt sind, ohne dafs das Cerihydroxyd angegriffen ist.

Die Vorteile der Methode bestehen in der leichten Anwendbarkeit des Broms und in dem Fehlen der Neigung der Bromwasserstoffsäure zum Auflösen von Cerihydroxyd.

Ein Versuch wurde mit Jod an Stelle von Brom ausgeführt:

die gefällten und suspendierten Hydroxyde von 2 g der gemischten Oxyde wurden mit 1 g festem Jod behandelt. Nach 2stündigem Stehen auf dem Dampfbad entfernte man das überschüssige Jod durch Kochen und filtrierte das verbleibende Hydroxyd ab. Das Filtrat gab 0.0980 g cerfreie Oxyde von schwach brauner Farbe. Dies zeigt, daß die Einwirkung von Jod im allgemeinen die gleiche ist wie die von Chlor und Brom, daß sie aber zu unvollständig verläuft, um praktisch anwendbar zu sein.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. August 1909.

Druckfehlerberichtigung.

Im Autorenregister Band 63, Seite 354 ist die Aufführung der Abhandlung von W. HERZ und A. BULLA, Gleichgewichtsreaktionen mit Wismuthydroxyd 63, 282 vergessen worden.

Ferner ist auf S. 353 hinter ANDREWS einzufügen: ANDREWS und FARR, Die volumetrische Bestimmung kleiner Arsenmengen 62, 123.

Im Sachregister Band 63, Seite 359 bei „Wismuthydroxyd, Verhalten gegen Alkalien“ lies statt 61, 387 richtig 63, 282.