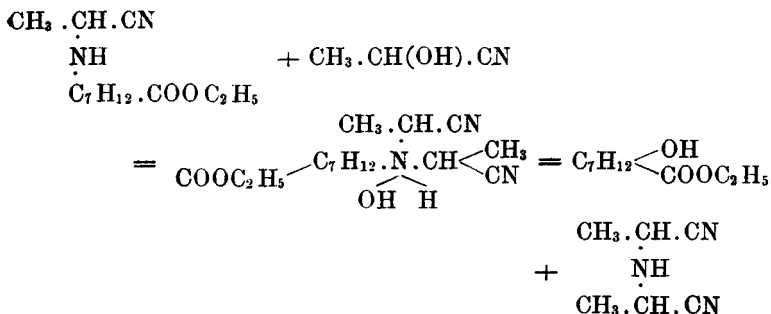
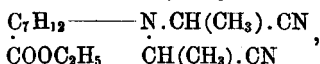


Propioiminocycloheptancarbonsäure bildet mit dem Nitril der Oxypropionsäure eine Verbindung vom Ammoniumtypus; die letztere ist aber unbeständig und zerfällt alsbald in das Iminodipropionitril und den Ester der Oxysuberansäure:



Man kann auch als Erklärung der letzteren Reaktion annehmen, daß Iminodipropionsäure ein Produkt der Hydrolyse eines Nitrilonitrils,



sei; hätte aber die Bildung dieses Nitrilonitrils bei der beschriebenen Reaktion stattgefunden, so wäre das Nitrilonitril in die ätherische Lösung übergegangen; dieses aber ist nicht geschehen, und deshalb muß man die erste Erklärung als wahrscheinlichste annehmen.

Moskau, November 1908.

### 680. M. Dittrich: Über die Bestimmung des Cers und anderer seltenen Erden in Gesteinen.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 7. Dezember 1908.)

Die Veröffentlichung des Deutschen Reichs-Patentes Nr. 202523 (R. J. Meyer, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Scandium bzw. Scandiumverbindungen aus Mineralien), sowie die Arbeit von Hauser<sup>1)</sup> veranlaßt mich, einige Beobachtungen schon jetzt mitzuteilen, welche ich bei dem Versuch gemacht hatte, geringe Mengen seltener Erden neben großen Mengen Eisen, Tonerde usw., wie sie z. B. in Gesteinen vorkommen, zu bestimmen, besonders da meine Resultate sich mit denen genannter Forscher decken.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. analyt. Chem. **47**, 677 [1908].

Ehe ich die Versuche mit Gesteinen selbst ausführte, suchte ich aus Mischungen von Cer — als Vertreter der seltenen Erden — und Eisensalzen die Bedingungen zu ermitteln, unter denen eine quantitative Trennung beider und eine genaue Bestimmung des ersteren möglich ist.

Versetzt man eine Cerosalzlösung mit Oxalsäure oder Ammoniumoxalat, so fällt natürlich Cerooxalat quantitativ aus. Fügt man der Cersalzlösung Ferrosalzlösung hinzu, so entstand ebenfalls ein Niederschlag, welcher jedoch, wenn Eisen in erheblicher Menge anwesend war, gelblich gefärbt war und reichlich Eisen enthielt. Wurden aber der Cerosalzlösung einige ccm einer neutralen Ferrisalzlösung zugesetzt, so entstand auf Zusatz der gleichen Mengen von Oxalsäure bzw. Ammoniumoxalat keine Fällung; fügte man mehr Oxalat hinzu, so änderte sich, wie zu erwarten, die rote Farbe der Ferrisalzlösung in die grüne des komplexen Ferrioxalates, und bei weiterem Oxalatzusatz entstand jetzt allmählich ein rein weißer Niederschlag von Cerooxalat.

Umgekehrt tritt eine Wiederauflösung des aus reiner Cersalzlösung erhaltenen Oxalat-Niederschlags ein, wenn man Eisensalzlösung hinzufügt, ebenso wie auch Hauser (l. c.) eine Lösung des Cerooxalates durch Zusatz von Urannitratlösung beobachtete; gibt man dann wieder sehr viel Oxalatlösung zu, so verschwindet der Cerniederschlag wieder. Offenbar entziehen die stärkeren Ferri-Ionen dem Cerooxalat-Niederschlag die Oxalatreste, um damit komplexe Ferrioxalat-Ionen zu bilden; er muß daher wieder als Ion in Lösung gehen. Eine Fällung kann erst wieder eintreten, wenn soviel Oxalat-Ionen zugesetzt werden, daß alles Eisen in die komplexe Form übergeführt ist. Auch andere Oxalat-Niederschläge, wie Lanthanoxalat, Didymoxalat, Thoroxalat, ja sogar Calciumoxalat zeigen dasselbe Verhalten, sie werden durch Eisen aber in ihrer Fällbarkeit gehindert, bzw. gehen bei Eisensalzzusatz in Lösung<sup>1)</sup>.

Zur quantitativen Abscheidung des Cers muß ein ganz außerordentlich großer Überschuß, wie er sonst bei analytischen Arbeiten im allgemeinen nicht üblich ist, angewendet werden, für 0.2 g Cerosulfat und 15 ccm konzentrierter Ferrisalzlösung etwa 200 ccm einer gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat. Dabei erwies es sich, wie auch Hauser beobachtete, vorteilhafter, Ammoniumoxalat, als Oxalsäure selbst zu verwenden, weil durch ersteres keine unnötige Erhöhung der H<sup>+</sup>-Ionen-Konzentration erfolgt.

Der Niederschlag ist vollkommen weiß und eisenfrei. Zu quantitativen Bestimmungen ist es vorteilhafter, in der Hitze zu fällen, damit der Niederschlag dichter wird. Das Filtrieren erfolgt nach längerem Stehen; zum Auswaschen muß man anfänglich, um ein trübes

<sup>1)</sup> Auch Aluminium- und Chromverbindungen lösen Oxalatniederschläge wieder auf und verhindern ihre Fällbarkeit.

Durchlaufen zu vermeiden, eine verdünnte Ammoniumoxalatlösung verwenden.

Zur Bestimmung des Cers, bzw. der übrigen seltenen Erden in Gesteinen benutzt man zweckmäßig den aus einer größeren Menge Gestein nach Verjagung der Kieselsäure durch Fluß- und Schwefelsäure erhaltenen Rückstand, welcher mit wenig Salz- oder Salpetersäure gelöst ist. Durch den Oxalat-Zusatz fällt aber gleichzeitig auch der gesamte Kalk mit aus; ein Trennung erfolgt nach Veraschen des Gesamtniederschlags und Glühen durch zweimalige Fällung des in Säure gelösten Rückstandes durch Ammoniak.

#### Analysen.

Verwendet wurde eine Cerosulfatlösung, von welcher zwei Analysen zufolge aus je 25 ccm nach dem Fällern mit Ammoniumoxalat und starkem Glühen, 0.0934 bzw. 0.0939 g  $\text{CeO}_2$  erhalten wurden. Vermischte man 25 ccm dieser Lösung mit 15 ccm einer konzentrierten Ferriammoniumsulfat-Lösung, so wurden erhalten 0.0945 und 0.0942 g  $\text{CeO}_2$ . Fügt man zu dieser Mischung noch etwa 0.3 g  $\text{CaCl}_2$ , so wurden, wenn die Trennung in der oben beschriebenen Weise geschah, erhalten 0.0941 g  $\text{CeO}_2$ , ein Beweis, daß die Fällung des Cers und mithin auch der übrigen seltenen Erden, auch bei Gegenwart von viel Eisen und Kalk, wie dies in Gesteinen der Fall ist, quantitativ durchführbar ist.

Heidelberg, Labor. d. Verf.

### 681. T. Slater Price und Douglas Frank Twiss: Über die Einwirkung von Alkalien auf Natrium-alkylthiosulfate.

(Eingegangen am 26. November 1908.)

Schon seit einiger Zeit haben die Verfasser sich mit dem Verhalten der Natriumsalze verschiedener Alkylthioschwefelsäuren bei der elektrolytischen Reduktion beschäftigt<sup>1)</sup>.

Im Verlauf dieser Untersuchungen haben wir auch die Einwirkung von Alkalien auf wäßrige Lösungen der Alkylthiosulfate studiert und dabei gefunden, daß das Hauptprodukt der Reaktion das entsprechende Dialkyldisulfid ist. Zum Beispiel kann man Diäthyl-, Dibenzyl- und Di-*o*-, -*m*- und -*p*-nitrobenzylidisulfide mittels dieser Reaktion bekommen; die drei letztgenannten Verbindungen sind auf diese Weise zum ersten Mal dargestellt worden<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. **91**, 2021 [1907]; **93**, 1645 [1908].

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. **93**, 1395 u. 1401 [1908].