

Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure erhält man den Nitroveratrumsäuremethylester vom Schmp. 143—144°.

Die von uns aus Nitrovanillinmethyläther dargestellte Nitroveratrumsäure erwies sich somit identisch mit jener, welche Tiemann und Matsmoto durch Nitriren von Veratrumsäure erhalten haben.

504. W. Muthmann und L. Stützel: Eine einfache Methode zur Darstellung der Schwefel-, Chlor- und Brom-Verbindungen der Ceritmetalle.

(Eingegangen am 30. November.)

1. Sulfide.

Die Literatur über die Schwefelverbindungen der seltenen Erden ist eine recht dürftige. Zwar liegt eine Anzahl von Angaben verschiedener Forscher über diese Körper vor, doch dürfte keiner derselben sie in einigermassen reinem Zustande bis jetzt dargestellt haben. Die alten Versuche von Mosander und Berzelius¹⁾ bedürfen schon deshalb einer Revision, weil damals die Trennungsmethoden noch nicht gut ausgearbeitet waren und die Genannten bei ihren Versuchen wohl zweifellos von Erdgemischen ausgingen; ein Gleiches gilt von den Angaben von Frerichs und Smith²⁾, sowie von Lange³⁾.

Die sorgfältigsten Versuche über unsere Körper sind wohl von Didier⁴⁾ ausgeführt worden. Derselbe erhitzte Cerdioxyd resp. Lanthanoxyd im Schwefelwasserstoffstrom auf ca. 600° und erhielt auf diese Weise Producte, welche nach seiner Angabe sauerstofffrei waren. Doch geht die Umsetzung, wie wir uns überzeugt haben, nur sehr langsam vor sich; besonders das Cerdioxyd verwandelt sich nur dann einigermassen vollständig in Cersulfid, wenn es als äusserst feines Pulver verwendet wird. Ein ganz sauerstofffreies Präparat konnte der Eine von uns, der schon vor 2 Jahren sich mit der Frage beschäftigte, nach Didier's Methode überhaupt nicht erhalten.

Wir haben nun eine äusserst bequeme und einfache Methode zur Herstellung der Sulfide benutzt, welche auf Umsetzung der wasserfreien Sulfate im Schwefelwasserstoffstrom beruht. Da man, wie später näher gezeigt werden soll, die Sulfide sehr leicht und quantitativ in wasserfreie Chloride und Bromide überführen kann, so ist damit

¹⁾ Berzelius, Lehrb., 5. Aufl. 2, 793.

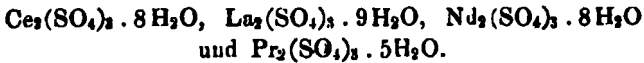
²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 82, 132.

³⁾ Ann. d. Chem. 19¹, 359.

⁴⁾ Compt. rend. 100, 1462.

auch eine bequeme Darstellungsmethode der Letzteren aus den ja sehr leicht zu erhaltenden Sulfaten gegeben.

Als Ausgangsmaterial dienten folgende Sulfate:



Die Salze wurden durch Erhitzen wasserfrei gemacht, im Porzellanschiffchen in einer Verbrennungsröhre bis zur Gewichtsconstanz schwach geglüht und dann bei beginnender Rothgluth im trocknen Schwefelwasserstoffstrom längere Zeit erhitzt. Sehr bald macht sich eine Aenderung der Farbe bemerkbar, und es resultirt beim Cer ein braunschwarzes bis schwarzes, beim Lanthan ein rein gelbes, beim Neodym ein olivengrünes und beim Praseodym ein hellchokoladenfarbenes Pulver. Bei der Herstellung grösserer Mengen der Sulfide, z. B. zur Gewinnung von 80 g wasserfreien Cerchlorids, wurde das wasserfreie Sulfat ohne Weiteres in eine möglichst weite Verbrennungsröhre gegeben und erhitzt. Die Ueberführung ist so gut wie quantitativ; die kleinen Differenzen bei nachfolgenden Zahlen erklären sich daraus, dass die wasserfreien Sulfate während des Wägens Wasser aus der Luft aufnahmen.

	Angewandte Menge Sulfat	Gefundene Sulfidmenge	Berechnete Sulfidmenge	Gefund. Menge auf pCt. berechnet
Ce_2S_3 . . .	3.6375	2.4004	2.4066	99.74
La_2S_3 . . .	0.7635	0.5010	0.5038	99.44
Nd_2S_3 . . .	3.6979	2.2824	2.2874	99.76
Pr_2S_3 . . .	1.3025	0.8630	0.8628	100.02

Mit Eiswasser längere Zeit geschüttelt und filtrirt, gaben die Sulfide im Filtrat mit Chlorbaryum keine Trübung, in Salzsäure lösten sie sich beim Kochen fast völlig klar auf.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1. Ce_2S_3 . Ber. S 25.53, Ce 74.47.
Gef. » 25.12, » 74.52.
2. La_2S_3 . Ber. S 25.78, La 74.22.
Gef. » 25.63, » 74.59.
3. Nd_2S_3 . Ber. S 25.07, Nd 74.97.
Gef. » 25.26, » 74.82.
4. Pr_2S_3 . Ber. S 25.47, Pr 74.52.
Gef. » 25.39, » 74.70.

Die Ausführung der Analysen geschah in folgender Weise:

Zur Metallbestimmung wurden die Sulfide im gewogenen Platintiegel über dem Gebläse $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden heftig geglüht und als Oxyd gewogen.

Zur Schwefelbestimmung wurden zwei Methoden benutzt:

1. Nach Deutecom wurde 1 Theil Sulfid mit 8 Theilen eines Gemischtes gleicher Theile von Kaliumchlorat, Natriumcarbonat und Natriumchlorid erst langsam in einem grossen bedeckten Porzellantiegel bis zum

Schmelzen erhitzt und dann längere Zeit mit dem Gebläse geglüht: nach dem Erkalten wurde die Schmelze wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen, auf ein Filter gebracht, der Rückstand mehrere Male mit heissem Wasser ausgewaschen und hierauf im angesäuerten Filtrate mit Baryumchlorid gefällt.

2. 1 Theil Sulfid wurde mit 10 Theilen eines Gemenges aus 2 Theilen wasserfreiem, kohlenurem Natrium und 1 Theil Salpeter vermischt, im Platintiegel allmählich zum Schmelzen erhitzt und hierauf einige Zeit geglüht; nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit Wasser erwärmt und filtrirt; der Rückstand wurde mit reinem kohlenurem Natrium ausgekocht, der unlösliche Theil mehrere Male ausgewaschen, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und zur Vertreibung der Salpetersäure eingedampft, hierauf in Wasser aufgenommen und mit Baryumchlorid gefällt.

Beide Modificationen lieferten gleich gute Resultate.

An der Luft halten sich die Sulfide bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich gut, und zwar ist die Haltbarkeit um so grösser, je stärker bei der Darstellung erhitzt worden war. Von kochendem Wasser werden sie langsam unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt, am leichtesten die Lanthanverbindung. Verdünnte Säuren lösen sehr leicht unter Schwefelwasserstoffentbindung zu den betreffenden Salzen.

Die Entzündungstemperatur an trockner Luft ist eine relativ niedrige; sie liegt bei allen vier Sulfiden unterhalb Rothgluth. Cersulfid ist sogar pyrophorisch, wenn es in genügend feiner Vertheilung vorliegt; es ist uns einige Male vorgekommen, dass beim Oeffnen des Verbrennungsrohres das schwarzbraune Product ohne Weiteres Feuer fing und unter Entwicklung von schwefeliger Säure verglimmte. Andere Präparate wieder entzündeten sich nicht von selbst und konnten an der Luft aufbewahrt werden. Aehnliches hat übrigens schon Lange an seinen Gemischen von Cersulfid und Ceroxyd beobachtet.

Das Product der Verbrennung ist bei allen Präparaten ein Gemenge von Oxyd und wasserfreiem Sulfat, welches letzteres durch Eiswasser extrahirt werden kann. Daraus folgt, dass man bei der quantitativen Oxydbestimmung stark und andauernd an der Luft glühen muss, um alle Schwefelsäure auszutreiben.

Nach Mosander soll das Cersulfid beim Kochen mit Aetzkali ein grünliches Oxysulfuret geben; wir können diese Angabe nicht bestätigen, da wir auf diesem Wege immer nur gelbliches Cerhydroxyd erhielten. Ebenso wenig haben wir das krystallisirte Cersulfid Mosander's herstellen können, welches goldgelbe Schuppen bilden soll; beim Zusammenschmelzen von Cersulfid oder von Cerdioxyd mit Schwefelkalium entstand immer das dunkelbraune, scheinbar amorphe Sulfid.

Ob Mosander unter anderen Bedingungen arbeitete, als wir, oder ob sein Ausgangsmaterial fremde Beimengungen enthielt, möchten wir nicht sicher entscheiden; wahrscheinlich war wohl Letzteres der Fall.

Die specifischen Gewichte der Sulfide wurden mit dem Pyknometer bestimmt. Die Versuche selbst wurden mit der nöthigen Vorsicht ausgeführt, doch standen uns nur kleine Mengen Substanz zur Verfügung, sodass infolge der dadurch bedingten unvermeidlichen Fehler die Zahlen als nicht absolut genau zu betrachten sind. Die Versuche wurden bei 11⁰ ausgeführt. Die specifische Gewichtsbestimmung des Tetrachlorkohlenstoffes, welcher als Flüssigkeit benutzt wurde, ergab bei obiger Temperatur die Zahl 1.60967.

Es ergaben sich folgende Werthe der specifischen Gewichte:

	Spec. Gewicht	Angew. Menge	Atomgewicht
La ₂ S ₃	4.9108	0.6361	138.2
Ce ₂ S ₃	5.020	0.7806	139.7
Pr ₂ S ₃	5.042	0.4347	140.4
Nd ₂ S ₃	5.179	0.4640	143.5

Es lag bis jetzt nur eine specifische Gewichtsbestimmung des Cersulfides von Didier vor, welcher ca. 5.1 angiebt.

Wie man sieht, nehmen die specifischen Gewichte mit der Zunahme der Molekulargewichte etwas zu, im Uebrigen sind sie einander sehr ähnlich, wie dies bei Elementen von solchen übereinstimmenden Eigenschaften zu erwarten war.

Von einer Berechnung der Molekularvolumina wurde abgesehen, da die Zahlen doch nicht genau genug waren.

2. Die Chloride.

Die oben beschriebenen, leicht zu erhaltenden Schwefelverbindungen setzen sich mit Salzsäuregas glatt unter Schwefelwasserstoffentwicklung zu den wasserfreien Chloriden um; es ist damit eine Methode gegeben, diese wichtigen Körper schnell in reinem Zustande zu gewinnen, besonders, wenn es sich nicht um zu grosse Quantitäten handelt. Wir verwandelten zu diesem Zwecke die Sulfate, wie oben beschrieben, in Sulfide, verdrängten dann in dem etwas abgekühlten Verbrennungsrohr den Schwefelwasserstoff zunächst durch Kohlendioxyd und dieses durch reinen, scharf getrockneten Chlorwasserstoff, welcher durch Eintröpfeln concentrirter Schwefelsäure in reine concentrirte Salzsäure erhalten worden war. Dann wurden die Flammen des Verbrennungsofens wieder höher gedreht und die Substanzen einige Zeit auf einer Temperatur erhalten, welche beginnende Rothgluth nicht überstieg.

Die Einwirkung beginnt sehr bald, was man an der Farbenänderung der meist dunklen Sulfide erkannt, und es hinterbleibt beim Cer und Lanthan zuletzt ein rein weisses, beim Praseodym ein grünes und beim Neodym ein prächtig rosa gefärbtes Product. Um die Luftfeuchtigkeit völlig auszuschliessen, bringt man am Ende des Verbrennungsrohres, besonders beim Erkalten, eine Chlorcalciumröhre an. Kleinere Mengen, die gewogen werden sollten, wurden im

Porzellanschiffchen, grössere direct in das Verbrennungsrohr eingeführt. Einmal haben wir nach dieser Methode 100 g wasserfreies Cerosulfat in das Chlorid verwandelt; die Operation war in 4 Stunden beendet. Bei Anwendung solch' grosser Quantitäten muss man ein ziemlich langes Verbrennungsrohr verwenden, da durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs Schwefel sich bildet, der zuletzt, eventuell unter Anwendung eines Kohlendioxydstromes, in das aus dem Ofen herausragende Ende des Rohres hinein zu destilliren ist. Vorwärmen des einzuführenden Gases beschleunigt die Operation ausserordentlich.

Nachstehende Tabelle giebt die Mengen des angewandten Sulfides und des erhaltenen Chlorides an:

	Angewandte Menge von Sulfid	Erhaltene Chloridmenge	Berechnete Menge Chlorid	Auf pCt. berechnet
Ce_2S_3	0.2575	0.3655	0.3638	100.46
La_2S_3	0.1307	0.1718	0.1716	100.12
Nd_2S_3	0.2273	0.2971	0.2967	100.13
Pr_2S_3	0.1286	0.1690	0.1686	100.23

Die nur sehr wenig zu hohen Werthe finden ihre Erklärung dadurch, dass die wasserfreien Chloride äusserst begierig Wasser aus der Luft aufnehmen.

Cer- und Lanthan-Chlorid sind, wie oben erwähnt, rein weisse, krystallinische Massen, Neodymchlorid ist rosa gefärbt, Praseodymchlorid grün. Sie nehmen beim Liegen an der Luft sehr schnell Wasser auf und lösen sich, wenn obige Temperatur bei der Darstellung nicht allzusehr überschritten wird, völlig klar und zwar unter Zischen im Wasser auf; ebenso sind alle in Alkohol löslich. Sie sind sehr schwer flüchtig und verhältnissmässig leicht schmelzbar.

Die Analyse ergab für das Cerchlorid nach folgenden Zahlen eine Zusammensetzung der Formel $CeCl_3$.

$CeCl_3$.	Ber. Cl 43.20, Ce 56.43.
	Gef. » 42.91, » 56.79.

Zur Analyse wurde das abgewogene wasserfreie Cerchlorid in Wasser gelöst, das Chlor mit Silbernitrat abgeschieden und als Chlorsilber gewogen; im Filtrat wurde das überschüssige Silber mit Salzsäure gefällt und hierauf das Cer mit Ammoniak abgeschieden, gegläht und als Dioxyd gewogen.

Wir haben selbstredend auch versucht, ob sich nicht durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die wasserfreien Sulfate direct die Chloride erhalten lassen, konnten indessen sauerstofffreie Körper so nicht darstellen. Die Sulfate zerfallen bei höherer Temperatur zu leicht in Oxyde und Schwefeltrioxyd; es waren allerdings in einem durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Sulfat bei ca. 500° erhaltenen Reactionsproduct nicht unbedeutende Mengen von Chlorid nachweisbar, doch löste sich die Masse nicht klar in Wasser auf.

Unmöglich ist es nicht, dass bei einer etwas niedriger liegenden Temperatur die Umsetzung glatt erfolgt, doch ist der Umweg über das Sulfid der grösseren Sicherheit wegen vorzuziehen.

Zum Schlusse möchten wir noch kurz die Literatur über den oben behandelten Gegenstand besprechen. Eine der unseren ähnliche Methode scheint schon Mosander¹⁾ zur Herstellung von wasserfreiem Cerchlorid verwendet zu haben, doch mit dem Unterschiede, dass er das Sulfid im Chlorstrom erhitzte. Ein von uns angestellter Versuch zeigte, dass die Reaction sehr heftig, unter Feuererscheinung und Zerstäuben der Substanz, vor sich geht; auch springen dabei leicht die Röhren.

Das gewöhnliche Verfahren besteht darin, dass man eine Lösung der Oxyde in Salzsäure mit Chlorammonium eindampft und die trockne Salzmasse dann bis zum Verjagen des Chlorammoniums glüht. Man darf bei Anwendung desselben mit dem Salmiak nicht sparen und muss das Trocknen des Salzgemisches bei möglichst niedriger Temperatur — auf dem Dampfbade — ausführen, weil sonst durch die Reaction der Chloride mit Wasserdampf Oxyde sich bilden, genau wie dieses beim Chlormagnesium der Fall ist. Diese Methode dürfte, wenn es sich um Herstellung grösserer Mengen handelt und ein kleiner Sauerstoffgehalt nicht schadet, die bequemste sein. Insbesondere die Kaliumdoppelchloride der Metalle, die zur elektrolytischen Gewinnung der Metalle sich eignen, haben wir immer in dieser Weise hergestellt. Wenn Kilogramme der Chloride gemacht werden sollen, so bedarf man bei Anwendung der Sulfidmethode besonderer Einrichtungen, welche uns nicht zur Verfügung standen.

Von sonstigen Methoden sind noch zu erwähnen die von L. Meyer²⁾, Erhitzen von Cerdioxyd im Verbrennungsrohr im Tetrachlorkohlenstoffdampf, und Didier³⁾, Erhitzen von Dioxyd in einem Gemenge von Kohlenoxyd und Chlor; in beiden Fällen verläuft die Reaction ziemlich träge. Pettersson glühte ein Gemenge der Oxyde mit Kohle im Porzellanrohr im Chlorstrom, wobei die Chloride, wenigstens theilweise, sublimiren; doch müssen wegen der Schwerflüchtigkeit sehr hohe Temperaturen verwendet werden. Durch Erhitzen der trocknen Oxalate im Salzsäurestrom konnten wir bei zwei Versuchen nur sauerstoffhaltige Körper erhalten, die sich nicht klar in Wasser lösten. Nach unseren Erfahrungen ist die oben beschriebene Methode zur Herstellung reiner Producte die bequemste und sicherste.

3. Cerbromid.

Auch zur Darstellung der Bromide kann die beschriebene Methode mit Vortheil benutzt werden, wie aus folgendem Versuch hervorgeht:

¹⁾ Berzelius, Lehrbuch, 5. Aufl. II, 790.

²⁾ Diese Berichte 20, 681.

³⁾ Compt. rend. 101, 882.

Etwa 3 g Cersulfid wurden im Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohr auf 400—600° im Bromwasserstoffstrom erhitzt; letzterer wurde nach der üblichen Methode aus Phosphor, Wasser und Brom erhalten. Schon nach 10 Minuten begann das Pulver, sich zu entfärben, und nach $\frac{3}{4}$ -ständiger Einwirkung war die Reaction vollendet; es wurde ein schneeweisses, krystallinisches, in Wasser klar lösliches Pulver erhalten, das aus der Luft begierig Feuchtigkeit anzog.

Die Analyse stimmte auf $CeBr_3$:

Ber. Br 63.16, Ce 36.84.

Gef. • 62.82, • 36.28.

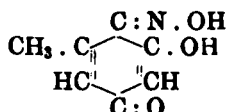
München, Herbst 1899.

505. Ferdinand Henrich: Ueber die Constitution des Mononitrosoorcins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität in Graz.]

(Eingegangen am 23. November.)

Bei Betrachtungen über die Constitution der zwei Modificationen des Mononitrosoorcins¹⁾ ging ich seinerzeit von der Formel:



aus. Dieselbe war damals der allgemein übliche Ausdruck für die Constitution dieser Verbindung²⁾. Das Mononitrosoorcins erscheint darnach als das Oxim eines Oxy-para-toluchinons³⁾. — Nunmehr hat das Studium des Monomethyläthers des Nitrosoorcins ergeben, dass das Mononitrosoorcins sich von einem Oxy-ortho-toluchinon ableitet.

Der Monomethyläther des Nitrosoorcins entsteht einerseits beim Kochen des Letzteren mit 3-procentiger methylalkoholischer Salzsäure⁴⁾, andererseits durch Einwirkung von salpetriger Säure auf den Monomethyläther des Orcins⁵⁾. Bei der zuletzt erwähnten Reaction

¹⁾ Monatshefte für Chemie etc. Wien, Bd. 18, 142 (1897).

²⁾ S. Roscoe und Schorlemmer's ausführliches Lehrbuch der Chemie, Bd. 4, Theil 2, S. 378.

³⁾ Ueber den Beweis, dass Mononitrosoorcins ein Oxim, und kein wirklicher Nitrosokörper ist, siehe Monatshefte 18, 183.

⁴⁾ Monatshefte 18, 179 (1897).

⁵⁾ *ibid.* 18, 176.