

494. Richard Jos. Meyer und E. Marckwald:
Zur Trennung der Ceriterden aus Monazitsand.

(Eingegangen am 24. October.)

Die Methoden für die Trennung der Ceriterden haben, seitdem im Monazitsande eine neue Quelle von ungeahnter Ergiebigkeit für die Gewinnung des Ausgangsmateriales erschlossen wurde, eine bemerkenswerthe Vervollkommnung erfahren, sodass heute die völlige Reindarstellung von Cer, Didym und Lanthan keine aussergewöhnlichen Schwierigkeiten mehr bietet. Immerhin erfordern aber die mannigfachen Operationen, die vom Rohproduct zur reinen Erde führen, eine absolut genaue Befolgung zahlreicher Vorschriften, die sich in der Literatur an den verschiedensten Stellen verstreut finden. Diese Vorschriften leiden zum Theil an einer gewissen Unbestimmtheit der Angaben, welche in vielen Fällen für den Nacharbeitenden eine Quelle des Misslingens sein kann und ihn zu eigenem gründlichem Studium der betreffenden Methoden nöthigt. Es scheint uns daher nicht ohne Nutzen zu sein, wenn wir in Folgendem einen Gang für die Verarbeitung eines Erdgenisches aus Monazitsand geben, wie er sich uns nach persönlichen Erfahrungen am zweckmässigsten gestaltet hat. Wir gehen dabei auf eine Kritik der älteren Trennungsv erfahren nur gelegentlich ein, da dieselben in den letzten Jahren zum grösseren Theil durch Methoden ersetzt worden sind, die bei grösserer Schärfe schneller zum Ziele führen. Bei der Besprechung dieser Methoden und ihrer Zusammenfügung zu einem analytischen Gange legen wir besonderen Werth auf eine genaue Angabe der Mengen der zu verwendenden Reagentien sowie auf die Feststellung der erzielten Ausbeuten, und fügen einzelne neue Beobachtungen bei, die geeignet sind, die geltenden Verfahren in einigen Punkten zu vereinfachen. Es muss schliesslich noch bemerkt werden, dass wir auf das Studium der Trennung der Didymcomponenten vorläufig verzichtet haben, hauptsächlich aus dem Grunde, weil die HH. Otto N. Witt und Walter Theel jüngst die Mittheilung gemacht haben, dass sie mit der Combinirung der von ihnen aufgefundenen ausgezeichneten Cer-Trennungsmethode¹⁾ mit dem von Schéele²⁾ empfohlenen Verfahren zur Trennung von Praseodidym und Neodidym seit längerer Zeit beschäftigt sind.

Das Ausgangsmaterial. Das Ausgangsmaterial bildete ein Präparat, welches unter der Bezeichnung: »Cerium oxalicum oxydul. pur.« von der Firma E. Merck in Darmstadt bezogen wurde³⁾.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1315.

²⁾ Diese Berichte 32, 409; Zeitschr. für anorgan. Chem. 17, 310; 18, 352.

³⁾ Das Präparat wird zum Preise von M. 3.30 pro Kilogramm abgegeben.

Es ist dies ein krystallinisches, ganz schwach rosa gefärbtes Pulver, welches den Rückstand von der Verarbeitung des Monazitandes auf Thorium bildet und dem entsprechend von Thorium frei ist. Das Präparat enthält im lufttrocknen Zustande fast genau 25 pCt. Wasser¹⁾. Nimmt man als das Durchschnittsatomgewicht für Cer, Didym und Lanthan die Zahl 140 an, so entspricht dieser Wassergehalt fast genau 10 Mol. Wasser, dem normalen Krystallwassergehalt der Oxalate der Ceriterden²⁾. Bezüglich des Gehaltes an seltenen Erden ergibt sich auf Grund der weiter unten mitgetheilten Ergebnisse der Trennung ungefähr Folgendes:

Ceroxalat = 32.5 pCt.; Didymoxalat = 21.5 pCt.;

Lanthanoxalat = 14 pCt.³⁾.

Mit Hinzurechnung der 25 pCt. Wasser ergeben diese Zahlen einen Rest von 7 pCt., der sich zum Theil aus den unvermeidlichen Verlusten erklärt, die der lange Weg der Trennung mit sich bringt, und zwar dürften diese Verluste in erster Linie das Didym, in zweiter das Cer treffen, sodass die angegebenen Zahlen für diese beiden Erden jedenfalls um einige Procente zu niedrig sind. Ausserdem enthält das Präparat geringe Mengen Yttererden, die zwar abgeschieden, aber nicht in reiner Form isolirt wurden.

Ueberführung der Oxalate in lösliche Nitrats. Glüht man die Oxalate, wie es gewöhnlich geschieht, an der Luft, so erhält man ein braun gefärbtes Oxydgemisch, welches das Cer als Dioxyd enthält und seine Farbe der Anwesenheit von Praseodidym-superoxyd verdankt. Die Lösbarkeit dieser geglühten Oxyde in Salpetersäure ist bekanntlich von dem Gehalt derselben an Cer abhängig, ausserdem aber auch von ihrer mechanischen Beschaffenheit und der Gegenwart fremder Verunreinigungen, sodass die Erzielung einer völligen Lösung in vielen Fällen unüberwindlichen Schwierigkeiten begegnet. Trotzdem haben sowohl Auer von Welsbach⁴⁾ als auch Schottländer⁵⁾ diesen Weg beschritten, um das Cer von vorneherein in den vierwerthigen Zustand überzuführen, wie es die von ihnen ein-

¹⁾ Die Wasserbestimmung muss in diesen Oxalaten durch Verbrennung mit Kupferoxyd auf directem Wege geschehen; beim Trocknen im Luftbade geht bei 100–120° nur etwa der dritte Theil des Wassers fort, bei höheren Temperaturen verflüchtigt sich zugleich Oxal-äure.

²⁾ Vergl. Friedrich P. Power und Frank Shedden, Journ. Soc. Chem. Ind. 19, 636; Chem. Centralbl. 1900, II, 621.

³⁾ Nach diesen analytischen Ergebnissen darf man jedenfalls sagen, dass die Handelsbezeichnung »Cerium oxalic. purum« der Zusammensetzung des Präparates in keiner Weise entspricht; es wäre zu wünschen, dass solche irreführenden Bezeichnungen aus den Handescatalogen verschwänden.

⁴⁾ Monatsh. für Chem. 5 [1884], 508.

⁵⁾ Diese Berichte 25, 378.

geführte Abscheidung des Cers als Cerammoniumnitrat erfordert. Man kann jedoch dieses Ziel auf nassem Wege ebenso gut erreichen und damit die erwähnte Schwierigkeit vollständig umgehen. Wenn man nämlich das Oxalatgemisch mit Kalilauge unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd kocht, so wird die Oxalsäure vollständig entfernt und die Erden bilden einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der das Cer in der Form eines Gemisches von Cerihydroxyd mit höheren Oxyden (CeO_3 ?) enthält. Derselbe lässt sich leicht absaugen und auswaschen, wird bei 120° getrocknet und löst sich dann mit grosser Leichtigkeit in concentrirter Salpetersäure zu einer tief dunkelrothen Flüssigkeit. Hierbei muss bemerkt werden, dass ein längeres Trocknen bei 120° durchaus nothwendig ist, um die Superoxyde des Cers zu zerstören, weil diese sich in Säure wie Wasserstoffsuperoxyd verhalten, d. h. beim späteren Auflösen der Oxyde in Salpetersäure vollständige Reduction der Ceri-Lösung bewirken würden. Diese Methode ist im Princip nicht originell, sie gründet sich vielmehr auf die bekannte empfindliche Cerreaction mit Wasserstoffsuperoxyd¹⁾, auch ist sie verwandt mit dem von Mengel²⁾ vorgeschlagenen Verfahren, nach welchem Natriumsuperoxyd als Oxydationsmittel für Cer-Lösungen angewandt werden soll³⁾. Jedenfalls ist sie dazu geeignet, die Herausschaffung der Oxalsäure und die Oxydation des Cers in einer Operation zu bewirken und hat den Vorzug, dass sie das Cer in leicht löslicher Form der weiteren Bearbeitung überliefert. Handelt es sich nun nicht darum, von vorneherein eine Lösung herzustellen, die das Cer im vierwerthigen Zustande enthält, sondern geschieht die Oxydation nachträglich in der Lösung wie bei der Methode von Witt und Theel, so entfernt man die Oxalsäure am einfachsten durch Kochen des Oxalatgemisches mit concentrirter Salpetersäure. Wir haben nicht feststellen können, ob Brauner⁴⁾ der Erste war, der darauf hingewiesen hat, dass die Oxalate der seltenen Erden mit Ausnahme des Thoriumoxalates unter der Einwirkung von Salpetersäure direct in Nitrate übergehen; jedenfalls geht diese Umwandlung leicht von statten.

Man trägt die Oxalate zu diesem Zweck langsam in die doppelte Gewichtsmenge Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) ein und erhitzt auf freier Flamme zum Sieden unter zeitweiligem Zusatz von einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, bis die Gasentwicklung beendet ist.

¹⁾ Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 100, 605.

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 19, 67.

³⁾ Auch Wyruboff und Verneuil haben bereits NH_3 und H_2O_2 zur Abscheidung des Cers benutzt. Bull. soc. chim. [3] 17, 679.

⁴⁾ D. R.-P. 97689 vom 31. 7. 1897; Chem. Centralbl. 1898, II, 653.

Hierbei bilden sich zunächst, indem die Oxalate in Lösung gehen, Zwischenproducte — Verbindungen von Oxalaten mit Nitraten —, welche sich bei nicht genügend lange fortgesetztem Erhitzen aus der erkaltenden Lösung in Form von Blättchen abscheiden. Diese »Oxalonnitrate« der seltenen Erden sind wie die analogen »Oxalochloride« von Andrée Job¹⁾ beschrieben worden; sie sind dem Calciumoxalochlorid²⁾, dem Bleioxalonnitrat³⁾ und ähnlichen Doppelverbindungen vollkommen an die Seite zu stellen⁴⁾.

Die so erhaltene, meist braun gefärbte, salpetersaure Nitratlösung der Erden kann nun direct zur Krystallisation eingedampft werden; die Nitrate krystallisiren aber aus dieser Lösung schlecht und sind ausserordentlich hygroskopisch, sodass man, um Verluste zu vermeiden, besser thut, sie durch Zusatz von Ammoniumnitrat zur Lösung — auf 100 g des angewandten Oxalatgemisches 80 g NH_4NO_3 — in die etwas schwerer löslichen Ammoniumnitratdoppelsalze überzuführen, welche nach dem Eindampfen der Lösung um ein Drittel ihres Volumens fast quantitativ auskrystallisiren. Die Krystalle werden zerdrückt und scharf abgesaugt; ihre Lösung in Wasser dient zur Abscheidung des Cers. Die Ausbeute an krystallisirten Ammoniumdoppelnitraten betrug 635 g aus 400 g des Oxalatgemisches.

Trennung und Reindarstellung des Cers. Bekanntlich beruhen sämmtliche, zur Abscheidung des Cers vorgeschlagene Methoden auf der Ueberführung desselben in den vierwerthigen Zustand. Dieses Ziel wird entweder durch Glühen der gemischten Oxalate oder Carbonate⁵⁾, oder durch Schmelzen der Nitrate mit Kaliumnitrat⁶⁾, resp. Kalium-Natrium-Nitrat⁷⁾ erreicht, oder auf nassem Wege durch

¹⁾ Compt. rend. 126, 246.

²⁾ Fritzsche, Jahresber. 1864, 372, Poggend. Ann. 28, 121; Rainey, Jahresber. 1865, 377.

³⁾ Pelouze, Ann. d. Chem. 42, 206.

⁴⁾ Die Beständigkeit dieser Oxalonnitrate gegen die weitere Einwirkung der Salpetersäure ist bei Cer, Didym und Lanthan eine sehr verschiedene. Sie nimmt mit der Basicität der Erden zu, sodass das Lanthanoxalat durch concentrirte Salpetersäure am schwersten zersetzt wird. Im Zusammenhang hiermit steht die verschiedene Löslichkeit der Erdoxalate in verdünnter Salpetersäure, welche zuerst von Marignac studirt und von Zschiesche zur Reindarstellung von Lanthan verwendet wurde. v. Schéele benutzt dasselbe Princip zur Trennung von Praseodidym und Lanthan. Vergl. diese Berichte 32, 415.

⁵⁾ Bunsen, Ann. d. Chem. 105, 40; Auer v. Welsbach, Monatsh. für Chem. 5 [1884], 508; Schottländer, diese Berichte 25, 378.

⁶⁾ Debray, Compt. rend. 96, 828; Bettendorf, Ann. d. Chem. 156, 160.

⁷⁾ Dennis und Magee, Zeitschr. für anorgan. Chem. 7, 250.

Oxydation mit Chlor ¹⁾, Kaliumpermanganat ²⁾, Natriumsuperoxyd ³⁾. So gute Dienste auch jede dieser Methoden im gegebenen Falle leisten kann, so besteht ihr Hauptmangel doch wohl darin, dass keine von ihnen mit Sicherheit eine quantitative Abscheidung des Cers in einer Operation bewirkt. Diesen Nachtheil der älteren Methoden haben vor einiger Zeit Otto N. Witt und W. Theel (l. c.) eingehend gewürdigt und ein neues Verfahren mitgetheilt, das auf der Oxydation des Cers mit Ammoniumpersulfat in einer während der Operation durch Zusatz von Calciumcarbonat neutral zu haltenden Lösung der Erdnitrate beruht. Nach den Erfahrungen, die wir mit dieser Methode gemacht haben, muss dieselbe als ein ausserordentlicher Fortschritt in der analytischen Behandlung der Cererden bezeichnet werden; denn sie gestattet in der That, sämmtliches Cer in einer Operation bis auf die letzten Spuren herauszuschaffen, sodass sie geeignet erscheint, die älteren Methoden vollständig zu verdrängen.

Bezüglich der Ausführung kann auf die citirte Abhandlung verwiesen werden, deren Angaben wir nur in einem Punkte etwas hinzuzufügen haben. Es ist uns nämlich nicht gelungen, obwohl wir die Vorschriften, die dort gegeben werden, auf das Peinlichste beobachteten, den Niederschlag, welcher das gesammte Cer als basisches Cerisulfat enthält, durch Auswaschen von den anderen Erden völlig zu befreien. Mag dies nun daran liegen, dass bei der Neutralisation mit Calciumcarbonat, trotz scheinbarer Neutralität gegen Lakmus- und Congo-Papier am Schlusse der Oxydation, gewisse Mengen Didym und Lanthan mitgefällt werden, oder daran, dass aus der Lösung schwer auswaschbare Salze mit niedergerissen werden: jedenfalls konnten wir selbst nach tagelang fortgesetztem Decantiren, Auskochen und Auswaschen des Niederschlages die Gegenwart von Didym durch Fällung mit Ammoniak sowie spectralanalytisch im Waschwasser feststellen. Für eine völlige Reindarstellung des Cers muss daher diese Methode mit einer anderen combinirt werden. Hierfür kommt nur das Auer-Schottländer'sche Verfahren der Reinigung durch Ueberführung in Ceriammoniumnitrat in Betracht.

Der bei 120° getrocknete, aus basischem Cerisulfat und Calciumsulfat sowie geringen Mengen Didym- und Lanthan-Salz bestehende Niederschlag wurde gepulvert und in der zehnfachen Gewichtsmenge

¹⁾ Mosander, Journ. für prakt. Chem. 30, 267; Popp, Ann. d. Chem. 131, 359.

²⁾ Winkler, Journ. für prakt. Chem. 95, 410; Muthmann und Röllig, diese Berichte 31, 1718.

³⁾ Mengel, Zeitschr. für anorgan. Chem. 19, 67.

ausgekochter¹⁾ concentrirter Salpetersäure (1.4) in der Wärme gelöst. Zur dunkelrothen Lösung bringt man die $1\frac{1}{2}$ -fache Menge Ammoniumnitrat, in wenig Wasser gelöst. Bei Einhaltung dieser Verhältnisse beginnt die Krystallisation des Doppelsalzes sofort und ist bald beendet. Aus der Mutterlauge scheidet sich nach dem Eindampfen noch eine weitere Portion des Salzes ab. Im Ganzen wurden auf diese Weise aus 400 g des Rohoxalatgemisches 260 g Ceriammoniumnitrat, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, gewonnen. Letzteres ist jedoch noch nicht absolut rein, wie die schwach röthliche Färbung des beim Glühen zurückbleibenden Cerdioxydes²⁾ und die spectralanalytische Prüfung in 10 cm dicker Schicht der concentrirten Lösung zeigte. Die Verunreinigung ist jedoch nur noch eine sehr geringe und kann durch ein- bis zwei-mal wiederholtes Umkrystallisiren beseitigt werden. Schottländer³⁾ benutzte zu diesem Zweck auf 100 Theile des Doppelsalzes 165 Theile einer Säure von 40 pCt. Salpetersäure. Nach unseren Erfahrungen ist jedoch über die Hälfte mehr Salpetersäure dieser Concentration erforderlich, um vollständige Lösung zu erzielen. Am besten krystallisirt man aus concentrirter Salpetersäure (1.4) um und dampft auf dem Wasserbade ein, bis die Krystallisation in der Hitze schon ziemlich weit vorgeschritten ist. Nach dem Erkalten wird auf einem Platinconus scharf abgesaugt und das Salz über Schwefelsäure und Kali getrocknet und von überschüssiger Salpetersäure befreit.

Abscheidung der Yttererden. Die Trennung der Yttererden von den Ceriterden ist seit Mosander stets auf der Grundlage der verschiedenen Löslichkeit der Kalium- oder Natrium-Doppelsulfate dieser beiden Erdgruppen durchgeführt worden. Während die Doppelsulfate der Ceriterden, besonders in einer gesättigten Lösung des Alkalisulfates, sehr schwer löslich sind, zeigen die der Yttererden bei Weitem grössere Löslichkeit. Trotzdem ist die Trennung, wenn grosse Mengen Yttererden zugegen sind, welche frei von Ceriterden gewonnen werden sollen, wie es die Verarbeitung von Gadolinit, Euxenit und ähnlichen

¹⁾ Das Auskochen der Salpetersäure ist, worauf weder Auer noch Schottländer hinweisen, nothwendig, weil gelöste Stickstoffoxyde auf Cerisalze reducirend wirken. Auch Salzsäuredämpfe sind beim Auflösen und Eindampfen sorgfältig fern zu halten.

²⁾ Das geglühte Cerdioxyd soll nach dem Erkalten den röthlichen Ton, der die Anwesenheit von Didym bezeugt, vollkommen verloren haben. Die Prüfung soll aber nicht auf Platin, sondern auf einem Tiegeldeckel aus Porzellan angestellt werden, da Platin ziemlich stark angegriffen wird und das Oxyd färbt. Rein weisses Dioxyd haben wir niemals erhalten können. Dasselbe hatte stets einen ganz schwach gelblichen Ton, der bei weiteren Reinigungsversuchen nicht verschwinden wollte.

³⁾ Diese Berichte 25, 381.

yttriumreichen Mineralien erfordert, keine leichte Aufgabe¹⁾. Anders liegen die Verhältnisse beim Monazitsand, der stets nur geringe Mengen Yttererden enthält, auf deren Gewinnung und Reinigung man verzichten kann. In diesem Falle empfiehlt es sich, im Interesse einer schnellen Verarbeitung nach dem Vorgange von Muthmann und Röllig²⁾, die Trennung durch Eintragen von fein gepulvertem Kaliumsulfat in die siedende Lösung der Erden zu bewirken. Man ist dann sicher, die Yttererden in einer Operation fast vollständig zu entfernen und nimmt nur den kleinen Nachtheil in Kauf, dass gewisse Mengen Didym und Lanthan mit den Yttererden gelöst bleiben, die man aber zu Gunsten einer schnelleren Verarbeitung gern verloren geben wird.

Das durch Neodidymosalz rosa gefärbte Filtrat von der Certrennung nach Witt-Theel enthält Sulfate und Nitrate von Didym, Lanthan und den Yttererden und ist ausserdem mit Calciumsulfat ziemlich gesättigt. Am besten bringt man die gesammte Flüssigkeit, ohne vorher einzudampfen, in einer grossen Schale mittels eines Sechsbrenners zum Sieden und leitet dann, nachdem man die Flamme entfernt hat, einen starken Wasserdampfstrom ein, während man fein gepulvertes Kaliumsulfat in kleineren Portionen einträgt, bis eine Probe des Filtrates bei der spectrokopischen Prüfung in 10 cm dicker Schicht die Didymlinien nur noch ganz schattenhaft erkennen lässt, d. h. bis der für Didym so charakteristische Doppelstreifen in der Region der D-Linie ($\lambda = 575$ und 580) fast verschwunden ist. Man setzt die Fractionirung absichtlich nicht bis zum völligen Verschwinden der Absorptionslinien fort, um eine Mitfällung von Yttererden möglichst zu vermeiden. Man verbrauchte so auf 400 g des Ausgangsmaterials (Rohoxalatgemisch) ca. 125 g Kaliumsulfat. Die über dem rosa gefärbten, krystallinischen, schweren Niederschlage der Doppelsulfate stehende klare Flüssigkeit wird noch in der Wärme abgossen. Der Niederschlag selbst wird abgesaugt und mit kaltem, kaliumsulfathaltigem Wasser einige Male gewaschen. Nach dem Trocknen betrug das Gewicht desselben 210 g. (Aus 400 g Rohoxalat.)

Ueberführung der Kaliumdoppelsulfate von Didym und Lanthan in Nitrate. Die Ueberführung der Doppelsulfate in lösliche Nitrate kann durch Kochen mit Alkalien — Pottasche, Ammoniak, Kalilauge — bewirkt werden, doch ist diese Methode bei Verarbeitung grösserer Mengen unbequem und langwierig, da die Zersetzung der sehr schwer löslichen Salze lange Zeit in Anspruch

¹⁾ Vergl. z. B. Nilson, diese Berichte 15, 2525; Krüss und Nilson, ebenda 20, 2140; Krüss, Ann. d. Chem. 265, 7. — Bettendorf, Ann. d. Chem. 256, 159.

²⁾ Diese Berichte 31, 1721.

nimmt. Das Verfahren von Urbain¹⁾, welches auf der Löslichkeit der Doppelsulfate in Ammoniumacetat beruht, ist nach den Erfahrungen von Muthmann und Rölzig nicht empfehlenswerth. Diese Autoren greifen daher auf die zunächst wohl von Auer²⁾ vorgeschlagene Arbeitsweise zurück, nach welcher durch längere Einwirkung von concentrirter Oxalsäurelösung eine Ueberführung der Doppelsulfate in die Oxalate bewirkt wird.

Letztere werden dann verglüht und die Oxyde in Salpetersäure gelöst. Auch dieser Weg ist ziemlich umständlich und kann durch einen einfacheren ersetzt werden. Wir fanden nämlich, dass sich die Doppelsulfate verhältnissmässig leicht in Salpetersäure lösen, und zwar erwies sich folgendes Verfahren als das zweckmässigste: Man kocht zuerst kurze Zeit mit der fünffachen Gewichtsmenge concentrirter Salpetersäure und trägt dann Gelöstes und Ungelöstes schnell in siedendes Wasser ein. (Auf 100 g Doppelsulfat 1500 g Wasser.) Hierbei löst sich Alles klar auf. Die salpetersaure Lösung wird mit Ammoniumoxalat versetzt — auf 100 g Doppelsulfat ca. 75 g — und dann mit concentrirtem Ammoniak übersättigt. Die ausgeschiedenen Oxalate werden scharf abgesaugt, in die 1½-fache Menge concentrirter Salpetersäure eingetragen und unter zeitweiligem Zusatz von rauchender Salpetersäure, sowie unter Erhaltung des ursprünglichen Volumens gekocht, bis die Gasentwicklung aufhört³⁾. Die saure Nitratlösung wird auf dem Wasserbade eingedampft, bis keine Salpetersäure mehr entweicht. Der zurückbleibende Syrup wird in heissem Wasser gelöst und auf ein Liter verdünnt. Die so erhaltene Lösung von Didym- und Lanthan-Nitrat wird zur Trennung dieser beiden Erden benutzt.

Trennung von Didym und Lanthan. Wir haben eingehende Versuche angestellt, um ein Urtheil über den Werth der für diesen Zweck bisher vorgeschlagenen Methoden zu gewinnen. Ohne auf dieselben hier eingehen zu wollen, sei nur mitgetheilt, dass uns das von Muthmann und Rölzig (l. c.) empfohlene Verfahren als das bei weitem einfachste, exacteste und am leichtesten durchführbare erschienen ist. Dasselbe beruht auf der fractionirten Fällung der Didym-Lanthan-Lösung mit Magnesia, wobei die Didymerden als die weniger basischen zuerst ausfallen. Die siedende, annähernd neutrale Nitratlösung wird durch einen automatischen Rührer in Bewegung gehalten, während man fein gesiebte Magnesia in kleinen Antheilen so lange einträgt, bis die über dem Didymniederschlage stehende Lösung in

1) Bull. soc. chim. 15, 349.

2) Monatsh. für Chem. 4 [1883], 631.

3) Die vollständige Ueberführung der Oxalate von Didym und Lanthan in Nitrate dauert wesentlich länger, als die des cerhaltigen Ausgangsmaterials.

10 cm dicker Schicht bei der spectrokopischen Prüfung keine Absorptionslinien mehr zeigt. Der Niederschlag, welcher die Didymoxyde, geringe Mengen Lanthanoxyd und Magnesia enthält, wird abgesaugt und ausgewaschen, worauf er in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure gelöst wird. Die Fällung mit Magnesiumoxyd wird dann noch zweimal wiederholt, aber in der Weise, dass man bei den Wiederholungen nicht bis zum völligen Verschwinden der Absorptionslinien fractionirt, sondern nur soweit, dass die Streifen von grösster Intensität noch eben sichtbar bleiben. Man erhält so die Didymoxyde frei von Lanthan. Um sie von Magnesia zu befreien, werden sie in Salzsäure gelöst und nach dem Zusatz von Oxalsäure durch Uebersättigen mit Ammoniak gefällt¹⁾. Diese Operation muss ebenfalls wiederholt werden. Die so erhaltenen Didymoxalate zeigten reine rosa Färbung. Nach dem Trocknen bei 120° betrug die Ausbeute aus 400 g der gemischten Cer-Didym-Lanthan-Oxalate 100 g. Was nun den Reinheitsgrad des so dargestellten Präparates betrifft, so darf man behaupten, dass dasselbe nur noch äusserst geringe Mengen fremder Substanz enthält. Allerdings zeigt das Absorptionsspectrum einer sehr concentrirten, schwach salpetersauren Lösung der Nitrate in 10 cm dicker Schicht neben den Didymlinien noch schattenhafte Andeutungen anderer absorbirender Bestandtheile, von denen dahingestellt sein mag, ob sie von Samarium oder, was wahrscheinlicher ist, von Yttererden (Erbium u. s. w.) herrühren, doch dürfte der Betrag an solchen ein sehr minimaler sein und bei weiterer Verarbeitung des Didyms in seine Componenten noch mehr zusammenschwinden. Zum Nachweise einer eventuellen Verunreinigung durch geringe Mengen Lanthan lässt sich die schöne Methode mittels Beobachtung des Kathodoluminescenzspectrums wohl kaum anwenden²⁾, und auch die Abscheidung des Lanthans in der Form $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ³⁾ dürfte bei sehr geringem Gehalt der Didymoxyde an Letzterem versagen. Jedenfalls konnte bei einem Versuch, der in dieser Richtung angestellt wurde, eine Abscheidung von Lanthansulfat-Enneahydrat aus der bei 0° hergestellten Lösung der Sulfatanhydride nicht beobachtet werden.

Zur Abscheidung des Lanthans aus dem Filtrate vom Didym verfährt man genau nach der Angabe von Muthmann und Rölzig,

¹⁾ Es ist besser, in dieser Weise zu verfahren, als nach der Vorschrift von Muthmann und Rölzig aus saurer Lösung mit Oxalsäure zu fällen. Man erleidet dabei, in Folge der bedeutenden Löslichkeit der Didymoxalate in Säuren, nicht unbeträchtliche Verluste.

²⁾ Vgl. Muthmann und Baur, diese Berichte 33, 1748 ff., besonders S. 1760 oben.

³⁾ Muthmann und Rölzig, diese Berichte 31, 1722.

indem man die Lösung reichlich mit Chlorammonium versetzt und siedend mit Ammoniumoxalat fällt. Das so erhaltene, rein weisse Lanthanoxalat, welches bis auf geringe Spuren frei von Didym und anderen bunten Erden ist, wog nach dem Auswaschen und Trocknen bei 120° 75 g. (Aus 400 g des Ausgangsmaterials.)

Stellt man die bei der Verarbeitung der Rohoxalate erzielten Ausbeuten zusammen, so wurden gewonnen:

Aus 400 g:	100 g Wasser	= 25.0 pCt.
	130 » Ceroxalat, wasserfrei	= 32.5 »
	86 » Didymoxalat, wasserfrei	= 21.5 »
	56 » Lanthanoxalat, wasserfrei	= 14.0 »
	28 » Verlust und Yttererden	= 7.0 »
		100.0 pCt.

Wie man sieht, eignet sich das verarbeitete Material zur Gewinnung von reinen Cer-, Lanthan- und Didym-Präparaten in hohem Maasse, zumal der verhältnissmässig niedrige Preis desselben die Verarbeitung grosser Quantitäten des Productes ermöglicht. Die in vorstehendem Gange kurz besprochenen Methoden, welche verhältnissmässig leicht und ohne einen allzu grossen Aufwand von Zeit ausführbar sind, dürften sich auf Monazitsandrückstände jeder Provenienz ohne Weiteres anwenden lassen. Wesentlich complicirter wird allerdings der Gang der Trennung, wenn es sich um die Zerlegung des Didyms in seine Componenten Neodidym und Praseodidym handelt. Leider lässt sich diese Operation, welche ebenso wie die Reindarstellung der Yttererden, bei denen sich ausserdem noch die Materialbeschränkung unangenehm fühlbar macht, zu den schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie gehört, auch heute noch nur auf Grund langwieriger Fractionirverfahren mit Erfolg durchführen¹⁾, abgesehen davon, dass die Einheitlichkeit des Neodidyms, sowie die des Praseodidyms, noch berechtigten Zweifeln unterliegt. Zum Schluss muss noch bemerkt werden, dass die Frage nach der zusammengesetzten Natur des aus Monazitsand und aus Cerit erhaltenen Cers²⁾ absichtlich in den

¹⁾ Ob das Chromatverfahren von Muthmann und Böhm die älteren Methoden zu verdrängen geeignet ist, lässt sich auf Grund der vorläufigen Publication dieser Autoren (diese Berichte 33, 42) noch nicht beurtheilen.

²⁾ Schützenberger, Compt. rend. 120, 663 u. 962. — Brauner, Chem. News 71, 283. — Schützenberger u. Boudouard, Compt. rend. 124, 481. — Drossbach, diese Berichte 29, 2452. — Crookes, Chem. News 74, 259. — Urbain u. Budischovsky, Compt. rend. 124, 618. — Boudouard, Compt. rend. 125, 772 u. 1096. — Wyruboff u. Verneuil, Compt. rend. 125, 950 u. 1180. — Brauner, Proceed. 1897/98, No. 191, 69.

vorstehenden Ausführungen nicht berührt worden ist, weil sie noch nicht spruchreif erscheint; wir sind im Zusammenhange mit anderen, die Oxyde des Cers betreffenden Untersuchungen, auch mit dieser Frage beschäftigt.

Berlin N. Wissenschaftl.-Chem. Laborat.

495. R. Stoermer und J. Boes: Ueber das Vorkommen homologer Cumarone im Theer.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingeg. am 16. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Dass sich homologe Cumarone im Steinkohlentheer finden würden, war vorausszusehen und ist dem Einen von uns schon vor Jahren von Hrn. Kraemer in brieflicher Mittheilung bestätigt worden, aus der zugleich hervorging, dass es an Methoden fehlte, solche Substanzen in reinem Zustande abzuscheiden.

Nachdem der Eine von uns dann im Verein mit K. v. Finckh¹⁾ im Jahre 1897 die Beobachtung gemacht hatte, dass die polymeren Cumarone²⁾ sich bei der trocknen Destillation theilweise unter Rückbildung des monomeren Körpers zersetzten, theilweise unter Abspaltung von Kohlenstoff Phenole lieferten, war der Weg gegeben, auf dem die Isolirung von Homologen des Cumarons aus dem Theer erreicht werden musste. Denn gerade die letztere Reaction, die neuerdings auch von Kraemer und Spilker im letzten Heft der Berichte³⁾ erwähnt wird und die sich durch die Gleichung



wiedergeben lässt, musste naturgemäss bei den höheren Homologen zu den Kresolen, Xylenolen etc. führen, aus deren Isomerien auf die Natur des homologen Cumarons geschlossen werden konnte, vorausgesetzt, dass die Methylgruppen sich nicht im Furankern befanden. Denn 1- und 2-Methylcumarone⁴⁾ lieferten, wie besondere Versuche ergaben, unter Abspaltung der Methylgruppe, also unter noch verwickelterer Reaction, reines Phenol.

Da die allgemeinen synthetischen Methoden zur Gewinnung von Cumaronen, sowie einige Abbaureactionen, darunter auch die obige, soeben in den Annalen⁵⁾ veröffentlicht sind, halten wir es für an

¹⁾ Diss. Rostock, April 1899.

²⁾ Ann. d. Chem. 312, 244.

³⁾ Diese Berichte 33, 2257.

⁴⁾ Zur Nomenclatur siehe Ann. d. Chem. 312, 258.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 312, 237 und 313, 79.