

erschien noch bei einer Verdünnung von 1 : 225.000 ein deutlich sichtbarer Ring, während für die Ferrocyankaliumreaction eine Empfindlichkeitsgrenze von 1 : 50.000 angegeben wird.

Mittelst dieser Reaction wird es somit in Zukunft möglich sein, geringe Eiweissmengen nachweisen zu können, die sich bisher dem Nachweise entzogen haben.

In wie weit dies von klinischer und diagnostischer Bedeutung ist, kann erst durch weitere Untersuchungen bestimmt werden.

Wien, im Januar 1892.

## 56. P. Schottländer: Untersuchungen über die Metalle der Cergruppe.

[I. Abhandlung.]

### Ueber Auer von Welsbach's Trennungsmethoden der Ceritmetalle.

(Eingegangen am 18. Januar.)

Das grosse Interesse, welches die seltenen Erden in neuerer Zeit beanspruchen, machte es wünschenswerth, zunächst die noch wenig gekannten Metalle der Cergruppe und namentlich den bisher unter dem Namen Didym zusammengefassten Complex von Elementen einem näheren Studium zu unterwerfen. Da die älteren Trennungsmethoden der Ceritmetalle meist sehr umständliche sind, und die von Auer von Welsbach veröffentlichten Methoden jenen in vieler Beziehung bei Weitem überlegen befunden wurden, jedoch zum Theil an bestimmte, vom Autor nicht immer genügend präcisirte Bedingungen geknüpft sind, so sollen im Nachstehenden einige dieser Bedingungen besprochen werden, welche zu einem Gelingen der verschiedenen Prozesse erforderlich sind. Zur Theorie der letzteren können hier leider nur wenige Andeutungen gegeben werden, da die Aufklärung mancher dabei stattfindender Reactionen späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben muss.

Als Ausgangsmaterial diente ein durch den Handel unter der Bezeichnung Cerium oxalicum purissim. und Cerium carbonicum purissim. angeblich aus norwegischem Orthit dargestelltes Oxalat und Carbonat, aus denen ein Theil des Cers bereits abgeschieden worden war.

### 1. Gewinnung von reinen, lanthan- und didymfreien Cerpräparaten.

Diese lässt sich nach Auer von Welsbach<sup>1)</sup> am besten auf die leichte Krystallisirbarkeit des Ammonium-Cerdioxydnitrats und die Unfähigkeit der übrigen seltenen Erden (mit Ausnahme des Thoriums) gründen, Salze der dem Cerdioxyd entsprechenden Oxydationsstufe zu bilden. Es ist also dahin zu streben, auf möglichst einfachem Wege eine Lösung der Erden in Salpetersäure herzustellen, welche alles vorhandene Cer oder möglichst viel desselben als Dioxydsalz enthält. Die bei 100° getrockneten Erdoxalate lösen sich sehr leicht beim Digeriren mit überschüssiger Salpetersäure von 1.40 spec. Gewicht in der Wärme unter Entwicklung von Untersalpetersäuredämpfen zu Nitraten, wobei jedoch das Cer nur Oxydsalz liefert; wenn sich daher ein geeignetes Oxydationsmittel<sup>2)</sup> ausfindig machen liesse, um das Cer in dieser Lösung in Dioxydnitrat überzuführen, so wäre dies wohl der einfachste Weg zum Ziele. In Ermangelung eines solchen Oxydationsmittels müssen die Oxalate durch starkes Glühen an der Luft in Oxyde übergeführt werden.

Reines Ceroxalat, wie überhaupt reine Cersalze mit organischer Säure gehen bekanntlich beim Glühen an der Luft sehr leicht in das bei allen Temperaturen unveränderliche Cerdioxyd über, welches sowohl in verdünnter als auch in concentrirter Salpetersäure ganz unlöslich ist. Enthielt aber die Lösung, aus der das Oxalat gefällt wurde, neben Cer noch Lanthan und Didym, so erweist sich das daraus dargestellte Oxyd um so löslicher in Salpetersäure, je grösser der Gehalt an letzteren Metallen ist, und zwar findet man in der Lösung neben Cerdioxyd stets eine beträchtliche Menge Ceroxydul, sei es nun, dass letzteres schon im Oxydgemenge als solches enthalten ist oder sich erst durch Einwirkung der Salpetersäure aus dem Cerdioxyd unter Sauerstoffverlust bildet. Ausser von dem Gehalt an Lanthan und Didym ist die Löslichkeit des Oxyds in Salpetersäure in hohem Grade abhängig von seiner mechanischen Beschaffenheit und von der Gegenwart fremder Verunreinigungen, wie Kieselsäure, Eisenoxyd, Alkalisalze u. s. w. Wenn der Gehalt an Oxyden des Cers etwa die Hälfte des Gemenges beträgt und nur wenig jener Verunreinigungen zugegen ist, so kann man dasselbe oft schon in Lösung bringen, wenn man das fein vertheilte trockene Oxyd auf einmal mit 4 Theilen Salpetersäure von 50 pCt. Gehalt (an HNO<sub>3</sub>) übergiesst: es findet unter starker Sauerstoffentwicklung eine heftige Reaction statt, bei der sich die Mischung bis zum Sieden erhitzt und in wenigen Secunden ist alles zu einer dunkel rothgelben Flüssigkeit gelöst.

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chem. 1884, 5, S. 508 u. f.

<sup>2)</sup> (vielleicht ist Wasserstoff- oder Bleisuperoxyd dazu anwendbar).

Wenn man andererseits dasselbe Oxyd zuerst mit Wasser befeuchtet und dann bei 100° mit starker Salpetersäure digerirt, so erfolgt die Einwirkung mit äusserster Langsamkeit und selbst durch tagelanges Digeriren mit immer neuen Säuremengen gelingt es nicht, alles Oxyd aufzulösen, offenbar, weil sich in letzterem Falle basische Salze bilden, im ersteren aber nicht.

Ein Oxydgemenge, wie man es durch Verarbeitung der meisten Cermineralien, z. B. des Cerits erhält, wird gewöhnlich zu reich an Cer sein, um auf die angegebene Weise in Salpetersäure gelöst zu werden; daher ist es erforderlich, zuerst nach einer der älteren Methoden, etwa derjenigen von Debray<sup>1)</sup> (Schmelzen der Nitate mit Kaliumnitrat), den grösseren Theil des Cers daraus abzuscheiden, oder man kann wie folgt verfahren:

Man verreibt das Oxyd in einer Reibschale mit dem 1½ fachen seines Gewichts an concentrirter Schwefelsäure, bringt die Mischung in eine Platinschale und erhitzt gelinde unter Umrühren, bis die Masse durchweg gelb geworden und in Sulfat übergegangen ist.

Nach dem Erkalten löst man in möglichst wenig Wasser, ohne zu erwärmen, lässt die Flüssigkeit absitzen und giesst die klare gelbe Lösung vom Rückstande ab.

Dieselbe wird dann in sehr überschüssige Natronlauge, die man zuvor in einer Porzellanschale erhitzt hatte, eingegossen, die Flüssigkeit einige Zeit gekocht, das vorwiegend aus Cerdioxydhydrat bestehende abgeschiedene Gemenge von Hydroxyden einige Male mit kochendem Wasser durch Decantiren in der Schale gewaschen, dann in ein grosses Standglas gebracht und so lange durch Decantiren mit kaltem Wasser gewaschen, bis sich in letzterem mit Salzsäure und Baryumchlorid keine Spur Schwefelsäure mehr nachweisen lässt. Dann filtrirt man den Niederschlag ab und trocknet ihn bei 100° C.

Derselbe ist jetzt leicht löslich in Salpetersäure von 1.40 spec. Gewicht.

Da man zweckmässig die Gewinnung von reinem Cersalz mit derjenigen von cerfreiem Lanthan- und Didymsalz verbindet, so ist es besser, das Oxydgemenge, in welchem man letztere Metalle auf die eine oder andere Weise angereichert hat, nicht direct in Salpetersäure zu lösen, sondern hierzu den unten zu beschreibenden basischen Cerniederschlag zu verwenden.

Bei Gegenwart von fremden Beimengungen, die aus den angewandten Mineralien oder Agentien stammen können (Blei aus der Schwefelsäure, Kieselsäure aus der Natronlauge etc.), empfiehlt es sich die Salpetersäurelösung des basischen Cerniederschlages oder des auf angegebene Weise bereiteten Hydroxyds nicht sofort unter Zusatz

<sup>1)</sup> Compt. rend. 96, 828.

von Ammoniumnitrat zur Krystallisation zu verdampfen, sondern zunächst 12 Stunden in der Kälte stehen zu lassen, wodurch sich die in der starken Salpetersäure schwer löslichen Nitrate von Blei, Kupfer u. s. w. abscheiden, dann klar abzugießen, die nöthige Menge Ammoniumnitrat (bei directer Verarbeitung von Oxyd oder von in Hydroxyd verwandeltem Oxyd  $\frac{3}{4}$  des Gewichts des letzteren) zuzusetzen und bei Gegenwart von Kieselsäure die Lösung zur Trockne zu verdampfen. Die abgeschiedene Kieselsäure kann dann nach dem Lösen des Salzrückstandes in verdünnter Salpetersäure durch Asbest abfiltrirt werden. Eine Filtration der Lösung durch Papier, die bei angemessener Verdünnung bewerkstelligt werden könnte, ist wegen der reducirenden Wirkung des letzteren zu vermeiden.

Bei Verarbeitung des basischen Cerniederschlagcs wird die Abscheidung etwa darin enthaltener Kieselsäure meist nicht nöthig sein. Man löst dann vortheilhaft 100 Theile des bei 100° C. ziemlich vollständig getrockneten Niederschlagcs in 265 Theilen Salpetersäure von 1.40 specifischem Gewicht, lässt etwa vorhandenes Bleinitrat etc. auskrystallisiren, setzt 113 Theile Wasser und 39 Theile Ammoniumnitrat als nahezu kochend gesättigte Lösung hinzu und verdampft auf dem Wasserbade, bis sich auf der Oberfläche der fast schwarzen Flüssigkeit Krystalle zu bilden beginnen. Dann lässt man langsam erkalten und 12 Stunden stehen.

Der grösste Theil des in der Lösung vorhandenen Cerdioxydsalzes ist hierauf in kleinen glänzenden Krystallen von der Farbe des Kaliumpyrochromats und der Zusammensetzung  $Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4 \cdot NO_3$  <sup>1)</sup> angeschossen, welche zu Drusen und Krusten von geringer Consistenz vereinigt sind. Nach weiterem Eindampfen der rothgelben Mutterlauge erhält man zuerst noch einige Krystalle des Salzes, dann aber krystallisiren in isomorpher Mischung die Ammoniumdoppelnitrate von Ceroydul, Lanthan und Didym in grossen, meist zu einer compacten Druse vereinigten und von eingeschlossener Mutterlauge hellgelb gefärbten Krystallen aus, welche die Zusammensetzung  $R(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$  besitzen. Diese können leicht von den Krystallen des Cerdioxydsalzes gesondert und nebst der Mutterlauge durch Fällung mit Oxalsäure, Ueberführung in Oxyde u. s. w. von Neuem dem Trennungsverfahren unterworfen werden.

Das gewonnene Ammonium-Cerdioxydnitrat wird auf einem Trichter mit Conus aus Platindrahtnetz abgesogen und auf unglasirtem Porzellan unter einer Glocke über Aetzkalk und Natriumhydroxyd getrocknet. Zum Umkrystallisiren des Salzes bedient man sich am besten reiner chlorfreier Salpetersäure von 40 pCt. Gehalt an  $HNO_3$ :

<sup>1)</sup> Analysen und die nähere Beschreibung des Salzes sollen an anderer Stelle mitgetheilt werden.

man löst 100 Theile trockener Krystalle in einem Kolben auf dem Wasserbade in möglichst wenig, etwa 165 Theilen dieser Säure (99 Theile Salpetersäure von 1.40 specifischem Gewicht und 66 Theilen Wasser), giesst die Lösung in eine tiefe Schale und verdampft bis zum Erscheinen von Krystallen. Ein 3- bis 4 maliges Umkrystallisiren ist gewöhnlich genügend, um aus dem Salze die letzten Spuren von Lanthan und Didym zu entfernen.

Auf diese Weise wurden aus obigem Material etwa 1400 g absolut reines Cerdoppelsalz dargestellt.

## 2. Gewinnung von cerfreiem Lanthan- und Didymsalz.

Wenn man nach Auer von Welsbach<sup>1)</sup> das durch Fällung mit Oxalsäure und Glühen der Oxalate bereitete, fein vertheilte Gemenge von Oxyden der Ceritmetalle mit mässig verdünnter Salpetersäure behandelt, so löst sich das meiste Lanthan und Didym als Nitrat, und bei richtiger Wahl der Verhältnisse und genügend langer Einwirkung geht alles Cer bis auf die letzte Spur in den hauptsächlich aus basischen Nitraten bestehenden, in der Flüssigkeit absolut unlöslichen Niederschlag. Diese Angaben kann ich vollkommen bestätigen; allein, wenn man es mit einem sehr cerreichen Oxydgemenge zu thun hat, so verläuft die Reaction mit grosser Langsamkeit und kommt oft überhaupt nicht zu Stande, wobei wieder die Anwesenheit fremder Beimengungen und andere schwer zu ermittelnde Ursachen eine nicht unwesentliche Rolle zu spielen scheinen. Es dürfte daher auch hier rathsam sein, nach einer der im vorigen Abschnitt angedeuteten Methoden zunächst das Lanthan und Didym im Arbeitsmaterial anzureichern und dann erst zur völligen Abscheidung des Cers zu schreiten.

Hat man auf die eine oder andere Weise eine Lösung hergestellt, in welcher der Gehalt an Oxyden des Lanthans und Didyms etwa 50 pCt. oder mehr der sämmtlichen Erden beträgt, so gelingt die Abscheidung des Cers ohne alle Schwierigkeit, wenn man genau die folgenden, theils näher detaillirten, theils etwas modificirten Vorschriften des Entdeckers befolgt.

Man löst etwa  $1\frac{1}{2}$  Theile vom Gewicht der in Lösung befindlichen Oxydmenge krystallisirte Oxalsäure in ihrem 10- bis 20fachen Gewicht heissen Wassers und giesst einen kleinen Theil der mit Salz- oder Salpetersäure stark angesäuerten heissen Lösung zuerst in ausserordentlich starker Verdünnung (etwa  $\frac{1}{2}$  pCt. Oxyd haltend) hinzu. Die Oxalate scheiden sich im ersten Moment als halbflüssige Masse ab, die sich meist zu weichen Klumpen zusammenballt. Diese dürfen nicht sogleich mit dem Glasstabe gedrückt werden, sondern man

<sup>1)</sup> Loc. cit.

wartet einige Minuten, bis die Oxalate in die feste Form übergegangen sind, zerkleinert dann die Klumpen und rührt kräftig, wodurch sich der Niederschlag gewöhnlich zum grössten Theil rasch als feines Pulver in der Flüssigkeit vertheilt; dann fügt man eine Portion einer heissen, etwas concentrirteren Lösung hinzu und verfährt bei Klumpenbildung wieder, wie angegeben, u. s. w., bis die Flüssigkeit eine grössere Menge feinen Pulvers enthält.

Nun kann der Rest der heissen sauren, etwa 3 pCt. Oxyde haltenden Lösung auf einmal hineingegossen werden, indem man stark rührt. Der sehr voluminöse Niederschlag wird durch Decantiren ausgewaschen, auf einem Filter abtropfen gelassen, bei 100° getrocknet, bis derselbe krümelig zu werden beginnt, und dann über freiem Feuer zur völligen Trockne gebracht. Ein vorheriges Absaugen ist nicht rathsam, da die Masse hierdurch zu compacte Stückchen bildet. Das Glühen der Oxalate kann bei grösseren Mengen unbedenklich in einer Eisenschale mit flachem Boden bewerkstelligt werden, welche mit Sand gescheuert, getrocknet, mit Olivenöl eingerieben und dann zum beginnenden Glühen erhitzt war. Dadurch überzieht sich das Eisen mit einer fest haftenden Schicht von Oxyd-Oxydul, welche auch nach mehrfacher Benutzung der Schale nicht abblättert.

Beim Glühen der Oxalate ist Folgendes sehr zu beachten. Wenn nach Zerstörung der Oxalsäure und Verbrennen der Kohle das Oxyd kein ganz feines Pulver darstellt, sondern festere Klümpchen enthält, so muss dasselbe nach dem Erkalten im Mörser feingerieben und von Neuem geglüht werden. Beim Glühen schaufelt man mit einem Eisen-spatel fleissig um, so dass alle Oxydtheile, welche am rothglühenden Boden der Schale dessen Temperatur angenommen haben, bei dieser Temperatur mit der Luft in Berührung kommen können. So erhält man die Oxyde als vollkommen gleichmässiges, dunkel chocoladenbraunes, feines Pulver. Ein Oxyd, das im Inneren hell gebliebene Partikeln enthält, ist nicht brauchbar für die nachfolgende Operation.

Zur Abscheidung des Cers und möglichsten Befreiung des basischen Cerniederschlages von Lanthan und Didym ist die von A u e r vorgeschriebene Menge von Salpetersäure, falls Säure von 1.40 spec. Gew. gemeint ist, nicht ganz ausreichend, wenn Lanthan und Didym in dem hier vorausgesetzten Procentsatz zugegen sind. Am sichersten ist es, die erforderliche Salpetersäuremenge durch einige Versuche mit kleinen Oxydmengen jedesmal zu ermitteln. Zu dem Zweck werden 30 g Oxyd in einer Porzellanschale mit 30 ccm Wasser zu einem gleichmässigen Brei angerührt und zunächst 60 g Salpetersäure von 1.20 spec. Gew. zugesetzt. Beim Umrühren erhitzt sich die Mischung und ein Theil des Oxyds, darunter auch viel Cer, geht unter Gasentwicklung mit gelber Farbe in Lösung. Die Schale wird dann auf dem Wasserbade unter fleissigem Umrühren und Ersatz des ver-

dampfenden Wassers 1 Stunde erhitzt. Nach dieser Zeit ist gewöhnlich alles ungelöste Oxyd aufgeschlossen und das gelöste Cer wieder abgeschieden. Sollten sich Klümpchen zeigen, so sind diese mit dem Pistil zu zerdrücken. Nun setzt man so viel Wasser zu, dass das Gesamtgewicht der Mischung etwa 140 g beträgt und erhitzt noch 1 Stunde unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade. Hat die Flüssigkeit eine rosa Farbe und der Niederschlag eine gelblich weisse, so ist die Menge der Salpetersäure genügend. Wenn der Niederschlag dagegen bräunlich rosa erscheint, so verdampft man die Flüssigkeit annähernd auf das Volum, welches sie nach Zusatz der Salpetersäure hatte und setzt aus einem gewogenen Kölbchen während des Erhitzens von Zeit zu Zeit vorsichtig etwas Salpetersäure von 1.20 spec. Gew. zu, bis der Niederschlag nach dem Verdünnen auf 140 g Gesamtgewicht und Erwärmen eine weisse oder gelblichweisse Farbe angenommen hat. Wenn die sich an der Oberfläche klärende Flüssigkeit eine gelbe, statt einer rosa Farbe zeigt, so war zu viel Salpetersäure zugesetzt und Cer ist wieder in Lösung gegangen. In diesem Falle kann durch Erwärmen mit etwas im Mörser mit Wasser angeriebenem Oxyd das gelöste Cer vollständig ausgefällt werden. Nachdem die Probe 12 Stunden gestanden, filtrirt man ein Paar Tropfen der Lösung durch ein trockenes Filter und überzeugt sich durch die von Lecoq de Boisbandrau <sup>1)</sup> angegebene, ausserordentlich empfindliche Reaction mit Wasserstoffhyperoxyd von der Abwesenheit des Cers. Das klare Filtrat wird dabei am besten zuerst mit Wasserstoffhyperoxydlösung, dann mit wenig stark verdünntem Ammoniak versetzt, bis eben eine Trübung entsteht, und erwärmt. Bei Gegenwart von Cer ist der abgeschiedene gallertartige Niederschlag intensiv orange-gelb gefärbt, während Lanthan- und Didymzalze nur einen farblosen oder schwach rosa Niederschlag liefern.

Zur Abscheidung des Cers werden nun 500 g des geprüften Oxyds in einer geräumigen halbkugelförmigen Porzellanschale mit 200 ccm kalten Wassers zum gleichmässigen Brei angerührt und im Verhältniss die vorher ermittelte Menge Salpetersäure von 1.20 spec. Gew. langsam unter Rühren zugesetzt. Im Allgemeinen braucht man dazu 1:100 bis 1:350 g solcher Säure. Nachdem die heftige Reaction vorüber ist, wird die Schale auf ein im schwachen Sieden erhaltenes Wasserbad gestellt und unter öfterem Umrühren und zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers mehrere Stunden erhitzt, bis alle bräunlichen Oxydpartikeln in gelblich weisse Klümpchen übergegangen sind. Dann lässt man 9 Stunden stehen, vermischt in einem Decantirglase die Masse mit 2 1/2 Liter kalten Wassers und lässt 24 Stunden absetzen.

<sup>1)</sup> Jahresber. für Chem. 1885, 493. Das Wasserstoffsperoxyd wurde schon früher von W. N. Hartley in etwas anderer Art zum Nachweis des Cers benutzt. Jahresber. für Chem. 1882, 281.

Die rosenrothe Lösung, die bei richtiger Arbeit keine Spur Cer enthält, wird möglichst klar abgegossen und die durch eine geringe Menge Niederschlag getrübe Flüssigkeit in ein anderes Gefäss. Nun giesst man zunächst die letztere Flüssigkeit auf ein trockenes Filter und giebt das Filtrat so lange auf das Filter zurück, bis jenes vollkommen klar geworden ist. Dann filtrirt man auch die zuerst abgegossene Lösung durch das gleiche Filter. War nicht zu viel Niederschlag auf das Filter gebracht worden, so läuft die Flüssigkeit hinreichend rasch und ganz klar ab, indem der Niederschlag selbst gewissermassen das eigentliche Filter bildet.

Nun wird der Niederschlag mit  $2\frac{1}{2}$  Liter Ammoniumnitratlösung von 7 pCt. Salzgehalt durchgerührt, wieder absitzen gelassen und die abgegossene Lösung auf ein frisches mit der Ammoniumnitratlösung angefeuchtetes Filter gebracht, indem man bei einer Trübung des Filtrats wie vorhin verfährt. Das klare ammoniumnitrathaltige Filtrat wird besonders aufgesammelt. Der Niederschlag kann noch ein zweites Mal ebenso gewaschen werden, obwohl dies meist nicht lohnend ist, namentlich wenn man das darin noch reichlich in unlöslicher Form vorhandene Lanthan und Didym durch Wiederholung des Verfahrens zu gewinnen beabsichtigt. Daher bringt man den Niederschlag besser auf das zuletzt benutzte Filter und lässt unter vorsichtigem Rühren völlig abtropfen, worauf sich fast die ganze Menge desselben als zähe, lehmartige Masse vom Filter entfernen lässt.

Der bei  $100^{\circ}$  getrocknete Niederschlag wird dann auf reines Cerdoppelsalz verarbeitet, wie im vorigen Abschnitt angegeben ist.

Jener merkwürdige Körper besitzt je nach seiner Darstellungsweise sehr verschiedene Eigenschaften und jedenfalls auch verschiedene Zusammensetzung. Wurde derselbe aus einem sehr cerreichen Oxydgemenge abgeschieden, so ist er, wie Auer fand, löslich in reinem Wasser und aus dieser Lösung wieder fällbar durch verdünnte Salpetersäure oder Ammoniumnitrat (ich habe nur einmal eine solche etwas trübe, schwach röthlichbraune Lösung unter Händen gehabt), während der Niederschlag, welcher durch Verarbeitung eines Oxyds von dem hier vorausgesetzten Cergehalt resultirt, sich stets als ganz unlöslich in reinem Wasser erweist. Gewöhnlich trocknet der Niederschlag zu einem feinen gelblichweissen Pulver aus, wurde aber bei seiner Bereitung so viel Salpetersäure angewandt, dass etwas Cer in Lösung ging, so stellt derselbe nach dem Trocknen eine bernsteingelbe durchsichtige Masse dar.

Es ist übrigens wahrscheinlich, dass in dieser Substanz nicht lediglich verschiedene basische Nitrate des Cerdioxyds vorliegen, sondern dass dieselbe als wesentlichen Bestandtheil auch Ceroxydul und in dessen Vertretung Lanthan- und Didymoxyd enthält.



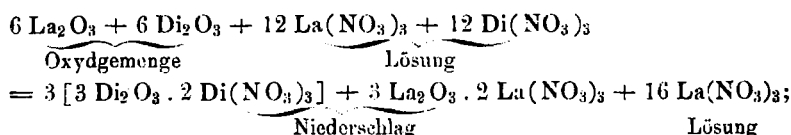
Nach der beschriebenen Methode und durch wiederholte Aufarbeitung der Mutterlaugen des Cerdoppelsalzes wurden 808 g absolut cerfreie Erden erhalten, die etwa zur Hälfte aus Lanthanoxyd, im übrigen aus den Oxyden der Didymcomponenten mit nur geringen Mengen von Erden der Yttriumgruppe bestanden.

### 3. Trennung von Lanthan und Didym durch das Oxyd-Verfahren.

Unter diesem Namen beschreibt Auer von Welsbach <sup>1)</sup> ein Trennungsverfahren, welches sich auf die Bildung basischer Nitrate bei Einwirkung eines Gemenges der Erden auf die neutrale Nitratlösung des gleichen Gemenges und die bedeutend stärkere Basicität des Lanthanoxyds gegenüber den Erden der Didym- und Yttriumgruppe gründet. Durch diese stärkere Basicität bleibt vorwiegend Lanthanoxyd als neutrales Nitrat in Lösung, während die Didym- und noch schwächer basischen Yttriumerden sich in dem unlöslichen basischen Niederschläge anhäufen.

Die auf solche Art erhaltenen basischen Niederschläge sind im Wesentlichen nichts anderes, als hydratische Verbindungen der bekannten basischen Didym- und Lanthannitrate  $3 \text{Di}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Di}(\text{NO}_3)_3$  und  $3 \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{La}(\text{NO}_3)_3$ , wobei es sehr wohl möglich ist, dass in ersterer Verbindung ein Theil des Didyms durch Lanthan und umgekehrt in letzterer ein Theil des Lanthans durch Didym vertreten wird, was aber in praxi nicht in Betracht kommt.

Abgesehen von dieser Möglichkeit lässt sich dann der Vorgang bei dem Verfahren am besten an einem speciellen Falle verdeutlichen. Gesetzt, eine Lösung enthalte gleiche Molecularmengen von Lanthan und Didym, man fällt die eine Hälfte der Lösung mit Oxalsäure, verwandelt das Oxalat in Oxyd und behandelt dieses nach Auer mit der anderen Hälfte der Lösung, dann kann man die Zersetzung durch die Gleichung darstellen:



d. h. es treten zuerst in Wechselwirkung  $3 \text{La}_2\text{O}_3$  des Oxydgemenges mit  $8 \text{Di}(\text{NO}_3)_3$  der Lösung und geben



worauf sich die noch übrig gebliebenen Oxyde mit den entsprechenden Mengen der gelösten Nitrate zu basischen Salzen vereinigen.

<sup>1)</sup> Loc. cit.

Mit den von diesen Formeln verlangten Verhältnissen standen die Ergebnisse zahlreicher Versuche, die in Bezug auf Ausbeute an Oxyden in der Lösung und im Niederschlage stets annähernd controllirt wurden, in völliger Uebereinstimmung. Selbstverständlich ist indess die Zersetzung niemals eine so vollständige, wie sie obige Gleichung verlangt.

Zur Ausführung des Verfahrens ist es zunächst erforderlich, dass das durch Glühen der Oxalate bereitete Oxydgemisch in einem bedeckten Tiegel möglichst stark, wenigstens längere Zeit bei heller Rothgluth erhitzt werde, damit es alle Kohlensäure verliert, und zur Verwendung kommt, bevor es wieder solche aus der Luft angezogen hat. Wird dies nicht beachtet, so zeigt es sich auch bei Einhaltung der übrigen Bedingungen zuweilen ganz wirkungslos auf die Nitratlösung. In Bezug auf die Fällung des Oxalats ist genau so zu verfahren, wie auf S. 382 u. f. für die Fällung cerhaltiger Lösungen angegeben ist.

Die mit dem Oxyd zu behandelnde Lösung muss völlig frei sein von Ammoniumnitrat (die früher erwähnten Waschflüssigkeiten können daher nur zur Ausfällung mit Oxalsäure dienen, während die ersten cerfreien Filtrate nach gehöriger Concentration, wenn rein genug, direct verwendet werden dürfen) und darf selbstverständlich keine freie Salpetersäure enthalten. Ihre Concentration ist am besten eine solche, dass in 8 ccm derselben 1 g Oxyde gelöst sind.

Es werden dann beispielsweise 100 g Oxyd in einer Reibschale zunächst trocken feingerieben, dann unter allmählichem Zusatz von 100 ccm Wasser zu einem ganz gleichmässigen dünnen Brei verarbeitet; dazu setzt man 800 ccm der Lösung von angegebener Beschaffenheit zu und verreibt alles auf das Sorgfältigste. Dabei tritt gewöhnlich nach kurzer Zeit unter Erwärmung und bedeutender Verdickung der Masse die Reaction ein. Mag dies nun der Fall sein, oder nicht, so wird alles in eine tiefe Porzellanschale gebracht, der Mörser mit 100 ccm Wasser nachgespült und die Schale unter fleissigem Umrühren und Zerreiben etwaiger Klümpchen zur Beendigung der Reaction noch  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Dann lässt man etwas erkalten, bringt die blass rosa gefärbte kleisterartige Masse in ein hohes Standglas, spült die Schale mit möglichst wenig lauwarmen Wassers nach und lässt das Glas wohl bedeckt 12 Stunden stehen. Zur Extraction wird die Masse durch Zusatz kalten Wassers auf etwa 1400 ccm gebracht, durch längeres starkes Rühren gleichmässig gemacht und mehrere Tage zur völligen Klärung stehen gelassen. Da die basischen Nitate dieser Erden mit grosser Begierde Kohlensäure anziehen und hierdurch wieder Didym in Lösung geht<sup>1)</sup>, so ist der

<sup>1)</sup>  $3 \text{ Di}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ Di}(\text{NO}_3)_3 + 9 \text{ CO}_2 = 3 \text{ Di}_2(\text{CO}_3)_3 + 2 \text{ Di}(\text{NO}_3)_3$ .

Zutritt der Luft möglichst auszuschliessen. Die Lösung wird dann thunlichst klar vom Niederschlage abgegossen, dieser nochmals mit etwa 800 ccm Wasser aufgerührt, absetzen gelassen und die abgegossene Lösung mit der ersteren vereinigt. Ein weiteres Auswaschen des Niederschlages ist nicht rathsam, da sich derselbe dann nicht mehr absetzt. Man bringt ihn daher auf ein Filter, giesst das Ablaufende zurück, bis es klar wird und lässt abtropfen, wozu oft 24 Stunden kaum genügen.

Lösung und Niederschlag werden dann in ähnlicher Weise weiter fractionirt, letzterer nachdem man ihn in Salpetersäure zu einer völlig neutralen Lösung (unter Erwärmen und zuletzt ganz langsamem Säurezusatz gelöst hat. Bei den weiteren Fractionirungen ist es zweckmässig, nicht jedesmal die Hälfte der Lösung mit Oxalsäure zu fällen, sondern bei den Lanthanfractionen, in dem Maasse, als sie ärmer an Didym werden, einen immer kleineren, bei den Didymfractionen dagegen einen immer grösseren Bruchtheil, je mehr sich das Didym darin anreichert.

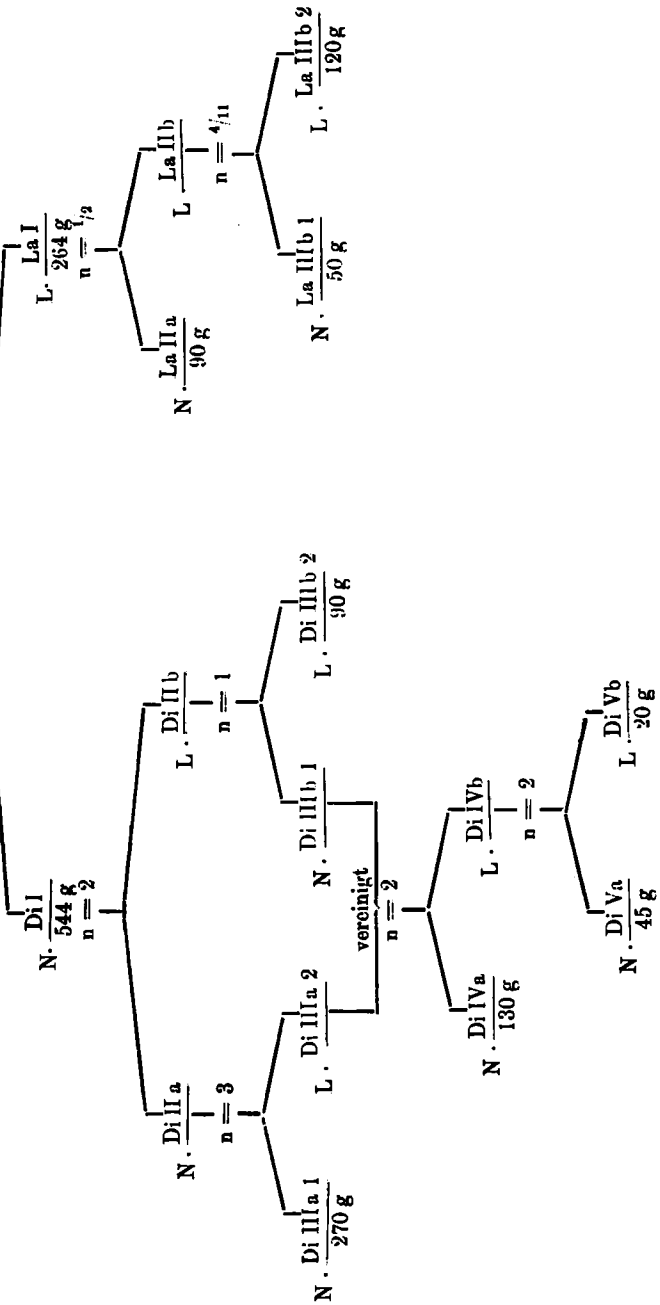
Will man allgemein eine Fraction so weiter fractioniren, dass das Verhältniss der im basischen Nitratniederschlage enthaltenen Oxydmenge zu der in der zu gewinnenden Lösung befindlichen =  $n$  ist, so muss ein Bruchtheil der Fraction gefällt werden, welcher sich aus der Formel für das basische Nitrat zu  $\frac{3n}{4(n+1)}$  berechnet. Wenn dieser Bruch den Werth  $\frac{3}{4}$  erreicht, so würden sämtliche Erden als basische Nitrate abgeschieden werden.

In Bezug auf die Concentration der Nitratlösung, welche bei den späteren Fractionirungen einzuhalten ist, wäre zu bemerken, dass man bei den Lanthanfractionen nicht unter eine Stärke von 1 g Oxyd in 8.4 ccm Lösung, bei den Didymfractionen dagegen nicht über eine solche von 1 g Oxyd in 7.5 ccm Lösung gehen sollte, ohne die oben angegebenen, zum Anreiben des Oxyds und Nachspülen der Reibschale erforderlichen Wassermengen zu rechnen.

Der mit den erhaltenen 808 g cerfreier Erden befolgte Gang der Fractionirungen ist aus folgendem Schema ersichtlich. Der ungefähre Gehalt an Oxyden ist bei den meisten Fractionen den Bezeichnungen beigefügt; N bedeutet Niederschlag, L: Lösung.

Angewandt:

808 g  
n = 2



Die Farbe der stark concentrirten Nitratlösungen, welche aus den gewonnenen 8 Fractionen dargestellt wurden, war:

bei Fraction  $\text{DiIIIa}_1$ , welche alle Erden schwächster Basicität enthalten musste, ziemlich dunkel schmutzig violett rosa;

bei den mittleren Fractionen etwas heller und reiner violett rosa;

bei Fraction  $\text{LaIIIb}_2$  bei Tageslicht fast ganz farblos, bei Gaslicht sehr blass rosa;

endlich bei Fraction  $\text{LaIIIb}_1$  bei Tageslicht grünlich gelb, bei Gaslicht schmutzig rosa. Bei dieser Fraction hatte also schon durch das Oxydverfahren eine merkliche Spaltung des Didyms in seine Componenten stattgefunden.

Wegen der sehr zeitraubenden und unangenehmen Arbeit mit den erwähnten völlig amorphen und ziemlich voluminösen basischen Nitratniederschlägen wurde nicht weiter versucht, nach dieser Methode ganz didymfreies Lanthansalz und lanthanfreies Didymsalz darzustellen, vielmehr wurden die Fractionen  $\text{LaIIa}$ ,  $\text{DiIIIb}_2$  und  $\text{DiVa}$  als nahezu gleichwerthig vereinigt und die so erhaltenen 6 Fractionen des ganzen Materials dem Krystallisationsprocess ihrer Ammoniumdoppelnitrate unterworfen, wie im nächsten Abschnitt kurz auseinander gesetzt werden soll.

#### 4. Reindarstellung von Lanthansalz und theilweise Spaltung des Didyms in seine Componenten durch Krystallisation der Ammoniumdoppelnitrate.

Die Principien und die praktische Ausführung dieses Verfahrens hat Auer von Welsbach <sup>1)</sup> mit solcher Ausführlichkeit geschildert, dass seiner Beschreibung höchstens die Erwähnung von ein Paar Handgriffen hinzuzufügen bleibt, welche die sehr langwierige Arbeit etwas zu beschleunigen geeignet sind.

Die Krystallisation kann vortheilhaft in etwas tiefen Porzellanschalen der angemessenen Grösse ausgeführt werden, in welchen man die mit Salpetersäure angesäuerte Salzlösung auf einem Drahtnetz über kleiner Flamme erhitzt, bis auf der Oberfläche Kryställchen sichtbar werden, die nach Entfernung der Flamme beim Umrühren nicht wieder verschwinden. Diese Kryställchen sind nicht die des darzustellenden, in schönen, derben monosymmetrischen Tafeln und Prismen krystallisirenden Doppelsalzes  $\overset{'''}{\text{R}}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , sondern wahrscheinlich eine wasserärmere Verbindung. Wenn der grössere Theil des Lanthansalzes herausfractionirt ist, so ist es von

<sup>1)</sup> Wien. Acad., diese Berichte 1885, II, 317.

Wichtigkeit, dass die aus jeder Salzportion herzustellenden 6 bis 8 Fractionen annähernd von gleicher Grösse sind. Um dies nach Möglichkeit zu erreichen, ohne Wägungen ausführen zu müssen, setzt man aus der Spritzflasche ein wenig kaltes Wasser zur heissen Flüssigkeit, rührt um und bringt ein Tröpfchen derselben auf ein Uhrglas. Dann fügt man mittels einer Pincette mit Platinspitzen eine Spur krystallisirten Salzes einer ungefähr gleichwerthigen Fraction zu und rührt mit einer der Pincettespitzen. War nicht zu viel Wasser in die Schale gespritzt, so beginnt die Krystallisation im Tropfen augenblicklich und ist in wenigen Secunden beendet. Sollte der ganze Tropfen breiförmig erstarren, so spritzt man vorsichtig mehr Wasser in die Schale und wiederholt den Versuch auf einer anderen Stelle des Uhrglases. So gelingt es bei einiger Uebung leicht, aus der Menge der im Tropfen entstehenden Krystalle die Quantität der aus der ganzen Lösung erhältlichen zu beurtheilen. Nachdem man die Lösung auf die richtige Concentration gebracht, setzt man von den auf dem Uhrglase befindlichen Krystallbrei (der durch Erwärmen des Uhrglases und erneuerte Krystallisation beliebig verdickt werden kann) zu der nach kurzem Einstellen der Schale in Wasser an der Luft erkaltenden Flüssigkeit am Rande so lange kleine Mengen hinzu, bis man die Entstehung von Krystallen bemerkt, dann wird der Rest des Krystallbreies noch auf zwei andere Stellen der Schale vertheilt und diese je nach der Grösse des Inhalts 6—12 Stunden gut bedeckt sich selbst überlassen. Eine längere Krystallisation bis 24 Stunden ist nur im Anfang erforderlich, wo man es mit grösseren Salz mengen zu thun hat. Im Laufe der Arbeit geschieht es oft, dass sich in einzelnen Fractionen die vorhandenen Verunreinigungen an Calcium-, Eisenoxydnitrat u. s. w. und überschüssig zugesetztes Ammoniumnitrat in solcher Menge anhäufen, dass die Lösung nicht mehr zur Krystallisation gebracht werden kann. Dann ist die Fraction mit Oxalsäure zu fällen und das Oxalat von neuem in das Doppelsalz zurück zu verwandeln.

In Bezug auf die Bildung der einzelnen Krystallisationsreihen, wurde mit obigem Material wie folgt verfahren. Nachdem die in Arbeit genommene Salzmasse in 6 bis 8 Krystallanschlüsse der ersten Reihe zerlegt war, wurde jeder der letzteren wieder in 5 bis 6 Antheile gesondert, so dass einige 40 Fractionen resultirten. Von diesen wurden alle diejenigen mit einander vereinigt, welche bei annähernd gleicher Concentration, in gleich geformten Glasgefässen mit einander verglichen, keinen Unterschied im Farbenton erkennen liessen. Hierdurch reducirte sich die Anzahl der Fractionen auf einige 20. Von diesen wurden die mit geraden Nummern in der Weise zur Krystallisation gebracht, dass etwa die Hälfte der darin gelösten Salzmasse auskrystallisirte und dann jedesmal die Mutterlauge zur nachfolgenden,

die Krystalle aber zur vorhergehenden Fraction gefügt, nachdem erstere in der Schale mit wenig concentrirter Salpetersäure abgespült worden waren. Die Krystalle von Fraction 2 kamen also zu Fraction 1, Mutterlauge und Waschsäure zu Fraction 3, die Krystalle von Fraction 4 zu Fraction 3, Mutterlauge und Waschsäure zu Fraction 5 u. s. w.

Die so dargestellten etwa 10 Fractionen wurden dann als 2. Reihe bezeichnet. Durch abermalige Zerlegung jedes dieser Antheile in 5 bis 6 Krystallanschüsse und Zusammengiessen der gleichgefärbten Lösungen erhielt man von letzteren wieder einige 20, welche durch Anwendung des obigen Halbierungsverfahrens circa 10 Fractionen der 3. Reihe lieferten u. s. w. Diese Fractionen wurden in jeder Reihe mit römischen Ziffern bezeichnet, die durch Spaltung von Fraction I gewonnenen Einzelfractionen mit  $I_1, I_2, I_3$ , die durch Spaltung von Fraction II gewonnenen mit  $II_1, II_2, II_3 \dots$ . Wenn sich gegen Ende des Processes Unterschiede in der Färbung nicht mehr wahrnehmen liessen, so wurde, wie auch gewöhnlich bei noch erkennbaren Farbenunterschieden, Fraction  $I_3$  mit  $II_1$ , Fraction  $I_4$  mit  $II_2$ , Fraction  $I_5$  mit  $II_3$  und  $III_1$ , Fraction  $II_4$  mit  $III_2$ , Fraction  $II_5$  mit  $III_3$  und  $IV_1$  u. s. w. vereinigt.

Von den mittels des Oxydverfahrens erhaltenen Salzantheilen wurde zunächst der aus der Vereinigung von 3 der mittleren Fractionen hervorgegangene durch eine Anzahl von Krystallisationen in Antheile gesondert, welche etwa den gleichen Grad von Trennung erfahren hatten, wie die oben mit  $LaIIIb_1, LaIIIb_2, DiIVa$  und  $DiIVb$  bezeichneten Antheile und dann vereinigte man die letzteren nach einander mit den gleichwerthigen Fractionen jener Reihe. Mit diesem Material wurde die Krystallisation bis zur 8. und 10. Reihe fortgesetzt und dadurch fast alles vorhandene Lanthan, meist als schwach grünlich gefärbtes Salz, abgeschieden. Die Didymfractionen wurden bei Seite gestellt.

Endlich wurde auch die Didym-Hauptfraction  $DiIIIa_1$ , welche etwa 270 g fast lanthanfreier Erden enthielt, nach Ueberführung in das Ammoniumdoppelsalz in Arbeit genommen. Da nach Auer von Welsbach die Spaltung des Didyms bei Gegenwart von Lanthan leichter vor sich geht, so wurde diese Fraction wieder mit einer stark grünlich gefärbten Lösung von Lanthansalz, die etwa 70 g Oxyd enthielt, vermischt und die Mischung durch 4 Reihen von Krystallisationen fractionirt. Nach Herstellung der 4. Reihe wurde das in den ersten Fractionen zum grössten Theil wiedergewonnene Lanthansalz abermals auf die mittleren und letzten Fractionen vertheilt, dann aber mit dem Lanthanzusatz aufgehört.

Da es hauptsächlich darauf ankam, das Verhalten der sämtlichen im Rohmaterial vorhandenen Erden (ausser den Ceroxyden) gegenüber dem Krystallisationsprocess der Ammoniumdoppelnitrate

festzustellen, so wurde die Abscheidung der schwach basischen Erden der Yttriumgruppe durch das Oxydverfahren absichtlich unterlassen; dagegen wurde die letzte syrupförmige und unkrystallisirbare Mutterlauge der soeben erwähnten 4. Reihe vor dem Lanthanzusatz mit Oxalsäure ausgefällt, das Oxalat in Oxyd verwandelt, in Salzsäure gelöst und die Lösung durch überschüssiges feinpulvriges Kaliumsulfat gefällt. Der Niederschlag wurde sorgfältig mit gesättigter Kaliumsulfatlösung ausgewaschen<sup>1)</sup> und durch Kochen mit sehr überschüssiger Natronlauge zersetzt. Das fleischfarbene, ziemlich dichte Hydroxyd wurde nach dem Auswaschen mit heissem Wasser wieder in Salzsäure gelöst und lieferte durch Fällung mit Oxalsäure etc. 51,6 g Erden, welchen nun erst nach Ueberführung in das Ammoniumdoppelsalz etwa 30 g Lanthanoxyd in Form von grünlichem Doppelsalz hinzugefügt wurden. Jetzt erhielt man Krystalle der normalen Form, aber nur in dünnen Lamellen, welche die zähe Mutterlauge sehr fest hielten. Die Krystalle wurden daher abgesogen, mit wenig concentrirter Salpetersäure nachgewaschen und zusammen mit der vorhergehenden Fraction weiter fractionirt, während die jedenfalls noch ziemlich lanthanhaltige Mutterlauge unter der Bezeichnung Endfraction zurückgestellt wurde.

Man setzte die Krystallisation bis zur 8. Reihe fort, indem man die letzten, meist kleinen Portionen Mutterlauge einer jeden Reihe, auch noch die letzte Mutterlauge der 9. Reihe zu der Endfraction fügte und so alles nicht krystallisirbare aus dem Hauptmaterial entfernte. Hierauf vereinigte man die Fractionen dieser 8. Reihe mit den gleichwerthigen der obigen bei Seite gestellten Didymfractionen und fuhr mit der Krystallisation bis zur 14. Reihe fort.

Hierbei zeigte es sich, dass keineswegs nur die von Auer von Welsbach mit dem Namen Praseodidym<sup>2)</sup> bezeichneten Bestandtheile des Didyms in die ersten lanthanhaltigen Fractionen übergehen, sondern zugleich mit diesen auch sehr merkliche Mengen derjenigen, welche leichter lösliche Ammoniumdoppelnitrate bilden. Um daher die Scheidung möglichst weit zu treiben, genügte es nicht, aus den ersten grünen Didymfractionen alles Lanthan zu entfernen, vielmehr musste jetzt noch eine sehr grosse Zahl von Krystallisationen ausgeführt werden, um diese aus vorhergehenden Fractionen wieder zurückgekommenen leichter löslichen Bestandtheile nach den entsprechenden, am Ende der Reihe stehenden Fractionen zu transportiren.

<sup>1)</sup> Ueber die Beschaffenheit der aus der Kaliumsulfatlösung erhaltenen, nur etwa 3.5 g betragenden Erden siehe die II. Abhandlung.

<sup>2)</sup> Statt der eigentlich von Auer von Welsbach vorgeschlagenen Namen Praseodym und Neodym sollen hier die correcteren Praseodidym und Neodidym gebraucht werden.



Die grosse Menge des gewonnenen grünlichen Lanthansalzes wurde für sich zur völligen Reinigung weiter fractionirt und lieferte schliesslich 2 Hauptfractionen Lafraction I mit einem Gehalt an Lanthanoxyd von 119 g und Lafraction II mit einem solchen von 152 g. Diese beiden Fractionen liessen als nahezu gesättigte Lösungen der Ammoniumdoppelnitrate vor dem Spectralapparat in 12 bis 15 cm dicker Schicht keine Spur von Absorptionsstreifen erkennen, enthielten aber trotzdem noch geringe Mengen von Praseodidym, denn das aus beiden erhaltene Lanthanoxyd hatte einen schwachen Stich ins Röthliche, und als Lafraction I fast ganz, Lafraction II zum Theil nochmals einer fractionirten Krystallisation der Ammoniumdoppelsalze unterworfen und die letzten auf 1 bis 2 ccm concentrirten Mutterlaugen spectroscopisch geprüft wurden, waren noch schwache Andeutungen der 3 Praseodidymstreifen im blau und violett erkennbar.

Auf diese beiden Fractionen folgten 6 kleinere Fractionen, bei welchen die Grünfärbung immer deutlicher und stärker hervortrat.

Von den Didymfractionen wurden die ersten grün gefärbten bis zur 21. und 22. Reihe, die folgenden Zwischenfractionen sogar bis zur 25. Reihe weiter fractionirt, mit den mittleren und letzten Fractionen der Process aber nur bis zur 15. und 16. Reihe fortgesetzt.

Um eine möglichst vollständige Trennung der krystallisirbaren von den unkrystallisirbaren Bestandtheilen zu erzielen, wurden von der 10. Reihe an die letzten Mutterlaugen nicht direct zur Endfraction geführt, sondern zuerst in 2 Uebergangsfractionen besonders angesammelt. Von dieser wurde die erste zweimal umkrystallisirt, die beiden letzten Mutterlaugen zur 2. Fraction gegeben, dann auch ebenso die 2. Fraction zweimal umkrystallisirt und die hierbei resultirenden 2 Mutterlaugen mit der Endfraction vereinigt. Die reinen Krystalle der 1. Uebergangsfraction, entsprechend etwa 12 g Oxyd, und die der 2., etwa 20 g Oxyd entsprechend, wurden gesondert aufbewahrt.

Nachdem zusammen mit den Krystallisationen der Lanthanfractionen gegen 3000 Krystallisationen ausgeführt worden waren, lieferte endlich das ganze übrige Didymmaterial 23 Fractionen, in denen nur noch bei den 3 ersten ein Lanthangehalt vorausgesetzt werden konnte. Die Absorptionsspectra dieser 23 Fractionen sowie der Endfraction sollen in der II. Abhandlung ausführlich besprochen werden.

Charlottenburg, im Januar 1892.

---