

ich der Ansicht Hantzsch's, die Frage nach der Constitution dieser Verbindungen endgültig in dem von ihm vertretenen Sinne entschieden zu haben, nicht beistimmen kann. Ich bin vielmehr nach wie vor der Meinung, dass man auf Grund des zur Zeit vorliegenden That-sachenmaterials der chemischen Natur der Oxyazoverbindungen am besten gerecht wird, wenn man an der Trennung dieser Substanzen in Chinonhydrazone = Orthoderivate und echte Phenole = Para-verbindingen festhält.

Hrn. G. Mann sage ich für die eifrige und sorgfältige Ausführung des experimentellen Theils dieser Arbeit meinen besten Dank.  
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

### 218. Otto N. Witt und Walter Theel: Beiträge zur Kenntniss der Ceriterden.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hr. Otto N. Witt.)

Die chemische Industrie hat das berechtigte Streben, bei ihrer Arbeit keinerlei werthlose Nebenproducte aufkommen zu lassen. Wo sich solche dennoch einstellen, da besteht der einzig gangbare Weg zur Beseitigung des Uebelstandes in einer genauen Erforschung des unverwerthbaren Erzeugnisses. Es ist bekannt, mit welchem Erfolge dieser Weg betreten worden ist, als es sich darum handelte, die lästigen Nebenproducte der Gasfabrication zu Nutzen zu machen.

Seit der Mitte der neunziger Jahre hat sich ein neuer Zweig der chemischen Industrie entwickelt, welcher sich mit der Herstellung der für die Gasglühlichtbeleuchtung erforderlichen Thorium- und Cer-Salze beschäftigt. Die Gasglühkörper enthalten durchschnittlich 99 pCt. Thoriumoxyd und 1 pCt. Cerioxyd, und etwa im gleichen Verhältniss steht der Verbrauch an Nitraten der beiden Metalle, welche zur Imprägnirung der Glühstrümpfe benutzt werden. Der nächstliegende Weg zur Gewinnung dieser Salze wäre der, die Thorverbindungen aus Thorit, welcher etwa 60—70 pCt. Thorerde enthält, herzustellen, das erforderliche Cer aber aus Cerit zu gewinnen, welcher mindestens 50 pCt. Cerioxyd zu liefern vermag, und dessen bekanntes Vorkommen in Schweden reichlich genug zu sein scheint, um auf lange Zeit hinaus dem Bedarf zu genügen. Beide Mineralien sind Silicate und durch Säuren leicht aufschliessbar. In der That hat man im Anfang auf diese Weise gearbeitet. Sehr bald aber stellte es sich heraus, dass der Thorit in Norwegen nicht in annähernd denjenigen Mengen aufgefunden werden konnte, welche erforderlich gewesen wären, um dem Bedarf der Gasglühlichtindustrie

zu genügen. Es wurde nothwendig, andere Quellen für Thorerde zu suchen. Von den sehr wenigen Mineralien, welche einen Gehalt an diesem seltenen Oxyd aufweisen, erwies sich der Monazit als das zugänglichste, weil derselbe in den meisten Graniten als Einsprengung vorkommt, in die Verwitterungsproducte derselben übergeht und in Folge seines hohen specifischen Gewichtes, 4.9—5.2, bei natürlichen Schlämmprocessen nicht selten angereichert wird. Reichhaltige Lager von Monazitsand sind mehrfach bekannt, in Ausbeutung befinden sich gegenwärtig diejenigen von Nord-Carolina und die der Insel Alcobaca, Provinz Bahia in Brasilien. Von der Industrie wird der Bahia-Monazit dem carolinischen vorgezogen, weil er sich leichter verarbeiten lässt.

Der Monazit ist ein Cerophosphat, in welchem ein Theil des Cers durch die anderen Ceriterden vertreten ist. Die Thorerde ist kein integrierender Bestandtheil des Minerals, sondern nur eine ziemlich regelmässige Beimengung desselben, ihre Menge schwankt deshalb in weiten Grenzen. Der von der deutschen Industrie am meisten verarbeitete Bahia-Monazit enthält höchstens 5—6 pCt. Thorerde, während sein Gehalt an Erden der Ceritgruppe 50—60 pCt. und darüber beträgt; wovon etwa die Hälfte auf das Cer selbst entfällt. Diese Gehalte stehen in starkem Missverhältniss mit dem oben angegebenen Verbrauch der Gasglühlichtindustrie. Indem der Bedarf an Thorsalzen zur Verarbeitung gewaltiger Mengen von Monazit zwingt, kann nur ein verschwindender Bruchtheil der gleichzeitig mitgewonnenen Ceriterden in Form von Ceronitrat verwerthet werden, während für die Hauptmenge derselben eine nützliche Verwendung bis jetzt fehlt, wenn man von Vorschlägen absehen will, welche sich nicht auf die Eigenart dieser merkwürdigen Körper, sondern lediglich auf das Bestreben, sie irgendwie zu beseitigen, gründen. Selbst der beachtenswertheeste dieser Vorschläge, welcher einen Zusatz des Erdgemisches zu Glasflüssen empfiehlt, um durch die Rosafärbung, welche das Neodidym dem Glase ertheilt, eine physikalische Entfärbung desselben herbeizuführen, leidet an dem Uebelstande, dass das Praseodidym, welches in dem Gemisch enthalten ist, die Wirkung des Neodidyms etwa zur Hälfte wieder aufhebt und so durch unnütze Absorption die Lichtdurchlässigkeit des Glases herabsetzt.

Von der Ansicht ausgehend, dass es leichter fallen dürfte, nützliche Verwendungen für die Ceriterden aufzufinden, sobald es möglich wäre, dieselben in getrenntem Zustande und nicht mehr, wie es jetzt der Fall ist, in Form eines sehr complexen Gemisches, der industriellen Weiterbenutzung darzubieten, beschäftigt sich der Eine von uns schon seit längerer Zeit mit einer Nachprüfung der für die Trennung der Bestandtheile solcher Gemische vorhandenen

**Methoden.** Die vorliegende Mittheilung enthält einen Theil der dabei gewonnenen Erfahrungen, während andere Theile späteren Mittheilungen vorbehalten bleiben.

Für die Trennung des Cers vom Lanthan und den Didymmetallen, giebt es eine grosse Anzahl von Methoden, welche mehr oder weniger vollständig zum Ziele führen, wenn auch keine derselben für alle Zwecke als bequem bezeichnet werden kann. Weniger mannichfaltig sind die Methoden zur Trennung des Lanthans } von den Oxyden der Didymgruppe, und was schliesslich die Trennung dieser Letzteren unter sich anbelangt, so waren unsere Hilfsmittel bis vor Kurzem als völlig ungenügend zu bezeichnen. Es kann als erwiesen angenommen werden, dass Auer von Welsbach, der Entdecker des Praseodidyms und Neodidyms, weder das Erstere frei von Lanthan, noch das Letztere frei von Praseodidym erhalten hat<sup>1)</sup>, obgleich es ihm möglich war, sein schönes Fractionirungsverfahren in der amerikanischen Glühlichtsalz-Fabrik zu Gloucester City durch Waldron Shapleigh im grossartigsten Maassstabe durchzuführen zu lassen. Vom Neodidym kann man behaupten, dass es bis jetzt überhaupt noch nicht in reinem Zustande hergestellt worden ist. Dagegen ist das Praseodidym durch Carl v. Schéele mit Hilfe einer sinnreichen Modification der ursprünglichen Methode Auer von Welsbach's vollkommen rein dargestellt und in seinen verschiedenen Salzen genau untersucht worden<sup>2)</sup>.

Diese Modification bestand darin, dass Schéele nicht, wie alle Experimentatoren vor ihm, zunächst eine sorgfältige Scheidung des Cers von dem Gemische des Lanthans mit den Didymmetallen durchführte und alsdann die weitere Zerlegung des cerfreien Gemisches erstrebte. Er liess vielmehr absichtlich das Cer in dem Gemisch der Ammoniumdoppelnitrate verbleiben, nachdem er erkannt hatte, dass das Ceroammoniumnitrat (welches, wie die meisten Cerverbindungen mit dem entsprechenden Lanthanderivat die grösste Aehnlichkeit zeigt), gerade so wie das Lanthanammoniumnitrat die Eigenthümlichkeit hat, bei seiner Krystallisation das Praseodidym mit sich nieder zu reissen. Da aber das Lanthandoppelsalz etwas schwerer löslich ist, als das entsprechende Cersalz, so sammelt es sich in den ersten, vom Praseodidym noch freien Krystallfractionen an, und wenn endlich von Neodidym freies Praseodidym sich zu zeigen beginnt, so ist es nicht mehr

<sup>1)</sup> Vergl. C. v. Schéele, diese Berichte 32, 413 und W. Muthmann und L. Stützel, diese Berichte 32, 2657, sowie die dort angegebenen Quellen. Ferner W. Muthmann und H. Rölig, diese Berichte 31, 1725.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 409; Zeitschr. für anorgan. Chem. 17, 310; 18, 352. Ferner die Broschüre: Carl v. Schéele, Om Praseodym och några af dess Föreningar. Upsala, 1900.

mit Lanthan vergesellschaftet, wie bei dem Trennungsverfahren Auer von Welsbach's, sondern mit nahezu reinem Cersalz. Dieses Zwischenschieben des Cers zwischen das Lanthan und Praseodidym hat den unschätzbaren Vortheil, dass das Letztere im Gemisch mit einem Körper erhalten wird, welcher, wie das Cer, sich verhältnissmässig leicht durch Ueberführung in seine höhere Oxydationsstufe vom Praseodidym trennen lässt, während für die Trennung von Lanthan und Praseodidym wieder nur der Weg der fractionirten Krystallisation offen steht, welcher, wie Schéele mit aller Sicherheit gezeigt hat, niemals vollständig zum Ziele führt.

Bei unseren Versuchen zur Zerlegung der Didymmetalle haben wir Erfahrungen gesammelt, welche mit denjenigen Schéele's übereinstimmen und dieselben ergänzen. In einer langen Reihe von Versuchen, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. R. Hutzler angestellt hat, wurde festgestellt, dass die Methode der fractionirten Fällung eines cerfreien Erdengemisches mit verdünntem Ammoniak selbst bei lang fortgesetzter methodischer Durchführung zwar zu einer Anreicherung der Bestandtheile in gewissen Fractionen, niemals aber zu einer auch nur annähernden Trennung führt. W. Muthmann und H. Rölig<sup>1)</sup> erhielten, als sie bei einem derartigen Fällungsverfahren das Ammoniak durch Magnesia ersetzten, bezüglich der Abscheidung von Lanthan bessere Resultate, eine Trennung der Didymcomponenten auf diesem Wege haben sie nicht versucht. Wir haben ferner gefunden, dass das alte Mosander-Bunsen'sche Verfahren<sup>2)</sup> zur Gewinnung reinen Lanthans aus einem solchen Gemisch, welches sich darauf gründet, dass in einer langsam angewärmten Lösung der wasserfreien Sulfate in Eiswasser die Bildung des gewässerten Salzes für das Lanthan früher beginnt, als für die Didymmetalle, sehr zuverlässig ist und mit verhältnissmässig geringem Aufwande an Zeit und Mühe zu einem sehr reinen Lanthanpräparat führt.

Unzweifelhaft aber gebührt dem Schéele'schen Trennungsverfahren der Vorzug vor allen anderen, weil es in einer und derselben Operationsfolge nicht nur das Lanthan im Zustande der Reinheit abscheidet, sondern auch das Didym in seine Componenten zerlegt. Wir haben uns davon überzeugt, dass dieses Verfahren sehr gut zum Ziele führt. Ueber gewisse Modificationen, welche wir an demselben vorgenommen haben, behalten wir uns vor, später zu berichten. Für heute möchten wir nur über ein Verfahren Mittheilung machen, wel-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1718.

<sup>2)</sup> R. Bunsen, Spectralanalytische Untersuchungen. Poggendorff's Annalen 155 (1875), 375. Das Verfahren ist im Princip schon von Mosander angegeben, von Bunsen aber am angeführten Ort genauer beschrieben worden.

ches uns bei der Durchführung der Schééle'schen Trennung sehr zu Statten gekommen ist. Es ist dies ein Verfahren zur bequemen Abscheidung des Cers aus seinen Gemischen mit den anderen Ceriterden, wie es nothwendig ist, um die einzelnen, bei der Ausführung der Schééle'schen Trennungsmethode gewonnenen Fractionen aufzuarbeiten. Nur wenn man über ein solches Verfahren der Cerabscheidung verfügt, wird die Durchführung des Processes bequem und einfach.

Es sind schon sehr viele Methoden zur Trennung des Cers von den anderen Ceriterden angegeben worden. Mosander, der Entdecker des Lanthans und Didyms, behandelte die frisch gefällten Hydroxyde mit Chlor, wobei Lanthan und die Didymmetalle als Chloride und Hypochlorite in Lösung gehen, Cer aber als Cerihydrat (?) zurückbleibt. Diese Methode führt zu keiner scharfen Trennung, obgleich sie nach unseren Erfahrungen unter gewissen Umständen sehr nützliche Dienste zu leisten vermag und die scharfe Verurtheilung nicht verdient, welche ihr von manchen Seiten zu Theil geworden ist. Sie ist gewiss nicht schlechter als die von Bunsen (loc. cit.), Auer von Welsbach<sup>1)</sup>, Schottländer<sup>2)</sup>, Muthmann und Rölig (loc. cit.) und Anderen benutzte Extraction der geglühten Oxydgemische mit Salpetersäure, bei welcher eine Abscheidung des Cers überhaupt nur gelingt, wenn dasselbe in überwiegender Menge vorhanden ist. C. von Schééle selbst hat zur Abscheidung des Cers aus seinen Fractionen das ursprünglich von Debray<sup>3)</sup> angegebene Verfahren des »Abtreibens« der mit Kaliumnatriumnitrat gemischten Nitate benutzt, wobei das Cersalz zuerst zersetzt und in Cerioxyd verwandelt wird, während die anderen Metalle als noch unzersetzte Nitate beim Extrahiren der Schmelze in Lösung gehen. Endlich ist noch das von Winkler angegebene Verfahren der Oxydation des Cers mit Kaliumpermanganat zu erwähnen, welches neuerdings von Muthmann und Rölig dadurch vereinfacht worden ist, dass sie zur Fällung des Cerihydroxyds Zinkoxyd statt des von Winkler benutzten Quecksilberoxyds anwandten.

Alle diese Verfahren sind für den oben angegebenen Zweck wenig geeignet. Von einem Certrennungsverfahren, welches Hand in Hand mit der Schééle'schen Fractionierungsmethode arbeiten soll, muss man verlangen, dass es

1. erlaube, die mit der Cerverbindung gemengten anderen Metalle direct aus der Lösung der Ammoniumdoppelnitrate in einer Operation absolut cerfrei zu gewinnen, und dass es

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie 5 (1884), 514.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 382.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 96, 828.

2. das abgeschiedene Cer in einer Form liefere, in welcher es geeignet ist, wenn nöthig sofort wieder in den Kreislauf der Krystallfractionirung zurückzukehren.

Die zweite Bedingung schliesst die Verwendung des sonst recht bequemen Muthmann-Rölig'schen Verfahrens aus, bei welchem das Cerhydrat durch Mangan und wohl auch durch Zink verunreinigt abgeschieden wird und erst von diesen zu trennen wäre, ehe es in den Krystallisationsprocess zurückkehren dürfte. Das von Schéele benutzte Debray'sche Verfahren, welches noch am ehesten den gestellten Forderungen entsprechen dürfte, ist offenbar viel zu umständlich.

Wir haben nun ein sehr bequemes Hilfsmittel zur Erreichung des erstrebten Zweckes in den Persulfaten gefunden, von welchen sich das zu billigem Preise und in reinem Zustande im Handel erhältliche Ammoniumpersulfat am besten eignet.

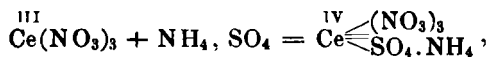
Die Ueberschwefelsäure ist — wie wir erst nach beendigter Ausarbeitung unseres Trennungsverfahrens festgestellt haben — schon früher zur Oxydation von Cero- zu Ceri-Verbindungen benutzt worden und zwar von G. von Knorre<sup>1)</sup>, welcher aber ganz andere Zwecke damit verfolgte und in ganz anderer Weise arbeitete, als wir. Bei Ausarbeitung seiner eleganten Methode zur volumetrischen Bestimmung des Cers mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd benutzte er die Zersetzung der beim Zusatz eines Ueberschusses von Ammoniumpersulfat zu einer sauren Cerosalzlösung frei werdenden Ueberschwefelsäure, um das Cer in seine höhere Oxydationsstufe überzuführen. Durch nachfolgendes Kochen wird dann der Ueberschuss an Ueberschwefelsäure rasch und vollständig zerstört, und es kann nun die Titration der gelösten Ceriverbindung stattfinden.

Im Gegensatz hierzu arbeiten wir in völlig neutraler Lösung und verwenden Mengen von Persulfat, welche die theoretische Menge kaum überschreiten. Dabei erhalten wir das Cer in Form eines unlöslichen Niederschlages. Der Vorgang, der sich dabei abspielt, ist folgender:

Im Gegensatz zu der freien Ueberschwefelsäure sind die Persulfate — wenigstens die des Ammoniaks und der Alkalien — verhältnissmässig beständig und haben das Bestreben, in saure Sulfate überzugehen, worauf ihre oxydirende Wirkung beruht. Wird nun ein Mol.-Gew. eines neutralen Cerosalzes mit einem Mol.-Gew. Persulfat in wässriger Lösung zum Sieden erhitzt, so geht das dreiwertige Cer in vierwertiges über, aber das gleichzeitig gebildete saure Sulfat reicht gerade hin, um mit seinen sauren Eigenschaften die neue Valenz

<sup>1)</sup> Bestimmung des Cers bei Gegenwart von seltenen Erden. Zeitschrift für angew. Chemie 1897, S. 719.

des Cers abzusättigen, es wird, mit anderen Worten, ein neutrales Cerisalz entstehen müssen. In einfacherer Form lässt sich der Vorgang durch die nachfolgende Gleichung:



ausdrücken, wobei es freilich zweifelhaft ist, ob ein Ceri-Ammoniumsulfat-Nitrat von der angenommenen Zusammensetzung als chemisches Individuum existirt. Dasselbe wird vielmehr nur als Zwischenstufe auftreten und sich sogleich, eventuell mit den sonst noch in der Lösung vorhandenen Salzen, umsetzen. Immerhin bleiben in einer solchen Lösung die Verhältnisse von Basen zu Säuren im Zustande des Gleichgewichts. Nun aber sind neutrale Cerisalze in wässrigen Lösungen nicht existenzfähig, sie dissociiren sich, indem freie Säure sich bildet und gleichzeitig basisches Cerisalz entsteht. Erst wenn durch eine derartige Zersetzung eine gewisse Menge von freier Säure in der Flüssigkeit sich gebildet hat, bleibt weiter sich bildendes Cerisalz unzersetzt. Die basischen Cerisalze sind in Wasser völlig unlöslich, sie scheiden sich daher in Form eines rahmfarbigen Niederschlages aus. Würde man nun die bei ihrer Bildung sich einstellende Säuerung bestehen lassen, so würde nur ein Theil des in der Flüssigkeit enthaltenen Cers in Form eines unlöslichen Salzes gewonnen und von den Verbindungen der anderen Erden, welche durch diesen ganzen Vorgang garnicht berührt werden, getrennt werden, ausserdem aber würde freie Ueberschwefelsäure entstehen, welche in der heissen Flüssigkeit einem raschen Zerfall preisgegeben wäre, ohne auf noch vorhandene Ceroverbindung einzuwirken. Um diese beiden Uebelstände zu vermeiden, muss die Flüssigkeit während des Vorgangs genau neutral erhalten werden, indem man die beim Zerfall des Cerisalzes entstehende freie Säure in dem Maasse absättigt, in welchem sie sich bildet. Alkalisch darf man die Flüssigkeit nicht machen, weil in diesem Falle die vorhandenen anderen Metalle der Ceritgruppe in Form ihrer unlöslichen Hydroxyde ausgefällt werden und dem basischen Cersalz sich beimengen würden.

Leider ist es nicht möglich, diese Bedingungen in der Weise zu erfüllen, wie es so häufig bei organischen Arbeiten geschieht, durch Zusatz eines Ueberschusses von essigsaurem Natrium. Denn einerseits hält auch die Essigsäure genau so wie die Mineralsäuren die Dissociation des neutralen Cerisalzes auf, andererseits scheint sie selbst durch das Persulfat verbrannt zu werden, indem unter starkem Schäumen Kohlendioxyd entweicht. Dagegen gelingt es leicht, die erforderliche Neutralität der Flüssigkeit durch zeitweiliges, vorsichtiges Absättigen mit Carbonaten herzustellen, da die Reaction zwischen Persulfat und Cersalz ganz langsam und regelmässig verläuft und zu

oft wiederholter Prüfung des Zustandes der Flüssigkeit vollauf Zeit giebt. Auch braucht man im Anfang mit dem Zusatz des Neutralisationsmittels nicht ängstlich zu sein, denn selbst wenn etwas Lanthan oder Didym als Carbonat ausgefällt werden sollte, so geht dasselbe bei der wiederkehrenden sauren Reaction der Flüssigkeit immer wieder in Lösung. Nur gegen das Ende der Operation muss eine völlig neutrale Reaction mit grosser Genauigkeit innegehalten werden, weil sich sonst Lanthan oder Didym dem Cerniederschlage beimengen würde.

Das strenge Innehalten der Neutralitätsgrenze gelingt sehr leicht und sicher auf Grund folgender Beobachtungen. Die neutralen Ammoniumdoppelnitrate der Cererden zeigen in wässriger Lösung eine ganz leicht saure Reaction gegen blaues Lakmuspapier, sie reagiren dagegen völlig neutral gegen Congopapier, welches Letztere nur durch freie Mineralsäure gebläut wird. Man braucht also nur die siedende Flüssigkeit stets gleichzeitig mit Lakmus- und Congo-Papier zu prüfen und das Neutralisationsmittel in solcher Menge zuzusetzen, dass Congopapier nicht mehr von der Flüssigkeit gebläut, Lakmuspapier aber noch geröthet wird.

Was nun das zuzusetzende Neutralisationsmittel anbelangt, so liegt es natürlich am nächsten, verdünntes Ammoniak oder die Carbonate der Alkalien zu verwenden, welche in verdünnten (2—4-proc.) Lösungen zu benutzen sind. Es gelingt aber bei Anwendung dieser Hilfsmittel nicht, den Cerniederschlag frei von den anderen Erden zu erhalten und so vollständig auszuwaschen, dass das Filtrat mit Ammoniumoxalat keine Reaction mehr giebt. Diese Erscheinung beruht auf folgenden Gründen. Der Cerniederschlag ist nicht, wie bei der Methode von Muthmann und Rölig, Cerhydroxyd, sondern ein basisches Cerisulfat, wie sich sehr genau bei der Lösung desselben in Salzsäure feststellen lässt, wobei normales Cerosulfat als weisses Krystallmehl zurückbleibt. Das basische Sulfat reagirt nun während des Fortschreitens der Reaction mit den Nitraten der anderen Erden, welche sich in der überstehenden Flüssigkeit befinden; es werden die schwer löslichen gewässerten Sulfate des Lanthans und Didyms niedergeschlagen, während das basische Cerisulfat in das ebenfalls völlig unlösliche, basische Cerinitrat übergeht. In Folge dieser Vorgänge enthält die vom Cersalz abfiltrirte Flüssigkeit nicht nur Nitrate, sondern auch Sulfate des Lanthans und Didyms — welche sich bei etwaigem Eindampfen der Lauge in Krystallen abscheiden —, aber auch in dem Cerniederschlage sind solche noch enthalten und verursachen die schwierige Auswaschbarkeit desselben. Wo es auf eine völlige Befreiung des Cers von seinen Begleitern nicht ankommt, also dann, wenn man beabsichtigt, das Cer in den Kreislauf der fractionirten Krystallisation zurückkehren zu lassen, ist immerhin die Neu-



tralisation der Reactionsflüssigkeit mit Sodalösung als einfachstes Hilfsmittel zu empfehlen. Will man aber auch das Cer möglichst frei von den anderen Erden haben, so ist es besser, kohlen-saures Calcium zur Neutralisation zu benutzen. Es entsteht dann Gyps als Nebenproduct der Reaction, welcher sich dem Cerniederschlage be-mengt und mit den Nitraten der anderen Erden nicht umsetzt. Noch sicherer wirkt in dieser Beziehung Baryumcarbonat, aber der bei der Umsetzung desselben in neutraler Lösung gebildete schwefelsaure Baryt ist so fein vertheilt, dass er beim Abfiltriren des Cernieder-schlages durch die Filter geht und dieselben verstopft. Auch scheint das intermediär entstehende Baryumpersulfat sich freiwillig zu zer-setzen, ohne auf das Cersalz einzuwirken, wie sich aus der Thatsache ergibt, dass bei der Verwendung von Baryumcarbonat der Verbrauch an Persulfat weit über das Theoretische hinausgeht und nicht mehr controllirbar ist. Wird die Neutralisation mit Calciumcarbonat vor-genommen, so wird selbstverständlich Ammoniumoxalat als Prüfungs-mittel der Filtrate unverwendbar, wohl aber kann man durch Zusatz von Ammoniak zu den Filtraten den Punkt, bei welchem das Aus-waschen beendet ist, sehr genau feststellen.

Die Filtrirbarkeit des Cerniederschlages ist eine vortreffliche, auch lässt sich derselbe leicht und vollkommen auswaschen, ohne jemals schleimig zu werden, wie es die Cerverbindungen sonst nur zu leicht thun. Beim Trocknen springt der Cerniederschlag glatt vom Filter ab und bildet ein seidenglänzendes, leicht zerreibliches Product von blasser Crémefarbe. Dasselbe löst sich beim Kochen in mässig verdünnter Salpetersäure zu einer orangeröthen Flüssig-keit. Will man das ursprüngliche Ceroammoniumnitrat wieder herstellen, so braucht man nur aus der entstandenen Lösung den Gehalt derselben an Schwefelsäure mit Baryumnitrat vorsichtig auszufällen, vom Baryumsulfat abzugießen, durch Zusatz von Wasserstoffsperoxyd nach der schönen Methode von G. v. Knorre das Cer aus dem Ceri- in den Cero-Zustand überzuführen (wobei die Flüssigkeit unter Aufbrausen durch Sauerstoffentwicklung mo-mentan farblos wird) und die überschüssige Salpetersäure durch Ammoniak zu neutralisiren. Aus der eingedampften Flüssigkeit krystallisirt dann reines Ceroammoniumnitrat in den charakteristischen grossen Tafeln und Säulen.

Die Filtrate vom Cerniederschlag unseres Trennungsverfahrens sind unter allen Umständen absolut cerfrei, wie sich durch die so ausserordentlich empfindliche Reaction von Lecoq de Boisbandran mit Hülfe von Wasserstoffsperoxyd in ammoniakalischer Lösung sehr leicht feststellen lässt. Sollte sich bei dieser Probe, welche man stets anstellen muss, die geringste Gelbfärbung des entstandenen Niederschlages zeigen, so rührt dies von einer unrichtigen Be-

messung des angewandten Persulfats her und ist dadurch sehr leicht zu rectificiren, dass man noch etwas Persulfat zu der ganzen Filtratmenge setzt, auf's Neue zum Kochen erhitzt und in der angegebenen Weise unter Benutzung von Congo und Lakmus neutralisirt. Aus den cerfreien Filtraten werden die darin enthaltenen Erden mit Hülfe von Ammoniumoxalat ausgefällt. Ist Calciumcarbonat zur Neutralisation benutzt worden, so müssen die Fällungen in stark saurer Lösung erfolgen. Zur völligen Beseitigung des Kalkes empfiehlt es sich, die Ceritoxide zunächst mit Ammoniak auszufällen, durch Decantation auszuwaschen, in Salzsäure zu lösen und nun erst als Oxalate abzuscheiden. ,

Zum Schlusse sei es uns gestattet, kurz zu beschreiben, wie sich auf Grund der vorstehend mitgetheilten Gesichtspunkte eine Trennungsoperation nach unserem Verfahren gestaltet. Das zu trennende Gemisch liegt in Form eines Ammoniumdoppelnitrates vor, dessen Cergehalt man in den meisten Fällen nicht kennen wird. Man betrachtet dasselbe als reines Ceroammoniumnitrat und verwendet die für dasselbe theoretisch erforderliche Menge an Ammoniumpersulfat, wodurch ein Ueberschuss an Letzterem verbürgt ist. 112 g des Doppelnitrats erfordern 23 g Ammoniumpersulfat. Man löst diese Salzmengen in 1 L heissen Wassers und erhitzt direct oder durch eingeleiteten Dampf zum Sieden. Die klare Flüssigkeit trübt sich nach wenigen Minuten und die Ausscheidung des basischen Cerisalzes beginnt. Sobald eine starke Trübung eingetreten ist, beginnt man mit den Tüpfelproben auf Lakmus- und Congo-Papier und versetzt mit dem Neutralisationsmittel, Sodalösung oder feinpulverigem Calciumcarbonat, portionenweise, bis die Congoreaction verschwindet. Die Säuerung der Flüssigkeit kehrt immer wieder, bis schliesslich, nach etwa halbstündigem Kochen, der Punkt erreicht ist, wo auch mehrere Minuten fortgesetztes Sieden die Congoreaction nicht wiederbringt. Man entfernt die Wärmequelle, worauf sich der schwere Cerniederschlag sofort zu Boden setzt. Er wird 2—3 Mal durch Decantation ausgewaschen, dann auf ein Filter geworfen und fertig gewaschen, bis im Filtrat die Gegenwart seltener Erden nicht mehr nachweisbar ist. Die weitere Verarbeitung des Filtrates und des Cerniederschlages ergibt sich aus dem weiter oben Gesagten.

Es bedarf wohl kaum der besonderen Erwähnung, dass die geschilderte Trennungsmethode keineswegs nur auf die Ammoniumdoppelnitrate der Ceriterden beschränkt ist, sondern sich, mutatis mutandis, auch auf jedes beliebige, andere Gemisch von Salzen derselben mit solchen Säuren anwenden lässt, welche widerstandsfähig gegen Persulfate sind.

Charlottenburg, Technisch-chemisches Laboratorium der K. Technischen Hochschule, 1. Mai 1900.