

Bei Chinin konnte beim 10-stündigen Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 180° der alkoholischen Lösung von je 1 Mol.-Gew. der Ausgangsproducte keine Addition beobachtet werden. Durch längeres Extrahiren mit Aether wurde aus dem schmierigen Reactionsproducte schliesslich das Chinin zurückgewonnen.

### 582. G. P. Drossbach: Ueber das Cerium.

(Eingeg. am 22. November; mitgeth. in d. Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

Die in der Litteratur der letzten Zeit wiederholt aufgetauchten Behauptungen, dass das Cerium aus mindestens zwei Elementen bestehe, veranlassen mich, hiermit eine Arbeit zu veröffentlichen, die ich zur endgültigen Entscheidung dieser, für die Technik wichtigen Frage schon vor längerer Zeit unternommen hatte. Da hier, wie auf vielen anderen Gebieten, die Laboratoriumsversuche durch die technischen Arbeitsmethoden überholt sind, gebe ich das von mir befolgte Verfahren an Stelle der trockenen Resultate wieder. Als Ausgangsproduct diente das rohe Ceriumcarbonat des Handels ( $\mathcal{M}$  50.— pro 100 kg), von welchem 250 kg, mit Wasser zum Teige angerührt (um Ueberschäumen zu vermeiden), in der eben ausreichenden Menge roher Salzsäure gelöst wurden. Durch Zusatz von Schwefelkaliumlösung wurden die vorhandenen Schwermetalle gefällt und aus der klar decantirten Lösung in grossen Holzgefässen das Cer mit Hilfe von alkalischer Chlorkalklösung unvollständig (90 pCt. des erforderlichen Chlorkalkes) gefällt. Der tiefgelbe Niederschlag wurde abgepresst und ausgewaschen. Bei genügend sorgfältigem Arbeiten enthält dieses Product nur noch wenig Didym, aber relativ viel (mehr als 2 pCt.) Lanthan und Yttererden. Durch Waschen mit verdünnter Salpetersäure könnte man einen Theil des Didyms u. s. w. entfernen. Durch Lösen in concentrirter Salpetersäure erhält man (unter Chlorentwicklung) Cerinitrat, aus dessen Lösung Ceriammoniumnitrat durch Aussalzen mit Ammoniumnitrat fast quantitativ gewonnen werden könnte. Da aber die beiden Ceroammoniumnitate mindestens ebenso leicht krystallisiren, durch zufällige Verunreinigungen nicht dissociiren und die Reinheit leichter controllirt werden kann, wurde die Gesamtmenge der Presskuchen mit heisser Oxalsäurelösung und etwas Salzsäure angerührt, wobei sich dieselben unter Kohlensäureentwicklung rasch in schweres Oxalat verwandeln, aus welchem sich die nicht unerheblichen Verunreinigungen von Eisen, Kalk u. s. w. leicht auswaschen lassen. Das Oxalat wurde durch einen grossen Sodaüberschuss zersetzt und das ausgewaschene Carbonat in Salpetersäure gelöst. Die völlig farblose

Lösung zeigte noch deutlich die Absorptionsbänder des Didyms in dicken Schichten, nicht aber beim Beobachten in der üblichen Eprouvette. Es sei darauf hingewiesen, dass sich zur Beobachtung der Absorptionsspectren ein stark zerstreues Prismsystem nicht eignet, weil die matten Absorptionsschatten verdünnter Lösungen leicht übersehen werden, während ein geradsichtiges Spectroscop die Absorptionsbänder in Form tiefschwarzer Linien zeigt, abgesehen von dem Vortheile, das ganze Spectrum gleichzeitig übersehen zu können. Man lernt es bald, das Spectrum aus dem Gesamtcharakter des Bildes richtig zu deuten, ohne die einzelnen Linien mühselig ausmessen zu müssen.

Die Nitratlösung, mit Ammoniumnitrat versetzt und eingedampft, liefert je nach der angewendeten Menge Ammoniumnitrat entweder die in bis 20 cm laugen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirenden Salze,  $Ce_2(NO_3)_6, xNH_4NO_3 + aq^1)$  oder das in grossen (anscheinend rhombischen) Tafeln krystallisirende  $Ce_2(NO_3)_6, 3NH_4NO_3, 10 aq.$

Beide Salze sind wenig hygroskopisch und krystallisiren sehr leicht unter Zurücklassung des Didyms in der Mutterlauge. Hartnäckiger haften dem Salze die Ytterterden und das Lanthan, eine Erscheinung, die ich auch beim Umkrystallisiren des Cerisalzes beobachtet habe. Dieses Doppelnitrat wurde nun einer systematischen fractionirten Krystallisation unterworfen, und zwar wurden im Laufe von 7 Monaten mehr als zweihundert Krystallisationen ausgeführt. Weit von einander abliegende Fractionen wurden nach dem Auer'schen basischen Verfahren geprüft, zum Theil in das Dioxysalz übergeführt und dieses durch heisses Wasser zersetzt, aber alle so erhaltenen Fractionen unterschieden sich nicht im Geringsten von Cerpräparaten, die bei genügender Sorgfalt nach den älteren Methoden erhalten werden konnten. Auch die Leuchtkraft der damit hergestellten Glühkörper war die gleiche. Nebenbei bemerke ich, dass keine der Fractionen beim Glühen ein rein weisses Cerdioxyd lieferte; das Oxyd zeigte stets einen blassgelben Schein. Auch das zur Reinigung technischer Cerisalze von Wyruboff und A. Verneuil empfohlene Verfahren lieferte ein Ceriumnitrat, das beim Glühen ein gelbliches Oxyd hinterliess, wenn reducirende Mittel (dazu gehört Weissglühhitze) ferngehalten wurden. Nach dieser Methode konnte kein didymfreies Präparat erhalten werden. Ueberhaupt geht ein Theil des Didyms hartnäckig mit den schwächst basischen Fractionen in den Niederschlag.

Was den Gehalt an Lanthan und Ytriumelementen anbelangt, so waren dieselben sicher schon nach drei Krystallisationen entfernt. Die

<sup>1)</sup> Es sind dies keineswegs Salze von constanten Zusammensetzung; dieselben gehen beim Umkrystallisiren allmählich in das zweite Salz über. Ein Salz mit 6 Mol. Ammoniumnitrat wurde wiederholt erhalten. Nur das Salz mit 3 Mol. Ammoniumnitrat diente dem fractionirten Krystallisiren.

Trennung der Yttriumelemente von den engeren Ceritoxiden mit Hilfe der Alkalidoppelsulfate gelingt nur, wenn die Ceritoxide nicht zu sehr vorherrschen. Bei der Verarbeitung der Monazite, die bis 4 pCt. Yttrium, Erbium und besonders Ytterbium enthalten, kommt diese Methode gar nicht in Frage.

Zur Abscheidung der letzteren löst man die frisch gefällten Oxalate in starker Pottaschelösung (Soda eignet sich der Schwerlöslichkeit des Natriumoxalates wegen weniger). Entgegen den Literaturangaben lösen sich sämtliche Elemente der Cerium- und Yttrium-Gruppe sehr leicht in concentrirten Alkalicarbonatlösungen. Giesst man diese Lösung in eine grössere Menge heissen Wassers, so fallen die Carbonate der Elemente der Cer-Gruppe zu Boden, während die Elemente der Yttriumgruppe in Lösung bleiben. Durch Säuren können sie als Oxalate, durch rohe Kalilauge als Hydrate ausgefällt und nun durch Ueberführung in Natriumdoppelsulfate weiter gereinigt werden. (Warum bisher das achtmal theurere Kaliumsulfat für diesen Zweck verwendet wurde, ist nicht einzusehen.) Auch die Löslichkeit der Yttriumelemente in Ammoniumcarbonat eignet sich weniger zur Trennung. Uebrigens ist es auch bei der Kaliumcarbonatmethode nothwendig, bald nach dem rasch erfolgten Absitzen der Ceritcarbonate zu decantiren, wenn mau Verluste vermeiden will.

Freiberg, am 16. November 1900.

### 593. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von Nitrosobenzol auf aromatische Hydrazine.

(Eingeg. am 30. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Wie ich einem Referat des Chemischen Centralblatts<sup>1)</sup> entnehme, theilt Hr. O. Spitzer in einem in der österreichischen Chemikerzeitung erschienenen Aufsatz mit, dass Nitrosobenzol und Hydrazobenzol nach der Gleichung:

$$2\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.NH.C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{.NO} = 3\text{C}_6\text{H}_5\text{.N:N.C}_6\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$$

reagiren, dass also »nur Azobenzol und Wasser erhalten wird«.

Ich habe die nämliche Reaction vor bald drei Jahren untersucht, bin aber zu einem anderen Resultat gekommen. Nach meinen Beobachtungen setzen sich die genannten Stoffe quantitativ im Sinne der Gleichung:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.NH.C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{.NO} = \text{C}_6\text{H}_5\text{.N:N.C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.OH}$$

zu Azobenzol und Phenylhydroxylamin um.

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1900 (II), 1108.