

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.

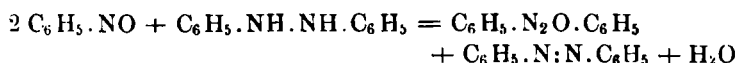
<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1900 (II), 1108.

Eine heisse, concentrirt alkoholische Lösung von 0.7 g Nitrosobenzol wurde mit einer ebensolchen von 1.2 g Hydrazobenzol vermischt, wobei die grüne Farbe der Ersteren sofort in Orange umschlug. Nach viertelstündigem Stehen der zum Schluss mit Leitungswasser gekühlten Flüssigkeit hatten sich 0.7 g reines Azobenzol (Schmp. 67°) abgeschieden, während weitere 0.5 g desselben Körpers (Schmp. 60°)<sup>1)</sup> aus der stark eingeeengten Mutterlauge durch Zusatz überschüssiger Salzsäure ausfällbar waren. Das Filtrat enthielt  $\beta$ -Phenylhydroxylamin und gab dasselbe, nachdem es mit Natriumbicarbonat alkalisirt war, an Aether ab; die Base (0.65 g) hinterblieb nach Entfernung des Lösungsmittels in fast reinem Zustand (Schmp. 78°, statt 80–81°).

$C_6H_5.N_2.C_6H_5$ . Ber. 1.19 g. Gef. 1.20 g.

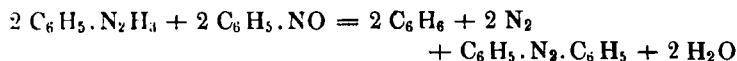
$C_6H_5.NH.OH$ . Ber. 0.71 g. Gef. 0.65 g.

Haber und Schmidt<sup>2)</sup> fanden, dass sich alkoholische Lösungen von Nitrosobenzol und Hydrazobenzol bei Gegenwart von Alkalien äusserst rasch im Sinne der Gleichung:

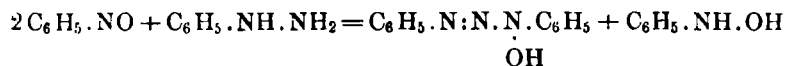


zu Azoxy- und Azo-Benzol umsetzen. Offenbar verläuft die Reaction — dieser Ansicht sind auch die Genannten — unter den von ihnen gewählten Versuchsbedingungen in gleicher Weise wie bei mir — nur dass das zunächst erzeugte Phenylhydroxylamin unter der reactionsbeschleunigenden Wirkung des anwesenden Natrons sich momentan mit dem noch unverbrauchten Nitrosobenzol zu Azoxybenzol vereinigt. —

Auch in Bezug auf die zwischen Nitrosobenzol und Phenylhydrazin stattfindenden Vorgänge gehen Spitzer's und meine Beobachtungen auseinander. Spitzer fand die Reaction nach der Gleichung:



ablaufend, während Büsdorf und ich aus Phenylhydrazin und Nitrosobenzol Phenylazohydroxyanilid und Phenylhydroxylamin erhielten<sup>3)</sup>:

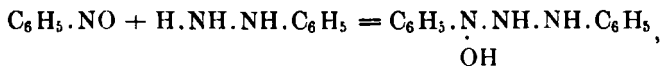


<sup>1)</sup> Der etwas zu niedrige Schmelzpunkt dieser zweiten Fraction ist vielleicht durch ganz geringe Mengen beigemischten Azoxybenzols bedingt.

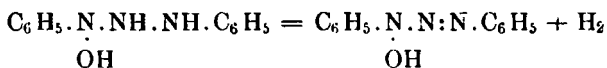
<sup>2)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. 3?, 280.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 103. Walther (Journ. f. prakt. Chem. 52, 144) erhielt Anilin, Mills (diese Berichte 28, Ref. 982) Azobenzol wie Spitzer.

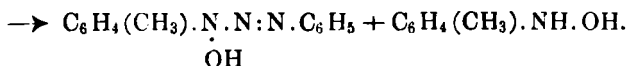
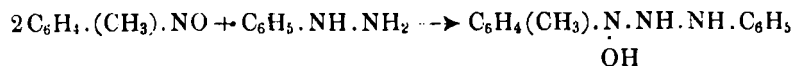
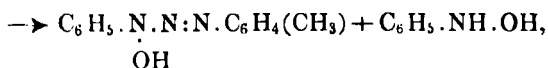
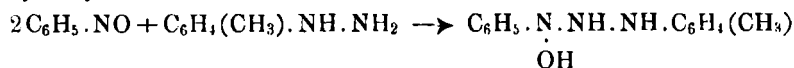
Nach früheren Darlegungen<sup>1)</sup> setzt sich der Process wahrscheinlich aus zwei Phasen zusammen: zuerst aldolartige Vereinigung der reagirenden Stoffe:



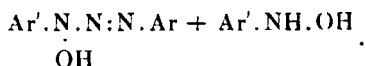
dann Zerfall der Hydrazoverbindung in den Azokörper und Wasserstoff, welcher Letzterer zur Umwandlung einer zweiten Molekel Nitrosobenzol in Phenylhydroxylamin verbraucht wird:



In analoger Weise haben Büsdorf und ich aus Nitrosobenzol und *p*-Tolylhydrazin *p*-Tolylazohydroxyanilid (Schmp. 130–131°) und Phenylhydroxylamin, aus *p*-Nitrosotoluol und Phenylhydrazin aber Phenylazohydroxy-*p*-toluid (Schmp. 123.5–124°) und *p*-Tolylhydroxylamin erhalten:



Ein Arylhydrazin,  $\text{Ar}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ , und ein Nitrosoaryl,  $\text{Ar}'\cdot\text{NO}$ , setzen sich demnach um zu



Ueber die Einwirkung von Nitrosoarylen auf asymmetrisch alkylirte Arylhydrazine ist schon früher von Bamberger und Stiegelmann berichtet worden<sup>1)</sup>.

Vermuthlich werden die Differenzen in den Beobachtungen von Spitzer und mir auf Verschiedenheit der Versuchsanordnung zurückführbar sein; welcher Art die von Ersterem gewählte war, ist dem kurzen Referat des Centralblatts nicht zu entnehmen.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 3554.