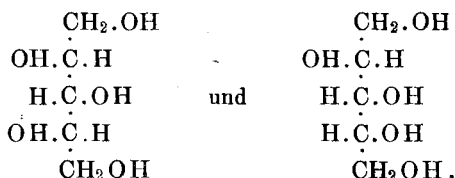


Das Oxim des Zuckers konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Durch Reduction der Ketose mit Natriumamalgam wurden die beiden Pentaerythrite erhalten:



deren Trennung indessen nicht auszuführen war, da sie weder als solche, noch in Form ihrer Acetale krystallisirt zu erhalten waren.

387. Robert Marc: Ueber den Einfluss eines Cer-Gehaltes im didym- und praseodym-haltigen Lanthan.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 20. Juni 1902.)

Bei Versuchen zur Darstellung von Salzen des Praseodymperoxydes nach der von Koppel¹⁾ auf das Cer angewandten Methode bediente ich mich gelegentlich eines gewöhnlichen Didymoxyds, welches ich für Cer-frei hielt, da es weder mit Wasserstoffsperoxyd, noch nach der von Knorre²⁾ angegebenen Methode mit Ammoniumpersulfat eine der Cer-Reaktionen gab. Dieses Didymoxyd hatte die gewöhnliche braune Farbe. Es wurde in Salzsäure gelöst, dann Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaction zugesetzt, und darauf ca. 1 Stunde lang unter Abkühlen Chlor eingeleitet. Die Hydrate lösten sich nun zu einer stark grüngelben, nach unterchloriger Säure riechenden Flüssigkeit auf, während ein kleiner Theil ungelöst zurückblieb. Beide Theile wurden nun wieder in Oxyd umgewandelt.

Es zeigte sich dabei, dass die Oxyde, die aus der Lauge erhalten wurden, die braune Farbe des Didyms verloren hatten und hell cementgrau geworden waren, während der kleinere, aus dem Ungelösten hervorgegangene Theil der Oxyde die braune Didymfarbe besass.

Es lag nun nahe, anzunehmen, dass die obige Manipulation eine Trennung des Didyms in seine Componenten hervorgerufen habe, und dass die graue Erde reines Neodym sei. Ein spectralanalytischer Versuch zeigte jedoch, dass die relative Intensität der Banden in den

¹⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 18, 305.

²⁾ Diese Berichte 33, 1924 [1900].

beiden Fractionen kaum verschieden war und also das graue Didym ebenso reich an Praseodym war, wie das braune Ausgangsmaterial.

Versuche, dem grauen Material durch Umfällen seine braune Farbe wiederzugeben, blieben erfolglos. Auch konnten durch eine qualitative Untersuchung keine fremden Bestandtheile in denselben entdeckt werden.

Als ich aber den ungelöst gebliebenen braunen Rest einer Prüfung mit Wasserstoffperoxyd unterwarf, erwies sich derselbe als Cerhaltig. Ausserdem beobachtete ich beim Auflösen des grauen Didyms in Salzsäure nicht die geringste Spur einer Chlorentwicklung, sodass es also als superoxydfrei angesprochen werden musste, im Gegensatz zu anderen Didymen.

Ich setzte zu der Lösung des grauen Didyms 1—2 pCt. Cerozalzlösung, fällte und verglühte die Mischung und erhielt jetzt wiederum ein braunes Didym, welches nun auch wieder eine Chlorentwicklung gab.

Dagegen zeigte eine Prüfung mit Wasserstoffsperoxyd keinerlei Cerreaction an, obgleich diese Methode als äusserst empfindlich beschrieben wird, und ich dieselbe bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über Yttererden auch als solche kennen gelernt habe.

Man hatte nun zunächst den Schluss zu ziehen, dass die Cergegenwart nothwendig ist, um das Praseodymoxyd zu Praseodymsperoxyd zu oxydiren und dadurch dem Didym seine braune Farbe zu geben. Cerdioxyd soll ja nach Bunte¹⁾ ein Sauerstoffüberträger sein. Die eingehenderen Untersuchungen ergaben jedoch, dass der Fall noch complicirter ist.

Zunächst stellte ich mir nach obigem Verfahren eine Reihe grauer Didymoxyde her, indem ich Materialien verschiedensten Ursprunges benutzte. Die Entfärbung gelang nicht immer nach der ersten Fraction, stets aber nach der zweiten. Ausser diesen Didymoxyden nahm ich noch ein Gemenge von Praseodym-, Lanthan- und Cer-Oxyd in Angriff, welches nur noch sehr geringe Mengen von Neodym enthielt. Die Entfärbung war bei diesem Material weit schwerer, als bei den Neodymhaltigen, obgleich es von vornherein nur eine hell rothbraune Färbung besessen hatte. Ich musste die Trennung viermal wiederholen, bis ich ein Oxyd hergestellt hatte, das weiss bis schwach lachsfarben war, wie das reine Lanthanoxyd, und keinerlei Superoxyd enthielt, wohl aber stark grüne Salze besass und im Spectrum die Anwesenheit von mindestens 20 pCt. Praseodym zeigte. Das Ausgangsproduct hatte ca. 40 pCt. des Letzteren besessen. Die Hälfte allen Praseodyms war also mit dem Cer zusammen ungelöst geblieben.

¹⁾ Bunte, Journ. für Gasbl. Bd. 41 [1898].

Ich hatte dieses von vornherein erwartet; denn ich habe die Erfahrung gemacht, dass jede einzelne der seltenen Erden stets von derjenigen in ihrem Verhalten am meisten beeinflusst wird, die ihr dem Atomgewicht nach am nächsten steht, und dass sie daher von dieser am schwersten zu trennen ist. So hängt das Gadolinium am Samarium, das Samarium am Neodym, Neodym am Praseodym und dieses wieder am Cer und Lanthan, entsprechend den Atomgewichten 156, 151, 145, 140, 139, 138.

Man kann daher bei allen diesen Elementen nicht von Eigenreaction reden, sondern ein jedes derselben wird von demjenigen seiner Nachbarn mehr beeinflusst, der stärker vertreten ist.

Nachdem nun eine Reihe verschiedener Didyme entfärbt, d. h. cerfrei gemacht war, stellte ich mir von denselben Lösungen von bestimmtem Gehalt her und ebenso eine Lösung von Cerosalz, deren Cergehalt ich sowohl durch Fällen und Wägen des Cerdioxyds, als auch durch Titration nach der von Knorre¹⁾ angegebenen Methode bestimmte. Ich möchte hier noch bemerken, dass diese letztere Methode ausserordentlich bequem ist und bei sorgfältigem Arbeiten vorzügliche Resultate liefert.

Es wurden nun zu der Lösung der Didymosalze gemessene Mengen Cerosalzlösung zugesetzt; dann wurden die Lösungen gefällt, verglüht und die Menge Chlor titriert, die sich beim Auflösen der Oxyde in Salzsäure entwickelt.

Es lag nun vor Allem daran, einwandfreie Methoden zu diesem Zwecke zu finden.

Vor allen Dingen machte das Verhalten der Erden beim Glühen Schwierigkeiten. Es ist nämlich nicht möglich, durch andauerndes und heftiges Glühen eine Gewichtconstanz zu erzielen, da sich hierbei stets wieder ein Theil des gebildeten Superoxyds zersetzt. Ich probirte daher diejenige Zeit aus, die 1 g Didymoxalat braucht, um in einer Gebläseflamme vollständig in Oxyd überzugehen. Die Flammenstärke war in allen Fällen gleich, und es wurde auch stets derselbe Platintiegel benutzt. Nach 10 Minuten langem Glühen war sämtliches Oxalat in Oxyd übergegangen. Diese Zeit wurde also bei allen Versuchen inne gehalten.

Was nun die Titration anbelangt, so mussten folgende Eigenschaften der Erden in Betracht gezogen werden: 1. Die Chlorentwicklung beginnt sofort auf Zusatz von Salzsäure. 2. Die salzsauren Lösungen der Erden geben mit Jodkalium eine carminrothe Färbung, die durch Stärkelösung nicht beeinflusst, dagegen durch Thiosulfat zerstört wird, doch ist die erforderliche Menge Thiosulfat sehr gross. Es gelang mir, diese rothe Verbindung jodfrei zu erhalten, indem ich

¹⁾ Diese Berichte 33, 1924 [1900].

zu der salzsauren Lösung Jodkalium zusetzte und das Jod im Kohlensäurestrom durch Erhitzen auf einer Asbestplatte abdestillirte. Die Zusammensetzung der rothen Lösung konnte ich noch nicht feststellen. Die fragliche Verbindung ist noch bei ziemlich hoher Temperatur beständig, wird aber durch Thiosulfat entfärbt, wobei allmählich eine Abscheidung von Schwefel stattfindet. Vielleicht enthält diese rothe Lösung ein Tetrajodid des Cers. Jedenfalls aber verhinderte die Bildung dieser rothen Verbindung, das Jod direct in der Lösung der Oxyde zu titiren, während die sub 1 erwähnte Eigenschaft die Verwendung des Bunsen'schen Chlorbestimmungsapparates ausschloss.

Diese Schwierigkeiten wurden durch folgende Anordnung überwunden.

An einem Bunsen'schen Kohlensäurebestimmungsapparat wurde an Stelle des Schliffes mit dem Chlorcalciumrohr ein doppelt gebogenes Röhrchen angeschmolzen, auf welches sich ein tubulirtes Kölbchen aufschieben liess. Der Apparat wird mit dem schwach angefeuchteten Oxyd und die Glaskugel mit concentrirter Salzsäure, das Kölbchen mit Jodkalium beschickt. Nun wurde die Salzsäure durch einen Kohlensäurestrom zu dem Oxyd getrieben und gleichzeitig der Hals der Vorlage durch ein eingeschliffenes Kugelrohr verschlossen, welches zum Theil mit Jodkalium gefüllt war. Der Kohlensäurestrom musste so stark sein, dass er die Flüssigkeitssäule am Herunterfallen in die Vorlage hinderte. Man erhitze nun das Bunsen-Kölbchen so lange, bis die Lösung auf ein Drittel ihres Volums eingeengt war. Nun wurde das Kugelrohr entfernt und die Vorlage durch Drehen in ein Becherglas entleert. Dieser Apparat war äusserst bequem und ich konnte mit demselben bis zu acht Bestimmungen an einem Tage ausführen.

Da die Menge des abgeschiedenen Jods in den meisten Fällen klein war, wurde mit $\frac{1}{100}$ n.-Thiosulfatlösung titirt. Sechs mit ein und demselben Didymoxyd ausgeführte Vorversuche ergaben gute Uebereinstimmung bis auf $\frac{1}{10}$ pCt.

Es wurden nun zuerst Bestimmungen mit den verschiedenen entfärbten Didymen und kleinen Zusätzen von Cer gemacht.

$\frac{1}{4}$ pCt. Cer rief nur eine sehr schwach braune Färbung hervor, ohne jedoch die geringste Spur von Superoxyd zu zeigen, sodass also auch das Cer nicht in Form von Dioxyd vorlag.

$\frac{1}{2}$ pCt. zeigte 0.2—0.25 pCt. Superoxydbildung, also immer noch weniger als der Cermenge entsprechen würde.

1 pCt. gab 0.7—0.76 pCt. Superoxyd

$1\frac{1}{2}$ » » 1—1.25 » »

2 » » 2—2.25 » »

So weit zeigten die verschiedenen Didymoxyde ziemliche Uebereinstimmung, bei weiterem Cerzusatz wurden die Abweichungen etwas

grösser. Auch eine Praseodym-Lanthanmischung hatte sich annähernd gleich verhalten, nur war hier die auftretende Braunfärbung nur sehr schwach. Die Nachweisbarkeit des Cers in den salzsauren Lösungen der betreffenden Oxyde begann zwischen $1\frac{1}{2}$ und 2 pCt. Cer.

Ich betrachtete nun speciell ein bestimmtes Didym, von dem ich eine grössere Menge Cer-frei gemacht hatte, und fand folgendes Verhalten.

$\frac{1}{4}$ pCt. Cer . .	kein Superoxyd
$\frac{1}{2}$ » » . .	0.25 pCt. Superoxyd
1 » » . .	0.76 » »
2 » » . .	2.25 » »
3 » » . .	8.01 » »
5 » » . .	14.76 » »
10 » » . .	35.89 » »
15 » » . .	45.18 » »

Die letzte Zahl ist ein wenig zu klein ausgefallen, da hier ein Theil des Cerdioxyds von der Salzsäure nicht mehr gelöst wurde. Die Grenze der Nachweisbarkeit des Cers beginnt gerade an demjenigen Punkt, wo die Erden sich mitzuoxydiren beginnen, d. i. zwischen $1\frac{1}{2}$ und 2 pCt. Cer. Untersuchungen, die ich an gewöhnlichen für Cer-frei gehaltenen Didymen vornahm, zeigten, dass dieselben sämmtlich zwischen 1—2 pCt. Superoxyd enthielten. Dies gilt jedoch nur insoweit, als dieselben das Praseodymoxyd in stark untergeordnetem Maasse enthalten. Das Verhalten der praseodymreicheren Oxyde werde ich weiter unten beschreiben. Auffallend war hauptsächlich bei den oben genannten Ergebnissen der Umstand, dass durch 15 pCt. Cer viel mehr Oxyd in Superoxyd übergeführt wird, als auf Grund spectralanalytischer Schätzung die betr. Erde an Praseodym enthielt, nämlich höchstens 15 pCt. Pr_2O_3 . Nach Abzug der 15 pCt. auf das Cerdioxyd entfallenden Superoxyds bleiben aber noch immer 30 pCt. Superoxyd. Es muss also auch Neodymoxyd unter dem Einfluss des Cers in Superoxyd übergegangen sein.

Ein weiterer Umstand, der Interesse verdient, ist der, dass die Cerreaction mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd oder mit Persulfat zwischen 2 und 10 pCt. Cer nur äusserst schwach ist. Bekanntlich beruhen die Methoden zum Nachweis des Cers darauf, dass entweder der farblose Niederschlag von Cerohydrat durch Wasserstoffperoxyd in den gelbrothen von Cerperoxydhydrat übergeführt wird, oder nach Knorre die farblose Cerosalzlösung durch Ammonpersulfat zu der rothgelben Cerisalzlösung oxydirt wird.

Es scheint also, dass zwischen Cer und Didym nicht nur beim Verglühen der Oxyde, sondern auch in den Hydraten und den Salzlösungen eine Wechselwirkung stattfindet.

Anders als die vorstehend beschriebenen Didymoxyde verhielt sich ein Praseodym-Präparat von Schottländer, welches im Spectralapparat so gut wie gar keine Neodymbanden zeigte. Seine Farbe war schwarzbraun. Eine Prüfung auf Cer ergab, dass solches nicht in nachweisbarer Menge vorhanden war. Trotzdem entwickelte dieses Präparat soviel Chlor, als 44.12 pCt. Superoxyd entsprach.

Ein Versuch, das Praseodymoxyd nach dem für das Didym beschriebenen Verfahren von Cer zu befreien und dadurch eventuell von Superoxyd frei zu erhalten, misslang. Das Praseodymhydrat löste sich auch bei stundenlangem Einleiten von Chlor nicht, sondern verhielt sich wie das Cer. Das zurückbleibende Hydrat löste sich in eiskalter Salzsäure zu einer grünen Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen unter Chlorentwicklung zersetzte. Die Möglichkeit zur Darstellung von Salzen des Praseodymdioxyds scheint also somit zu bestehen.

Nachdem der Versuch, das Praseodymoxyd von eventuell demselben beigemengten Cer zu befreien, gescheitert war, blieb keine Möglichkeit mehr, zu entscheiden, ob auch bei reinem Praseodymoxyd die Superoxydation durch Cer herbeigeführt wird.

Zwecks Untersuchung, wie sich das eben erwähnte Praseodymsuperoxyd in Gemischen mit Lanthan und Didym verhalten werde, wurden Mischungen der Salzlösungen in verschiedenen Verhältnissen gemacht und die erhaltenen Oxyde untersucht.

Ich mischte je 100 Theile La_2O_3 mit je 30, 50, 70, 90, 200 Theilen Pr_2O_3 .

Die 4 ersten Mischungen zeigten gar keine Chlorentwicklung. Das Praseodymoxyd, welches also für sich fast 50 pCt. Superoxyd zu bilden vermochte, bildete in einer Mischung mit gleichen Theilen Lanthanoxyd gar kein Superoxyd. Die 5. Mischung zeigte einen geringen Superoxydgehalt von 0.50 pCt.

Mischungen desselben Praseodymoxyds mit Didymen verhielten sich ähnlich, doch konnte hier bereits eher eine Superoxydbildung beobachtet werden.

Die Farbe des mit Praseodymoxyd versetzten Lanthans war bei 1 noch fast unverändert weiss bis schwach lachsfarben, wie dies bei dem reinen Lanthanoxyd der Fall ist. 2 und 3 zeigten eine leicht röthlichbraune Farbe und erst bei 5 trat die eigentliche graubraune Didymfarbe hervor.

Dieses Auftreten der braunen Farbe macht wahrscheinlich, dass in dem verwendeten Schottländer'schen Praseodym noch Cer enthalten ist, da aus allen meinen Versuchen hervorgeht, dass nur dieses die braune Farbe hervorzurufen vermag.

Reines Neodym erhielt durch Cerzusatz keine Braunfärbung und auch keine Superoxydbildung.

Ich stelle nun die Ergebnisse meiner Versuche zusammen:

1. Didymoxyd ist grau, wenn es gänzlich Cer-frei ist, braunes Didym ist stets Cer-haltig.

2. Unterhalb 2 pCt. lässt sich Cer im Didym nur an der Farbe des Oxyds erkennen, nicht dagegen durch Wasserstoffsuperoxyd oder Ammonpersulfat.

3. Die Menge des Superoxyds in den gewöhnlich für Cer-frei angesprochenen braunen Didymen, die das Praseodym in untergeordneter Menge enthalten, ist gleich der Menge des zugesetzten Cers.

4. Grössere Mengen von Cer im Didym oxydiren sowohl das Praseodymoxyd, als auch das Neodymoxyd, dagegen wird Neodymoxyd bei Abwesenheit von Praseodymoxyd von Cer nicht oxydirt.

5. Lanthan und Neodymoxyd wirken hindernd auf die Superoxydbildung des Praseodyms ein. Bei Abwesenheit dieser Erden scheint Praseodymoxyd bereits durch sehr geringe Mengen Cer vollständig in Superoxyd übergeführt zu werden, doch drückt die geringste anwesende Spur dieser Erden die Superoxydbildung stark herab.

Bekanntlich haben Brauner und auch andere Autoren aus der Menge des beim Auflösen in Salzsäure von Praseodymsuperoxyd entwickelten Chlors die Formel des Superoxyds berechnet. Sie sind aber nie zu übereinstimmenden Resultaten gekommen, ganz abgesehen davon, dass die von ihnen angegebenen Formeln sehr complicirt sind, daher wenig Wahrscheinlichkeit für sich haben.

Für diese Thatsache liefern obige Resultate eine gute Erklärung. Es ist wohl bei der bekannten Schwierigkeit der Trennung des Praseodymoxyds vom Neodym- und Lanthan-Oxyd kaum anzunehmen, dass die zur Untersuchung gelangten Praseodympräparate frei von allen Spuren dieser beiden Erden waren. Die Gegenwart dieser Spuren nun kann leicht eine Verminderung der Superoxydbildung von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{8}$ der Gesamtmenge hervorgerufen haben.

388. R. Albert, E. Buchner und R. Rapp: Herstellung von Dauerhefe mittels Aceton.

[Aus dem chem. Laborat. der Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 23. Juni 1902.)

Die Untersuchung labiler Inhaltsstoffe von lebenden Organismen wird dadurch erschwert, dass beim Tode Veränderungen derselben eintreten pflegen. So enthält beispielsweise Hefe, die auf gewöhnlichem Wege abgestorben ist, keine Zymase mehr. Die Isolirung dieses