

434. R. J. Meyer und M. Koss: Die Einwirkung alkoholischer Chlorwasserstoffsäure auf die Ceriterden.

(Eingegangen am 16. Juli 1902.)

Für die Darstellung leicht zersetzbarer und reducirbarer Chloride und Doppelchloride höherwerthiger Elemente aus den Oxyden verdient die alkoholische oder ätherische Chlorwasserstoffsäure als nicht dissociirendes Lösungsmittel in vielen Fällen den Vorzug vor der wässrigen Säure. J. Koppel<sup>1)</sup> hat diese Methode zuerst auf die Herstellung von organischen Doppelsalzen des bis dahin unbekanntem Certetrachlorids aus rohem Cerdioxyd angewandt und R. J. Meyer und H. Best<sup>2)</sup> zeigten dann, wie man auf analogem Wege das auf andere Weise schwer zugängliche Mangantrichlorid in Form von Doppelsalzen leicht und in guter Ausbeute gewinnen kann; ferner, dass auch die Doppelsalze des Bleitetrachlorids am bequemsten auf diese Weise erhalten werden.

Ausgehend von vergeblichen Versuchen, das gekennzeichnete Verfahren auf die Darstellung von Derivaten des Praseodymsuperoxyds anzuwenden, haben wir die Erfahrung gemacht, dass sich die Gewinnung der in Wasser und in wässriger Salzsäure so ausserordentlich leicht löslichen Chloride der seltenen Erden bei Anwendung von alkoholischer Salzsäure weit vortheilhafter gestaltet, da die Chloride in diesem Lösungsmittel bedeutend schwerer löslich sind und bei geeigneter Concentration beim Abkühlen der Flüssigkeit sofort auskrystallisiren. Wir hofften zunächst auf diese Weise zu den bisher nur auf trockenem Wege darstellbaren wasserfreien Chloriden zu gelangen, fanden aber, dass die sich ausscheidenden Producte stets Krystallalkohol enthielten, der beim Trocknen über Schwefelsäure nicht völlig entfernt werden kann, während beim Erhitzen auf 100° zugleich Chlor abgegeben wird. Versetzt man die concentrirte alkoholisch-salzsäure Lösung der Oxyde mit etwas Wasser, so krystallisiren die bekannten Chlorid-Hydrate aus. Letztere zeigen eine ausserordentlich verschiedene Löslichkeit in der alkoholischen Salzsäure. Während das Didymchlorid-Hexahydrat aus concentrirter Lösung schon in der Wärme auf Zusatz von etwas Wasser fast quantitativ auskrystallisirt, bleibt das Lanthanchlorid unter gleichen Bedingungen völlig in Lösung und kann erst durch Einstellen in eine Kältemischung zur theilweisen Ausscheidung gebracht werden. Das Cerchlorid nimmt in dieser Beziehung eine Mittelstellung ein. Wenn man aber die ausgeprägte Neigung der seltenen Erden zur Bildung von isomorphen Mischungen und gegenseitigen Verbindungen in Betracht zieht, so kann es nicht auffallen, dass diese grossen Löslichkeitsdifferenzen der Einzelsalze vollständig verwischt erscheinen, falls man gemischte Lösungen

<sup>1)</sup> Z. anorg. Chem. 18, 305 [1898].    <sup>2)</sup> Z. anorg. Chem. 22, 169 [1899].

krystallisiren lässt. Aus einer Lösung von Didym- und Lanthan-Oxyd in alkoholischer Salzsäure krystallisiren beide Chloride gemeinsam fast vollständig aus, sodass eine Trennung auf dieser Grundlage keinen wesentlichen Vortheil vor anderen Fractionirungsmethoden bieten dürfte. Bemerkenswerth im Hinblick auf die stark basische Natur der seltenen Erden ist schliesslich noch die Thatsache, dass die Chloride aus der alkoholisch-salzsäuren Lösung mit gewissen organischen Basen in Form krystallisirter alkoholhaltiger Doppelsalze gefällt werden. Unter ihnen sind die Pyridinsalze, die in Folgendem beschrieben werden, besonders charakteristisch. Sie sind in Wasser äusserst leicht löslich und zerfliessen an der Luft; ihre Beständigkeit nimmt vom Praseodym über das Neodym zum Cer und Lanthan successive zu, sodass also das Chlorid der basischsten Erde, nämlich des Lanthans, das beständigste Pyridindoppelsalz bildet, während man das umgekehrte Verhältniss erwarten sollte. Hieraus erklärt es sich, dass die nachfolgend mitgetheilten Analysen nur beim Cer und Lanthan wirklich befriedigende Resultate ergeben.

### 1. Didymchlorid.

Didymoxyd löst sich auch nach starkem Glühen in mit gasförmiger Salzsäure abgesättigtem absolutem Alkohol beim Erwärmen leicht auf. Die concentrirte<sup>1)</sup> gelbgrüne bis grünlich-braune syrupöse Lösung wird zur Klärung durch Asbest hindurchgesaugt und erstarrt beim Einstellen in Eiswasser zu einem Krystallbrei, der abgeseugt und mit wasserfreiem Aether ausgewaschen wird. Da das angewandte Oxyd nur wenig Praseodym enthielt, war die Farbe der Krystalle fast rein rosa. Die Analyse ergab unter Zugrundelegung des Atomgewichts 143 für Di, welches als Sulfat gewogen wurde, die Zusammensetzung  $\text{DiCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ :

$\text{DiCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ . Ber. Di 37.0, Cl 27.4.  
Gef. » 37.39, » 27.16.

Aus der im Exsiccator über Schwefelsäure und Aetzkali völlig getrockneten Substanz brennt der gebundene Alkohol beim Erhitzen auf Platin ab. Bemerkenswerth ist das völlig veränderte Aussehen, welches das Absorptionsspectrum der grünen alkoholisch-salzsäuren Lösung des Chlorids zeigt; man beobachtet im Vergleich zu der wässrigen Lösung auffallende Intensitätsänderungen und Verschiebungen der einzelnen Banden; auch scheinen neue Linien aufzutreten. Diese Erscheinung hängt offenbar mit dem Dissociationszustande der Lösung zusammen und ist den von Muthmann und Stützel<sup>2)</sup> mitgetheilten

<sup>1)</sup> Es wurde 1 Theil  $\text{Di}_2\text{O}_3$  in 4 Theilen Alkohol-Salzsäure gelöst.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 2653 [1899].

Beobachtungen ähnlicher Art an die Seite zu stellen. — Versetzt man die Lösung in der Wärme mit etwas Wasser, so scheidet sich beim Abkühlen nicht das Alkoholat, sondern das Hydrat mit 6 Mol. Wasser in Form sehr feiner rosa Nadelchen ab, die mit wasserfreiem Aether ausgewaschen werden können. Dasselbe ist, wie oben erwähnt, in der alkoholischen Salzsäure sehr schwer löslich und krystallisirt fast quantitativ aus. Beim Zusatz von Pyridin zu der grünen Lösung fällt sofort ein in feinen, fast farblosen Nadelchen krystallisirendes Didym-Pyridinalkoholat aus.

## 2. Praseodymchlorid.

Es wurde ausgegangen von rein schwarzem Praseodymsuperoxyd<sup>1)</sup>; dasselbe wird von alkoholischer Salzsäure in der Kälte kaum angegriffen und erst bei längerem Erwärmen und Kochen findet Lösung unter Reduction und Chlorentwicklung statt.

Wie beim gemischten Didym scheidet sich aus der Lösung ein Alkoholat und beim Zusatz von Wasser das bekannte Heptahydrat,  $\text{PrCl}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$ <sup>2)</sup>, in hellgrünen Nadeln ab, ebenso erhält man mit Pyridin ein Doppelsalz, welches in der Mutterlauge rein gelb erscheint, aber schon beim Auswaschen mit Aether, offenbar unter Wasseraufnahme, eine schwach grünstichige Färbung annimmt. Die Verbindung verändert sich beim Auswaschen und Wägen ziemlich schnell unter Pyridinabgabe und gleichzeitiger Wasseraufnahme, so dass ihre Zusammensetzung nur annäherungsweise festgestellt werden konnte. Die analytischen Resultate weisen aber mit ziemlicher Sicherheit auf die Formel  $\text{PrCl}_3 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl} + x \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  hin. Das Praseodym wurde als Sulfat bestimmt.

Gef. Pr 23.07, Cl 35.12,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ <sup>3)</sup> 32.65.

Hieraus ergibt sich das Atomverhältnis von Pr: Cl genau wie 1:6.

## 3. Neodymchlorid.

Neodymoxyd<sup>4)</sup> löst sich in alkoholischer Salzsäure leicht auf und giebt eine reine blaue Lösung. Alkoholat und Hydrat des

<sup>1)</sup> Dieses Präparat war von der Firma Chenal, Douilhet et Cie. in Paris bezogen worden und zeigte bei der spectrokopischen Prüfung nur schattenhafte Andeutungen von Neodymbanden, dürfte jedoch etwas Lanthan enthalten. Der Gehalt des Superoxyds an activem Sauerstoff betrug nach jodometrischen Versuchen sowie nach Reductionsversuchen im *H*-Strome übereinstimmend 3 pCt., was bei Annahme der Formel  $\text{PrO}_2$  einem Gehalt an 60 pCt. Superoxyd entsprechen würde.

<sup>2)</sup> Siehe v. Scheele, Zeitschr. für anorg. Chemie 18, 352 [1898] und Matignon, Compt. rend. 134, 427 [1902].

<sup>3)</sup> Aus der Stickstoffbestimmung berechnet.

<sup>4)</sup> Das hell graublaue Präparat stammte aus derselben Bezugsquelle wie das Praseodymsuperoxyd; es enthält keinen activen Sauerstoff.

Chlorids werden auf dieselbe Weise erhalten wie oben angegeben. Das Pyridindoppelsalz krystallisirt in zart blauen Nadeln aus, die sich schon beim Auswaschen mit wasserfreiem Aether unter Wasseraufnahme stellenweise oberflächlich rosa färben; bei längerem Verweilen der Substanz im Exsiccator stellt sich jedoch die ursprüngliche Färbung wieder her. Die Verbindung entspricht dann, wie die Analyse lehrt, mit ziemlicher Annäherung der Formel  $\text{NdCl}_3 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ ; sie enthält also keinen Krystallalkohol mehr. Sie ist beständiger als die Praseodymverbindung.

$\text{NdCl}_3 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ . Ber. Nd 24.08, Cl. 35.64,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  40.27.  
Gef. » 23.35, » 34.90, » 41.40.

#### 4. Cerchlorid.

Alkoholische Salzsäure wirkt auf reines Cerdioxyd kaum ein; es wurde daher vom Cerocarbonat ausgegangen; die farblose, concentrirte Lösung scheidet beim Erkalten ebenfalls ein schwer lösliches krystallisirtes Alkoholat ab, welches ausserordentlich schnell Alkohol abgibt. Das nach Zusatz von wenig Wasser auskrystallisirende Chlorid zeigte die bisher als richtig angenommene Zusammensetzung  $2 \text{CeCl}_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ .

$\text{CeCl}_3 \cdot 7\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ce 36.72, Cl 27.35,  $\text{H}_2\text{O}$  35.43.  
Gef. » 37.48, » 27.68, » 34.84.

Die Pyridinverbindung des Cerchlorids ist bedeutend beständiger als die entsprechenden Verbindungen der Didymcomponenten, jedoch lässt sie sich nicht unzersetzt umkrystallisiren. Sie bildet weisse, sehr hygroskopische Nadelchen und giebt allmählich Pyridin ab. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{CeCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl} + 2 \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ .

$\text{CeCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ .  
Ber. Ce 31.0, Cl 31.50,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ <sup>1)</sup> 17.71,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ <sup>2)</sup> 19.94.  
Gef. » 30.4, » 31.89, » 17.50, » 20.21.

#### 5. Das Lanthanchlorid.

Das Lanthanchlorid ist, wie bereits erwähnt, in alkoholischer Salzsäure sowohl als Alkoholat wie als Hydrat am leichtesten löslich; man muss daher sehr concentrirte Lösungen des Oxyds herstellen, um beim Einstellen in Eiswasser reichliche Abscheidungen zu erhalten<sup>3)</sup>. Das in weissen, feinen Nadelchen krystallisirende Alkoholat ist sehr beständig, sodass eine Analyse ausgeführt werden

<sup>1)</sup> Berechnet aus der Stickstoffbestimmung.

<sup>2)</sup> Berechnet aus der Kohlenstoffbestimmung.

<sup>3)</sup> Es wurde 1 g  $\text{La}_2\text{O}_3$  in 2 ccm alkoholischer Salzsäure gelöst. Ist die Lösung zu verdünnt, so kann man die Abscheidung des Hydrates durch Zusatz von wasserfreiem Aether bewirken.

konnte; dieselbe ergibt die Zusammensetzung  $\text{LaCl}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ . Das Lanthan wurde als Sulfat gewogen.

$\text{LaCl}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ . Ber. La 41.05, Cl 31.58, Alkohol<sup>1)</sup> 27.37.

Gef. » 41.62, » 31.70, » 26.78.

Das Lanthanchloridhydrat entspricht in seiner Zusammensetzung dem Cerchloridhydrat:

$2\text{LaCl}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . Ber. La 36.39, Cl 28.06,  $\text{H}_2\text{O}$  35.55.

Gef. » 36.63, » 28.30, » 35.07.

Auch die Pyridinverbindung, die der Cerverbindung äusserlich völlig gleicht, zeigt eine bemerkenswerthe Beständigkeit. Ihre Zusammensetzung entspricht, abweichend von der der Cerverbindung, der Formel  $2\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ .

$2\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ .

Ber. La 29.85, Cl 34.45,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  25.96,  $\text{H}_2\text{O}$  9.73.

Gef. » 30.02, » 34.75, » 26.14, » 9.09.

Zum Schluss stellen wir die Chloridhydrate — Alkoholate und Pyridinverbindungen, soweit sie untersucht wurden, zusammen:

- |  |  |  |
|--|--|--|
| 1. $\text{DiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,                           | 2. $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,                             | 3. $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , |
| $\text{DiCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ,                    | —  | —  |
| —  | $\text{PrCl}_3 \cdot 3\text{PyHCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ,   | $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{PyHCl}$            |
| 4. $2\text{CeCl}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ,                         | 5. $2\text{LaCl}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ,                           |  |
| —  | $\text{LaCl}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ,                      |  |
| $\text{CeCl}_3 \cdot \text{PyHCl} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , | $2\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{PyHCl} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ . |  |

Ueber die Veränderungen der Absorptionsspectra der Didymchloride in alkoholisch-salzsaurer Lösung wird später berichtet werden.

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.

#### 435. Carl Neuberg: Ueber die Isolirung von Ketosen II.

[Aus dem chem. Laboratorium des Patholog. Instituts der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Juli 1902).

Vor Kurzem habe ich mitgetheilt<sup>2)</sup>, dass man im asymmetrischen Methylphenylhydrazin,  $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{N} \cdot \text{NH}_2$ , ein vortreffliches Mittel zur Unterscheidung einiger Aldehyde und Ketone der Zuckerreihe und zur Isolirung der letzteren besitzt, indem sich nur die betreffenden Ketosen zur Bildung eines Methylphenylosazons befähigt erwiesen.

Das Methylphenylhydrazin wirkt nun in der gleichen Weise auf die Ketozucker aller Reihen. Das Verhalten zu Methylphenylhydrazin ist also eine allgemeine Reaction auf Ketosen, deren Bildung — wie

<sup>1)</sup> Aus der Differenz berechnet.

<sup>2)</sup> C. Neuberg, diese Berichte 35, 959 [1902].