

**476. G. P. Drossbach: Beitrag zur Chemie der Monazitbestandtheile.**

(Eingegangen am 31. Juli 1902).

Bei der Trennung des Yttriums vom Erbium nach dem Auer-schen Verfahren hatte ich die Beobachtung gemacht, dass man aus den erbiumreichen basischen Nitraten durch Auskochen mit Chlorammoniumlösung bedeutende Mengen farbloser Erden, wesentlich Yttrium, entfernen kann. Durch Auslaugen mit verdünnter Salzsäure in zur Lösung unzureichender Menge konnte ich zu einem ähnlichen Resultate gelangen. Das alte, ganz unzuverlässige Verfahren, Yttrium von Erbium durch Fractioniren der Chloridlösung mit Ammoniak zu trennen, versprach sonach in abgeänderter Form besseren Erfolg. Das jetzt von mir angewendete Verfahren und das quantitative Ergebniss zeigt folgender Versuch: 40 g des Oxydgemenges, wesentlich Yttrium und Erbiumoxyd vom mittleren Molekulargewichte  $R_2O_3 = 271$ , sonach annähernd 28 pCt. Erbiumoxyd enthaltend, wurden in der eben ausreichenden Menge Salzsäure gelöst und so lange (insgesamt 27 g) des gleichen kohlenstofffreien, in Wasser aufgeschlämmten Oxydgemenges eingetragen, bis die überstehende Lösung keine Erbiumbanden mehr zeigte. Da die Reaction nur in concentrirter Lösung günstig verläuft, wird auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Nach mehrstündigem Stehen auf dem lebhaft siedenden Wasserbade übergiesst man mit viel kochendem Wasser und lässt absitzen. Die fast völlig erbiumfreie Lösung trennt man durch Decantiren von dem Niederschlage und kocht diesen wiederholt mit Chlorammoniumlösung aus. Da das Oxychlorid sich meist kaum filtriren lässt, wird stets decantirt. Mitunter fällt dasselbe krystallinisch aus, als fest am Boden der Schale haftende Kruste. Doch lässt sich in diesem Falle das Yttrium nicht so vollständig dem Niederschlage entziehen. Dieser Fall tritt jedes Mal ein, wenn man nicht genügend Wasser zusetzt, oder nicht anhaltend rührt.

Es wäre ganz zwecklos, von vornherein eine grosse Menge Chlorammonium zu verwenden, um das Verfahren abzukürzen. Es geht nur so lange Yttrium in Lösung, bis das Verhältniss von Chlorid und Oxychlorid einen bestimmten Werth erreicht hat, ein treffendes Beispiel für das Massenwirkungsgesetz, das bei der Spaltung des Didyms in seine Componenten noch charakteristischer hervortritt<sup>1)</sup>. Die erbiumarme Yttriumchloridlösung wurde direct eingedampft und mit

<sup>1)</sup> Durch fortgesetzte Behandlung mit viel Chlorammonium geht selbstredend auch Erbium in Lösung. Man hat sonach den Process spectroscopisch zu kontrolliren.

etwas Ammoniak versetzt. Die gallertigen Hydratklümpchen vertheilten sich rasch zur zarten Emulsion im Gegensatze zum Verhalten in Nitratlösungen. Auf diese Weise wurden 3 Fractionen erhalten. Das erbiumreiche Oxychlorid, eine grössere Menge der aus der Yttriumlösung abgeschiedenen Mittelfraction und eine völlig farblose Yttriumfraction, die das Erbiumspectrum nur angedeutet zeigte. Alle Fractionen wurden in Oxalate und diese durch Glühen in Oxyde verwandelt. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab nach der Sulfatmethode: 1) 7.68 g  $R_2O_3 = 337$ , daher ungefähr 74 pCt. Erbiumoxyd. 2) 19.2 g  $R_2O_3 = 302$ , daher ungefähr 49 pCt. Erbiumoxyd. 3) 40.1 g  $R_2O_3 = 236$ , sonach 94 pCt. Yttriumoxyd. Das Letztere war gelblich gefärbt und enthielt vielleicht Terbium. Durch Wiederholung des Verfahrens mit den erbiumreichen Fractionen lässt sich der Erbiumgehalt weiter anreichern, doch werden die Resultate, wie nicht anders zu erwarten, fortlaufend ungünstiger. Das Gleiche gilt, wenn man die letzten Spuren Erbium aus der Yttriumfraction entfernen will, eine Erscheinung, die sich ja auch auf anderen Gebieten zeigt.

#### Spaltung des Didyms in seine Componenten.

Die Spaltung des Didyms wollte bislang durch die sogenannten basischen Verfahren nicht befriedigend gelingen, und seit Auer verwendet man zu diesem Zwecke das fractionirte Krystallisiren des Ammoniumdoppelnitrates. Mehrere tausend Fractionen sollen erforderlich sein, um aus einer ungewöhnlich grossen Menge Ausgangsmaterial winzige Mengen der halbwegs reinen Componenten zu erhalten. Die Fractionirung des Magnesiumdoppelnitrates scheint viel rascher zum Ziele zu führen. Wer diese bekannte Thatsache zuerst aufgefunden, ist mir nicht erinnerlich. Jedenfalls sind auch hier viele hundert Fractionen erforderlich, um greifbare Mengen der halbwegs reinen Componenten zu erhalten, wenn man schematisch arbeitet.

Man könnte meinen, durch Anwendung bezw. Aufopferung relativ grosser Mengen des wohlfeilen Ausgangsmaterials wenigstens Zeit zu ersparen und rascher zum Ziele zu gelangen. Dem ist aber nicht so. Mehr als zwei Cubikmeter roher Didymsulfatlösung wurden mit Natriumsulfatlösung versetzt, so lange das Doppelsalz gelöst blieb. Nach langem Stehen hatten sich an den Wänden des Gefässes Krusten des Doppelsalzes ausgeschieden, die sich jedoch, soweit das spectroscopische Verhalten in Betracht kommt, kaum von der Mutterlauge unterschieden. Wesentlich bessere Resultate erhielt ich, als ich das eben in Bezug auf die Yttrium-Darstellung beschriebene Verfahren auf das Didym anwendete. Es gelingt auf diese Weise, neben der Hauptmenge des vorhandenen Lanthans successive praseodymreiche Fractionen in reichlicher Menge zu erhalten, die ein sehr bequemes Ausgangsmate-

rial<sup>1)</sup> für die Gewinnung dieser Componente bilden. Sofern es sich um die Gewinnung eines neodymreichen Ausgangsmateriales handelt, kommt diese Methode jedoch nicht in Frage, da eine bequemere Methode weit rascher zum Ziele führt. Didymcarbonat ist in gesättigten Alkalicarbonatlösungen (besonders Kaliumcarbonat) ziemlich löslich. Diese Lösungen zeigen, wie Muthmann erkannt hat, eine auffällige Veränderung des Absorptionsspectrums. Die Banden sind nach Roth stark verschoben, die des Praseodyms treten gegen die Neodymbanden stark zurück. Verdünnt man diese Lösung mit verdünnter Alkalicarbonatlösung allmählich, so scheidet sich schliesslich ein starker Niederschlag aus, während verhältnissmässig kleine Mengen<sup>2)</sup> in Lösung bleiben, die nunmehr auch nach dem Ausfällen und Umwandeln in Chlorid wesentlich das Neodymspectrum zeigen. Die Absorptionsbanden des Praseodyms treten ganz zurück. Dagegen ist Samarium und Erbium deutlich zu erkennen.

Es ist unbedingt nöthig, bei der spectrokopischen Prüfung stets unter gleichen Bedingungen zu beobachten. Ich wählte stets Chloridlösungen von gleichem Oxydgehalt und beschränkte mich nie auf Ocularbeobachtung, sondern fertigte Spectrogramme an, die den Vortheil bieten, zahlreiche Spectren gleichzeitig beobachten zu können.

Behufs weiterer Trennung der so erhaltenen Fractionen wendete ich das Umkrystallisiren der Magnesiumdoppelnitrate an. Durch Berücksichtigung der Löslichkeitsverhältnisse bei verschiedenen Temperaturen gelangte ich schon nach 7 Fractionen zu einem fast ganz praseodymfreien Materiale. Das Verfahren gestattet es auch, ohne Uebung 50 und mehr Krystallisationen an einem Tage vorzunehmen, sodass man auch bei Anwendung von nicht angereichertem Didym-Materiale in wenigen Tagen ein nur sehr wenig Praseodym haltendes Neodym, sowie ein wenig Neodym aber viel Lanthan haltendes Praseodym-Material erhalten kann. Das Verfahren gestaltet sich wie folgt. Man löst das Doppelsalz auf dem lebhaft siedenden Wasserbade in Wasser, derart, dass eine kleine Menge ungelöst bleibt. Nun setzt man die Schale in ein Gefäss mit warmem (30—40°) Wasser, spritzt auf die Oberfläche etwas reines Wasser, sodass sich hier keine Krystalle abscheiden können. Auf dem gekühlten Boden der Schale scheiden sich nun rasch sehr grosse Krystalle aus, von denen man die Mutterlauge abgiesst, sobald ungefähr ein Zehntel der Gesamtmenge auskrystallisirt ist. Die Lauge wird nun ebenso durch Wasser

<sup>1)</sup> Die Lösungen sind fast farblos, da Neodym- und Praseodym-Salze in bestimmtem Verhältnisse complementär gefärbt sind.

<sup>2)</sup> Daher ist der das Thorium begleitende Didymantheil wesentlich Neodym, und die Fabrikanten bringen zwar dieses, aber nicht Praseodym, für technische Zwecke in den Handel.

von 10—15° gekühlt. In wenigen Minuten haben sich auch hier grosse Tafeln am Boden ausgeschieden. Man versäume nie, ganz wenig Wasser auf die Oberfläche der Lösung zu spritzen. Die so gewonnene Mutterlauge wird recht rasch von den fest am Boden sitzenden Krystallen abgessen. Da die Lauge auch jetzt noch sehr warm ist, so genügt auch für die nächsten Krystallisationen kaltes Wasser zur Kühlung, doch kann man durch Eiswasser schliesslich das Verfahren abkürzen. In kaum einer Stunde hat man so sechs Krystallanschüsse und eine Mutterlauge, die löslichsten Bestandtheile enthaltend, erhalten. Die Krystalle in den sechs Schalen werden in der ausreichenden Menge siedenden Wassers gelöst, sofort gekühlt und ein zurückgehaltenes Kryställchen der nächst schwerer löslichen Fraction eingimpft. Inzwischen dampft man die letzte Lauge ganz wenig ein und kühlt ebenfalls.

Man giesst nun die Lauge der Endfraction ab, auf diese die Lauge der nächsten Fraction und so fort. In jeder Schale befindet sich nun (den schwerstlöslichen Krystallanschuss und die letzte Mutterlauge natürlich ausgenommen) die Krystallfraction und gesättigte Lauge. Man hat nur durch Erwärmen zu lösen, um durch Kühlen auf einmal sechs neue Fractionen zu erhalten. Die stets ausscheidenden Endfractionen werden vereinigt. In ganz kurzer Zeit sind die Mittelfractionen auf ein Minimum zusammengeschrumpft, denn wenige Cubikcentimeter geben noch gute Krystallisationen, sie werden fortgegossen. Das gesammte Material ist auf diese Weise aufgearbeitet. Ich verfehle nicht, darauf hinzuweisen, dass die leichtestlösliche Fraction stets wandern muss, denn es ist kein Krystallanschuss vorhanden, mit dem man dieselbe vereinigen könnte. Um nun die Zahl der Reihen nicht zu vermehren, setzt man mit dem Eindampfen der Lauge nach jeder zweiten Fraction aus, bis die Mittelfractionen neues Material geliefert haben. Dieser Vorgang ergibt sich übrigens beim Fractioniren von selbst.

Hat man das wie oben erhaltene neodymreiche Ausgangsproduct verwendet, so reichern sich Neodym, Samarium, Erbium und reichlich farblose Erden in den Mutterlauge an. Diese Letzteren geben beim Krystallisiren keine einheitlichen Krystallanschüsse mehr. Es ist vortheilhaft, nunmehr die Elemente der engeren Cergruppe von Erbium und seinen Begleitern zu trennen. Die Laugen werden ohne Weiteres mit Natriumbisulfatlösung in der Kälte gefällt und der rasch absitzende Niederschlag mit Natriumsulfatlösung ausgewaschen. In Lösung ist Erbium, Yttrium etc., Neodym, Samarium und ein farbloses Oxyd (so genanntes Gadolinium, das im Emissionsspectrum auch die Terbiumlinien zeigt) im Niederschlage. Dieser, in Hydrat umgewandelt, wird nach dem beim Yttrium angegebenen Oxychlorid-Verfahren behandelt,

wodurch Samarium und Neodym wenigstens theilweise getrennt werden. Reicht das Material aus, dann rathe ich, wieder zum Umkrystallisiren zurückzugreifen, denn nach Entfernung der Elemente der Yttriumgruppe<sup>1)</sup> krystallisiren die Magnesiumdoppelsalze wieder leicht.

Bei der auf diese Weise bewirkten Trennung von Neodym, Samarium und Gadolinium habe ich Fractionen erhalten, in denen das Neodym die beiden Banden  $\lambda = 472$  und  $479$  nicht mehr zeigte. Man könnte daraus auf eine Spaltung des Neodyms schliessen. Doch habe ich ein solches scheinbares Verschwinden von Bandengruppen, durch secundäre Erscheinungen verursacht, oft beobachtet, wenn auch nicht in so auffallender Weise. Ein Beweis für die erfolgreiche Spaltung wäre nur durch Isolirung des obige Banden verursachenden Körpers erbracht. Das mir nun reichlich zur Verfügung stehende Material habe ich zur Klarlegung dieser Erscheinung bereits herangezogen. Die von Crookes und Krüss ausgesprochenen Hypothesen werden damit gleichzeitig auf den Grad ihrer Wahrscheinlichkeit geprüft. Ich komme darauf in Kürze zurück.

In neuerer Zeit wurde die Möglichkeit, Cer von Didym und Lanthan quantitativ zu trennen, bestritten. Dies ist ganz unbegründet. Cerium lässt sich aus den Chloridlösungen quantitativ abscheiden, wenn man bei niederer Temperatur arbeitet, einen erheblichen Ueberschuss des Fällungsmittels und Oxydationsmittels (Permanganat) vermeidet.

Wird z. B. eine Cer-Lanthan-Didym-Chloridlösung mit so viel des Carbonatgemenges versetzt, dass das in demselben enthaltene Didym und Lanthan dem in Lösung befindlichen Cer äquivalent ist, so scheidet sich beim Einleiten von Chlor oder Zusatz von Permanganat unter Kohlensäureentwicklung das Cer didymfrei aus. Ebenso ist die Lösung fast cerfrei.

Zinkoxyd leistet hier dasselbe. Freilich muss der Cer-Gehalt durch Titriren bekannt sein. Man hat sonach zwei Mal zu titriren. Die erste Titration giebt den ungefähren Cer-Gehalt und bestimmt die Menge des Zinkoxydes für die zweite. Ein kleiner Ueberschuss schadet nicht. Scharf geglühtes Zinkoxyd giebt schon beim ersten Versuche richtige Resultate.

Entgegen neueren Angaben halte ich die Wasserstoffhyperoxydreaction des Cers für zuverlässig. Das Wasserstoffperoxyd muss eben zuerst zugesetzt werden, für die Umwandlung aller Oxyde in Peroxyde ausreichen, und nun erst kann fixes Alkali zugesetzt werden.

Wenn die von Muthmann angegebene Zinkoxydmethode, wie behauptet, verlassen worden ist, so liegt die Ursache wohl darin, dass Zinkoxyd auch aus sauren Lösungen, besonders in Gegenwart von

<sup>1)</sup> und des Magnesiumüberschusses.

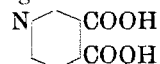
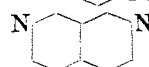
Elementen der Cer-Gruppe durch Oxalsäure gefällt wird. Dies macht die Trennung unbequem. Aehnlich verhalten sich übrigens viele Schwermetalle. Selbst Kalk ist von Lanthan auf diese Weise nicht zu trennen. Als analytischen Behelf kann ich die Zinkoxydmethode nicht warm genug empfehlen. Ich habe sie vielfach mit Lösungen von quantitativ genau bekannter Zusammensetzung controllirt. Die Permanganatlösung muss selbstredend auf reines Cer eingestellt sein.

#### 477. S. Gabriel und J. Colman: Abkömmlinge der Cinchomeronsäure. II.

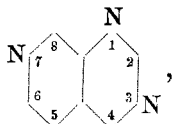
[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 29. Juli 1902.)

In unserer ersten Abhandlung<sup>1)</sup> über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand haben wir gezeigt, wie man von der Cinchomeronsäure,

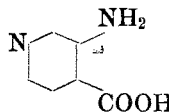

 zu sauerstoffhaltigen Derivaten des Cocyryns,
 
 (= 2.6-Benzodiazins), gelangen kann.

Die vorliegende Mittheilung beschäftigt sich mit einigen Abkömmlingen eines ebenfalls bicyclischen Körpers folgender Constitution:



d. h. eines 1.3.7-Benzotriazins, welches wir Copazolin nennen wollen, und dessen Substitutionsproducte nach Maassgabe der eingeschriebenen Ziffern bezeichnet werden sollen.

Als Ausgangsmaterial diente uns die aus Cinchomeronsäure erhaltliche, der Anthranilsäure analog gebaute 3-Aminopyridin-4-carbonsäure,


 Letztere ist zwar bereits von S. Blumenfeld<sup>2)</sup> beschrieben worden. Wir haben aber einen bequemeren Weg der Darstellung aufgefunden, den wir zunächst schildern wollen, um zugleich einige Ergänzungen resp. Correcturen der älteren Angaben einzufügen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1358 [1902].

<sup>2)</sup> Monatsh. für Chem. 16, 703 [1895]. — Diese Berichte 28, R. 907 [1895].