

51. Neues Prinzip der Fraktionierung der Seltenen Erden mit Nitrilo-triacetat. Die Abtrennung von Lanthan und Cer

von G. Beck.

(21. I. 46.)

Von P. Pfeiffer und W. Offermann sowie von G. Schwarzenbach und Mitarbeitern ist nachgewiesen worden¹⁾, dass die Nitrilo-triessigsäure $N(CH_2COOH)_3$ sehr beständige Komplexsalze liefert, und dass selbst die stark elektropositiven Erdalkalitionen in den Nitrilo-triacetaten so stark komplex gebunden sind, dass die Reaktionen mit Oxalat und Carbonat nur sehr langsam eintreten. Es war daher zu vermuten, dass die Nitrilo-triacetatkomplexe der seltenen Erden ziemlich stabil seien, was in der Tat beobachtet wurde. Die schwerlöslichen Oxalate und Fluoride dieser Elemente lösen sich glatt bei schwach alkalischer Reaktion in Nitrilo-triacetat auf und werden bei vorsichtigem Ansäuern wieder ausgefällt. Es zeigte sich nun, dass die Ausfällung der einzelnen Glieder der S. E. bei sehr verschiedenem p_H eintritt, und dass sich darauf eine sehr rasche Abtrennung von Lanthan gründen lässt. Erwartungsgemäss erwies sich der Komplex des Lanthans (dem wahrscheinlich die Zusammensetzung $Na_3[La(N(CH_2COO)_3)_2]$ zukommt, vgl. die Zusammensetzung des Kobalt(III)-hexamminsalzes weiter unten) als der unbeständigste, denn aus einer Lösung der Nitrilo-triacetatkomplexe der Ceriterden und Ammoniumoxalat fällt beim Ansäuern auf ein p_H von ca. 6 zuerst ein stark lanthanhaltiges Oxalat aus; bei weiterem Ansäuern folgen Praseodym- und Neodymoxalat, bei ungefähr p_H 5 erfolgt die Abscheidung von Samariumoxalat, bei p_H 4,5 diejenige des Gadoliniumoxalats und bei ungefähr p_H 4 diejenige des Erbiumoxalats. Diese p_H -Werte gelten für grossen Überschuss an Nitrilo-triacetat. Wird dessen relative Menge vermindert, so erfolgt die Ausfällung der Oxalate bei einem höhern p_H , dessen Bestimmung jeweils mit Lyphanpapier ausgeführt wurde.

Das Cer zeigt im 4-wertigen Zustand ein abweichendes Verhalten, wie auch die Elemente Titan, Zirkon, Thor und Mangan(IV). Versetzt man eine schwach alkalische Lösung von Ce(IV) in Natriumnitrilo-triacetat mit Wasserstoffperoxyd, so wird alles Cer als orangefarbiges Cerperoxydhydrat gefällt. Dabei verschiebt sich das p_H infolge von freiwerdender Säure nach der sauren Seite, so dass bei Anwesenheit von viel Cer durch Zusatz von Ammoniak das p_H wieder nach der

¹⁾ P. Pfeiffer und W. Offermann, B. 75, 1 (1942); G. Schwarzenbach und Mitarbeiter, Helv. 26, 418, 452 (1943); 28, 828, 1133 (1945).

alkalischen Seite korrigiert werden muss. Der Cerniederschlag ist frei von Didym, und es liegt hier eine Methode vor, mit der man in einer Trennung reines Cerperoxyd erhält. Die Reaktion ist für Cer spezifisch und sehr empfindlich, es lassen sich noch 8γ Ce/cm³ an der auftretenden Gelbfärbung erkennen. Bleisalze in alkalischer Nitrilotriacetatlösung geben zwar mit Wasserstoffperoxyd auch einen gelbbraunen Niederschlag von Blei(IV)-hydroxyd, der aber auf weiteren Zusatz des Reagens verschwindet. Titanverbindungen geben in alkalischer Lösung keine Gelbfärbung, und Natriummangannitrilotriacetat wird von H₂O₂ überhaupt nicht oxydiert. Dagegen oxydiert wenig Kaliumpermanganat zu braunem Mangan(III)-nitrilotriacetat und im Überschuss zu Mangan(IV)-oxydhydrat, das ausfällt. Aus komplexen Thallium(I)-nitrilotriacetaten fällt H₂O₂ unter bestimmten Umständen braunes Thallium(III)-oxyd, stark alkalische Lösungen bleiben aber farblos. Immerhin ist die Stabilität des Komplexes nicht gross, denn Kaliumjodid fällt gelbes Thallium(I)-jodid, das sich beim Erwärmen mit H₂O₂ farblos löst.

Bei stark alkalischer Reaktion mit einem p_H von 9–10, also auf Zusatz von starker Lauge, werden aus den komplexen Nitrilotriacetaten der S. E. die Hydroxyde oder basische Salze gefällt, und zwar auch hier das Lanthan zuerst und in stark angereichertem Zustand. Wie das Ce(IV) so verhalten sich auch die vierwertigen Elemente Titan, Zirkonium und Thorium gegenüber Nitrilotriacetat anders als die S. E. Die Verbindungen dieser Elemente lösen sich nicht in neutralen oder alkalischen Lösungen von Nitrilotriacetaten, sondern erst bei schwach saurer Reaktion. Titansäure löst sich bei p_H 4,5 auf und Zirkonsalze am besten unterhalb p_H 5,4. Beim Zirkonium ist die Stabilität des Komplexes bei p_H 5,5 genügend gross, um die Fällung mit Phosphat zu verhindern. Erst bei p_H 5,3 beginnt Phosphat auszufallen, und zwar mit sinkendem p_H in immer stärkerer Masse. Auch Thoriumverbindungen lösen sich erst in mit Essigsäure angesäuerten Lösungen von Nitrilotriacetat. Oxalat erzeugt keine Fällung, erst nach dem Ansäuern mit Salzsäure wird unterhalb p_H 3,8 Thoriumoxalat ausgeschieden, während Zirkonverbindungen unter diesen Umständen keine Fällung geben.

Die Abscheidung des Lanthans.

Ein Lanthanoxyd (2,2 g, Präparat der *Auergesellschaft* in Berlin) mit ca. 10% Praseodym und Neodym (die Lösung in Salpetersäure war hellgrün gefärbt, Pr- und Nd-Spektrum gut sichtbar, Farbe des Oxyds hellachsfarben) wurde in Salpetersäure gelöst und mit gesättigter Ammoniumoxalatlösung vollständig gefällt und darauf mit schwach alkalischer Natriumnitrilotriacetatlösung versetzt, bis der Niederschlag sich vollständig gelöst hatte. Beim Ansäuern mit 30-proz. Essigsäure bis zum p_H 6,6 wurde ein Lanthanoxalat gefällt, das nach dem Glühen 1,7 g rein weisses La₂O₃ hinterliess. Es wurde in Salpetersäure gelöst. In der gesättigten Lösung sind die Linien des Praseodyms nicht mehr zu erkennen und nur die stärksten Linien des Neodyms sind in 2,2 cm Schichtdicke andeutungsweise erkennbar. Bei p_H 4,3 fiel ein Oxalat aus, das 0,5 g eines bräunlichen Oxyds lieferte.

Zur Analyse wurde das Salz in Wasser suspendiert und mit Schwefelammonium Kobalt-sulfid gefällt. Mit verdünnter Salzsäure wurde das Lanthan herausgelöst und nach Abrauchen mit Schwefelsäure als Sulfat bestimmt.

Auch die andern S. E. geben analoge Niederschläge. Die Lösungen neigen sehr zu Übersättigung und die Kryställchen erscheinen oft erst nach dem Reiben der Gefässwand. Ce(IV) fällt mit dem Reagens körnig aus, ebenso Beryllium, doch bilden sich bald sechs-seitige Tafeln. Thallium fällt mikrokrystallin körnig, während Thorium, Zirkonium, Aluminium, Eisen und Wismut keine Niederschläge geben, so dass die Reaktion für die S. E. recht charakteristisch ist.

Der *Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* an der Bernischen Hochschule möchte ich auch an dieser Stelle für ihre Unterstützung meinen besten Dank aussprechen.

Bern, Mediz.-chem. Institut der Universität.

52. Zur Kenntnis der Triterpene.

(103. Mitteilung¹⁾).

Ein neuer Weg zur Überführung der Carboxyl-Gruppe in die Methyl-Gruppe

von V. Prelog, J. Norymberski und O. Jeger.

(22. XII. 45.)

Der heutige Stand der Konstitutionsermittlung in der Triterpen-Reihe hätte kaum erreicht werden können, wenn es nicht gelungen wäre, eine Anzahl von verwandten Verbindungen durch einfache Reaktionen miteinander zu verknüpfen. Eine wichtige Rolle spielte dabei die Überführung der Triterpen-Säuren in sauerstoffärmere Derivate. Die Carbonsäuren wurden nach *Rosenmund* durch Hydrierung ihrer Säurechloride in Aldehyde umgewandelt, welche nach *Wolff-Kishner* reduziert werden konnten²⁾. Da dieses Verfahren in gewissen Fällen – wie z. B. bei der Chinovasäure³⁾ – versagte, suchten wir nach einer anderen Methode zur Umwandlung der Carboxyl-Gruppe in die Methyl-Gruppe.

Nach Beobachtungen von *Bougault*, *Cattelain* und *Chabrier*⁴⁾, sowie *Mozingo*, *Wolf*, *Harris* und *Folkers*⁵⁾ kann bei verschiedenen Schwefel-Verbindungen der Schwefel mit *Raney-Nickel* unter milden Bedingungen reduktiv entfernt werden. Eine besonders schöne Anwendung fand das Verfahren bei der Konstitutionsermittlung des β -Biotins⁶⁾.

¹⁾ 102. Mitteilung, Helv. **29**, 210 (1946).

²⁾ *Ruzicka* und *Schellenberg*, Helv. **20**, 1553 (1937).

³⁾ *Ruzicka* und *Marxer*, Helv. **25**, 1561 (1942).

⁴⁾ Bl. [5] **5**, 1699 (1938).

⁵⁾ Am. Soc. **65**, 1013 (1943).

⁶⁾ *du Vigneaud*, *Melville*, *Folkers*, *Wolf*, *Mozingo*, *Keresztesy* und *Harris*, J. Biol. Chem. **146**, 475 (1942).