

Erfahrung weigerten sich selbst die Arbeiter, diese Lackirung mit Gas auszuführen.

So auffällig nun und bis zu einem gewissen Grade selbst räthselhaft das Auftreten dieser purpurrothen Flecken zunächst erschienen, so nahe lag es, die Ursache ihrer Entstehung in dem Cyangehalt des Leuchtgases und zwar als Folge der Bildung von Isopurpursäure zu suchen, wenn man berücksichtigt, dass der verwendete Goldlack in der Hauptsache aus einer alkoholischen Pikrinsäurelösung besteht.

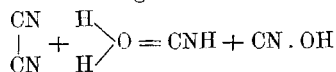
Bekanntlich bildet sich die nur in ihren Salzen beständige Isopurpursäure oder Pikrocycaminsäure $C_8H_5N_3O_8$ beim Erwärmen von Pikrinsäure mit Cyankalium auf 60° . Die für die Erklärung der vorerwähnten Erscheinung vorausgesetzte Möglichkeit ihrer Entstehung aus freiem Cyan ist durch den Versuch bestätigt worden! Als geeignetstes Reagens hat sich auf Grund vielfacher Versuche eine Mischung von 2 ccm kalt gesättigter, wässriger Pikrinsäurelösung (1:86), 18 ccm Alkohol und 5 ccm 15 proc. wässriger Kalilauge ergeben.

Reines Cyan erzeugt alsbald eine tief purpurrothe, dann braune Färbung der vorm goldgelben Flüssigkeit und nach längerem Stehen scheidet sich das Kaliumsalz der gebildeten Isopurpursäure in Form eines tief purpurroth gefärbten Öles ab. Cyanhaltiges Leuchtgas bewirkt alsbald eine zunächst ziegelrothe Trübung und nach mehrstündigem Stehen scheidet sich am Boden ein schweres, tief purpurroth gefärbtes Öl aus. Wesentlich ist jedoch bei Ausführung dieser Reaction, dass

das Reagens stets nur frisch bereitet zur Anwendung kommt, da dasselbe in Folge der Einwirkung des Alkalis auf den Alkohol nach einiger Zeit eine dunklere Färbung annimmt, womit gleichzeitig eine Verminderung der Empfindlichkeit verbunden ist.

Die mir zur Verfügung stehende Zeit, wie der in erster Linie praktische Ziele verfolgende Charakter unseres Vereins verbieten mir an dieser Stelle ein näheres Eingehen auf die aus den referirten Beobachtungen unmittelbar sich ergebenden theoretischen Folgerungen. Nur ein Hinweis sei mir noch gestattet: die mitgetheilten Beobachtungen lassen erkennen, dass die Bindung zwischen den beiden, das freie Molecül Cyan, d. h. Dicyan $\begin{smallmatrix} \text{CN} \\ | \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$ bildenden Cyangruppen nicht nur keine sehr feste sein kann, sondern sogar eine ausserordentlich lockere sein muss, da es nur sehr geringer äusserer Anlässe bedarf, um die beiden Cyangruppen zu veranlassen, schon bei gewöhnlicher Temperatur in Form freier Radicale in Reaction zu treten.

Die in Verbindung mit Herrn Paul Schelle ausgeführte Untersuchung wird fortgesetzt und soll es zunächst unsere Aufgabe sein, festzustellen, in wie weit für die oben mitgetheilten Reactionen eine voraufgehende hydrolytische Spaltung des Cyanmolecüls im Sinne der Gleichung



in Betracht kommt.

[Weitere Vorträge folgen.]

Zur Chemie des Thoriums.

Von Dr. G. P. Drossbach.

Die sogenannten seltenen Erden, bez. deren Salze sind heute ein erheblicher Handelsartikel geworden, so dass deren Werthbestimmung dem Analytiker nicht fremd sein darf. Bislang gelangte fast ausschliesslich die von Hintze und Weber, bez. Fresenius vorgeschlagene, auf den älteren, meist von Bunsen angegebenen Reactionen basirende Methode zur Anwendung. Dieselbe eignet sich vorzüglich für thorreiche Producte. Für die Analyse der Monazite sind meines Wissens brauchbare Methoden noch nicht veröffentlicht worden.

Wiederholt hatte ich Gelegenheit, Thoriumbestimmungen kennen zu lernen, die unverantwortlich genannt werden müssen. Der Eine bestimmt alles durch Oxalsäure Fällbare als Thorium. Ein Zweiter ist gewissenhafter

und zieht aus dem Oxalatgemenge das Thorium durch Ammoncarbonat aus. Ein Dritter neutralisirt die Ammoncarbonatlösung mit Oxalsäure, erhält somit eine Ammonoxalat-Lösung, in der sich neben Thoriumoxalat nur wenig Verunreinigungen vorfinden. Glaser (Chem. Ztg. 1896) neutralisirt die schwefelsaure Lösung des Monazites, fällt mit oxalsaurem Ammon etc. und bewirkt die Trennung des Thors aus den neuerdings durch Glühen der Oxalate erhaltenen und in Schwefelsäure gelösten Oxyden durch heisses Fällern mit überschüssigem Ammonoxalat unter Zusatz von Acetat.

Da hierbei die Hauptmasse des Thoriums als Doppelsalz in den Niederschlag eingeht, findet Glaser in Handelsmonaziten 1,19 bis 2,32 Proc. Thoriumoxyd, statt $4\frac{1}{2}$ bis 8 Proc. Letzterer Procentsatz gilt für gut aufbereitete Nordcarolinamonazite.

Es ist bekannt, dass die verschiedenen

Handelsnitratre einen wechselnden Gebrauchswert besitzen. Obwohl fast alle „analysenfest“ sind, schwankt die Leuchtkraft der unter gleichen Versuchsbedingungen daraus hergestellten Glühkörper zwischen 60 und 120 Hefnerlichtern bei 35 mm Druck und 115 Liter Gasconsum. Das bisher erreichte Maximum scheint 145 Hefnerlichte nicht überschritten zu haben.

Zur Orientirung gebe ich hier die Analysenresultate zweier Handelsnitratre wieder, welche sich in Bezug auf Leuchtkraft auffallend unterscheiden. Die Analysen wurden auf meine Veranlassung hin im Schmidt'schen Laboratorium zu Wiesbaden ausgeführt, und stimmen die Resultate mit den von zwei andern Chemikern erhaltenen befriedigend überein. Die angewandten Methoden lehnten sich an das Verfahren von Hintze, Weber und Fresenius an, insofern seltene Erden in Betracht kommen.

	No. 1 schlecht leuchtend	No. 2 gut leuchtend
Glührückstand	48,390	48,320
Eisenoxyd	0,007	—
Ceriumoxyd	0,013	0,014
Yttererde	0,002	0,002
Lanthan } oxyd	0,014	0,020
Didym }		
Kalk	0,080	0,170
Magnesia	0,011	0,049
Kali + Natron	0,012	0,012
Phosphorsäure	0,007	—
Salpetrige Säure	3,800	1,900
Salpetersäure	34,760	35,410
Thoriumoxyd ¹⁾	48,020	47,820

Der Versuch, die beiden Nitratre durch Ergänzung der Analysendifferenz in einander überzuführen, schlug fehl. Daraus ergibt sich, dass die einzige wirklich correcte Methode der Werthbestimmung des Thoriumnitrates in der Herstellung einer grösseren Anzahl von Glühkörpern durch geübte Hand besteht. Selbstredend wird ausser der Leuchtkraft auch die Brenndauer bestimmt. Dem Consumenten wird durch eine solche Prüfungsmethode am besten gedient werden, nicht aber dem Chemiker. Um zeitraubendem Tasten im Dunkeln zu entgehen, prüfte ich vor Allem den Einfluss willkürlicher Beimengungen auf ein in Bezug auf Leuchtkraft tadelloses Nitrat.

Das Resultat kann ich kurz dahin zusammenfassen, dass alle Beimengungen, welcher Art sie immer sein mochten, in den

geringen Mengen, wie sie ein Handelsnitrat unter normalen Fabrikationsbedingungen zeigen kann, ohne jeden Einfluss sind. Nicht berücksichtigt sind hierbei einige nicht näher definierte seltene Erden. Nur wenn die Beimengungen erheblich sind (0,1 bis 0,5 Proc.) macht sich vereinzelt ein Einfluss geltend. Schwermetalle wirken meist nur vorübergehend störend, da sie bald verflüchtigt werden. Feuerfeste Oxyde stören häufig die Anfangsleuchtkraft nicht, wohl aber sinkt die Feuer- und somit Formbeständigkeit der Glühkörper. Zirkonoxyd stört bei 0,5 Proc. bereits sehr stark, kommt aber kaum in Frage, denn obwohl der Monazit Zirkon enthält, wird dieser doch nicht mit aufgeschlossen²⁾. In grösseren Mengen stören Kalk, Magnesia, Phosphorsäure und Schwefelsäure³⁾. Letztere nur dann, wenn stark basische Oxyde zugegen sind. Hieraus ergibt sich sofort, dass die aus den Eingangs erwähnten Analysen ersichtlichen Verunreinigungen nicht die Ursache der auffallenden Verschiedenheit der beiden Nitratre sein können (60 bez. 120 Hfl.!!).

Man vergegenwärtige sich vor Allem die Identitätsreactionen des Thoriums: Fällbarkeit durch freie Oxalsäure auch aus stark saurer Lösung als Oxalat; Löslichkeit des Hydrates und Oxalates in Alkalikarbonaten; Löslichkeit des Oxalates in Alkalioxalaten und Acetaten; Unlöslichkeit des Kaliumdoppelsulfates in Kaliumsulfatlösung; Fällbarkeit durch unterschweflige Salze in der Wärme, sowie als basisches Acetat; Fehlen jedes Absorptions- und Emissionsspectrums. Durch diese Reactionen unterscheidet sich das Thorium ausreichend von allen anderen Elementen. Nun fand aber bereits Crookes, dass Yttrium bei Gegenwart von Thorsalzen durch Thiosulfate fällbar ist. Ausserdem wies vor Kurzem Prof. Muthmann nach, dass das Handelsthornitrat Gadolinium enthalten kann, welches in der geringen Menge von 0,3 Proc. die Leuchtkraft um ca. 30 Proc. herabsetzt. Die Vermuthung liegt nahe, dass auch andere Componenten der noch wenig gekannten Yttriumgruppe sich ähnlich verhalten, umsomehr als Yttrium, Ytterbium, Erbium, Samarium und Gadolinium in allen Monaziten vorzukommen scheinen.

Da die Reindarstellung dieser Elemente nur mit ausserordentlichen Opfern an Zeit

¹⁾ Dass Thoriumoxyd + feuerfeste Verunreinigungen dem Glührückstande nicht entsprechen, rechne ich dem Schwefelsäure-Gehalte der beiden Nitratre an, da die Sulfate der starken Basen im Tiegel nicht zersetzt werden. Nach meinen Bestimmungen enthält No. 1 0,85 Proc., No. 2 2,4 Proc. SO₃; No. 2 ausserdem 2,5 Proc. Thoriumoxalat, welches in dieser Menge in der Nitratlösung eben löslich ist.

²⁾ Nach Penfield. Die geringen Mengen Zirkonium würden auch nicht mit dem Thorium gehen.

³⁾ Die Bestimmung der Schwefelsäure gelingt nicht direct durch Chlorbaryum. Man fällt das Nitrat mit Natronlauge, digerirt andauernd, filtrirt und bestimmt die SO₃ im Filtrate.

und Material möglich ist, benützte ich das aus dem Monazite gewonnene Gemenge dieser Oxyde (Berichte 38, 3508). Die Versuche lehrten nun, dass die optisch farblosen Componenten dieser Elemente hartnäckig dem Thorium anhaften und bei allen Reactionen mehr oder minder leicht das Thorium begleiten. Aus dem Oxalatgemenge lassen sich dieselben nur schwierig durch Auskochen mit Salzsäure entfernen und ebenso sind dieselben in Ammonoxalat bei Gegenwart grosser Mengen Thoriums nicht unlöslich.

Eine Lösung von Thoriumnitrat mit 20 Proc. der Nitate genannter Elemente wurde nun heiss mit Natriumthiosulfat gefällt und aus dem Filtrate die Yttriumelemente durch Ammoniak abgeschieden. Das Fälln als Thiosulfat wurde viermal wiederholt. Unter der Voraussetzung, dass das verwendete Thoriumsalz frei von Yttriumelementen war, hätten 9,2 g Oxyde aus dem Filtrate der Thiosulfatfällung erhalten werden müssen, statt dessen wurden erhalten a) 3,40 g, b) 2,66 g, c) 1,57 g, d) 0,53 g. Trotz viermaligem Fälln waren sonach 1 g Oxyde, d. h. 2 Proc. des Yttriumoxydes beim Thorium verblieben. Da nun schon 1 Proc. dieser Oxyde die Leuchtkraft ungemein herabdrückt, konnten dieselben sehr wohl die Ursache der minderen Qualität eines Thoriumnitrates sein. Der Versuch lehrte nun, dass es durch fractionirte Fällung leichter gelingt, diese Elemente vom Thorium zu trennen. Fällt man die gemeinschaftliche Lösung mit 80 Proc. der äquivalenten Menge unterschwefligsauren Natrons (auf die vorhandene Säure berechnet), fällt das Filtrat mit Ammoniak, löst in Salzsäure (ohne nachzuwaschen), fällt nun die schweflige Lösung nochmals mit Thiosulfat, so wird bei der ersten Fällung kein Yttrium (hier Bezeichnung für die Gruppe) mitgerissen, wie das Funken- und Lichtbogenspectrum zeigte, bei der zweiten ungefähr 5 Proc. in Bezug auf das Thorium⁴⁾. Als bequemes Mittel, stark basische Oxyde vom Thorium zu trennen, erwies sich das Ausfällen der Nitratlösung mit fixem Alkali unter Anwendung von Methylorange als Indicator bis zur Übergangsfarbe. Das Thorium wird vollständig gefällt.

Das Eingangs erwähnte Nitrat No. 1, auf diese Weise behandelt, lieferte im Filtrate deutliche Mengen stark basischer Oxyde, die sich als sehr erheblich erwiesen, als die

zweite Fractior durch unterschwefligsaures Natron dem gleichen Verfahren unterworfen wurde. Das so gereinigte Nitrat wurde als Oxalat mit starker Salzsäure gewaschen und durch viel Ammoniak in Hydrat verwandelt. Diese Operation geht nur dann leicht von statten, wenn das Oxalat in möglichst wenig Ammoniumcarbonat gelöst und heiss mit Ammoniak gefällt wird. Das Hydrat fällt dann schwer und leicht auswaschbar aus. Die aus dem so gereinigten Producte hergestellten Glühkörper ergaben eine Leuchtkraft von über 140 Hefnerlichtern, sonach um 20 Proc. mehr als das Nitrat 2 und 2,3 mal so viel als das ursprüngliche Salz.

Nach dieser Trennungsmethode wird man in den meisten Fällen zum Ziele gelangen, ohne jedoch vor Überraschungen ganz gesichert zu sein.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich einem weitverbreiteten Vorurtheile begegnen, nach welchem die analytische Behandlung der seltenen Erden ganz unmöglich ist. Die Schwierigkeiten sind keineswegs grösser als bei der Trennung der Alkalimetalle etc., die analytische Controle des Thoriums in Bezug auf seine Verwendbarkeit zu Beleuchtungszwecken macht nicht mehr Schwierigkeiten wie der Schluss aus den chemischen Verunreinigungen auf das physikalische Verhalten mancher Schwermetalle.

Bei der analytischen Behandlung der Elemente der Cer- und Zirkongruppe hat man sich eben nur an die gut gekannten Componenten zu halten. Wer eine erfolgreiche Analyse von der Trennung der zahllosen Krüss'schen Didym- und Erbiumcomponenten, die doch nur aus dem spectroscopischen Verhalten vermuthet wurden (optische Isomere?), abhängig machte, hat logisch bei Silicatanalysen die Links- und Rechtskieselsäure zu bestimmen. Nur aus diesem Vorurtheile ist es zu erklären, dass in dieser Zeitschrift (XIV 228) die Ansicht ausgesprochen wurde, dass das Cerium auch nach mehrhundertfachem Umkrystallisiren nicht didymfrei zu erhalten ist. Selbst das didymreichste Cerpräparat ist nach wenigen Krystallisationen ganz didymfrei, und auch die älteren Trennungsmethoden gestatten die Herstellung eines völlig didymfreien Cers. Weniger als ein hundertel Procent Didym im Cer und weniger als ein tausendtel Procent Cer im Didym lassen sich sicher nachweisen und abscheiden. Dass das eigenartige Verhalten dieser Elemente in chemischer Beziehung auch besondere Rücksichten bei der Analyse erfordert, ist selbstredend. Das nach den älteren Methoden abgeschiedene Cer wird man zweckmässig durch Zink-

⁴⁾ Beim Fälln mit nur 80 Proc. der berechneten Thiosulfatmenge fällt trotzdem fast alles Thorium aus. Die im Filtrate verbleibenden 4 bis 5 Proc. Thoriumoxyd reissen sonach nur noch 0,25 Proc. der Yttriumelemente, bezogen auf die gesammte Thoriummenge, mit.

oxyd nach Muthmann von Didym befreien. Aus der verbleibenden Lösung die Elemente der Yttriumgruppe nach Auer's Oxydverfahren mit wenig Didym (eventuell durch Magnesia nach Muthmann) abscheiden und durch Kaliumsulfat weiter reinigen. Thorium und Zirkon sind vor allen anderen durch Thiosulfatfällung abzuscheiden.

Die für die Praxis fast ausschliesslich in Frage kommende Bestimmung der Thor-erde im Monazit gestaltet sich wesentlich einfacher, da die besten Monazite des Handels selten über 6 Proc., meist nur $3\frac{1}{2}$ bis $4\frac{1}{2}$ Proc. ThO_2 enthalten und es unter diesen Umständen gleichgültig ist, ob das schliesslich zur Wägung gelangende Thor-oxyd noch geringe Mengen fremder Oxyde enthält. In der Praxis wird bekanntlich aus der schwefelsauren Lösung des Monazits direct das Thorium als Phosphat gefällt. Analytisch kommt diese Methode nicht in Betracht, da es im kleinen Maassstabe schwierig ist, den Punkt vollständiger Fällung genau zu erkennen. Hat man sich übrigens auf irgend eine Weise eine Nitratlösung der Monazitmetalle hergestellt, so kann man unter Anwendung von Methylorange als Indicator alles Thorium herausfractioniren, den Niederschlag nach dem Auswaschen nochmals lösen und das Thorium als Thiosulfat ausfällen. Meist verfährt man jedoch anders, man fällt die schwefelsaure Lösung vollständig mit Oxalsäure, zersetzt durch Soda im Überschusse, wobei das meiste Thorium in Lösung geht, fällt aus der Lösung durch Salz- oder Schwefelsäure rohes Thoroxalat, löst die Monazitcarbonate in Salzsäure und fällt den Rest des Thoriums als Thiosulfat; dieses (didym- und cerhaltende) Thorthiosulfat und das Rohoxalat werden gemeinschaftlich wie oben weiter gereinigt.

Zum Schlusse möchte ich noch erwähnen, dass ein nach der Bunsen'schen Methode gereinigtes Thoriumsalz (fractionirte Thiosulfatfällung, Ammonoxalatmethode) sich weder nach dem Oxydverfahren, noch durch lang fortgesetztes Fractioniren in zwei verschiedene Bestandtheile spalten lässt. Brauner glaubt dies annehmen zu müssen. Auf Grund meiner Erfahrung glaube ich dem Ytterbium die Brauner'schen Resultate zuschreiben zu müssen. Schreibt man nämlich das Ytterbiumoxyd YbO_2 , so berechnet sich das Atomgewicht für Yb zu 231. Da das Atomgewicht des Ytterbiums (173) nicht genügend genau bekannt ist, sind Brauner's Resultate wohl hierdurch erklärlich.

Entgegnung auf den Artikel Oscar Guttmann's

in der No. 23 der Zeitschr. für angewandte Chemie
vom 4. Juni 1901.

Wir haben nicht erwartet, dass Herr Guttmann das Wort nochmals ergreifen würde und immer wieder auf seine zuerst anonym erschienene, dann mit seinem Namen ausgestattete, angeblich wissenschaftliche Studie zurückkommt.

Eine vergleichende Studie, deren Verfasser der Concurrent des verglichenen Verfahrens ist, kann doch unmöglich als unparteiisch angesehen werden. Das hat Herr Guttmann zuerst sehr wohl herausgeföhlt und seinen Angriff anonym gehalten, später ist er aus dem Dunkel der Anonymität herausgetreten und hat dadurch seine volle Parteilichkeit geoffenbart. Wir haben uns um Herrn Guttmann nie gekümmert, es sogar vermieden, ihm geschäftlich Übles nachzureden, warum trachtet er danach, unsere Kreise zu stören? Doch nur deswegen, weil er besorgt ist, dass das Vacuum-Verfahren im Begriff steht, das seine zu überflügeln. Mit dieser Ansicht stehen wir nicht vereinzelt da; sie ist diejenige der Mehrheit unserer Standesgenossen. Als wir unsere Demonstrations-Destillationen vor zwei Jahren einer grossen Anzahl technischer Chemiker vorführten, haben wir den Beweis geliefert, dass wir, was Ausbeute, Ökonomie der Feuerung und Apparatur betrifft, mit unserem Verfahren sehr Erhebliches leisten. Wir haben jeden Ballon abgezogener Säure prüfen und registriren lassen, so dass unserer Meinung nach erst dann der Beweis von Herrn Guttmann erbracht ist, dass er um 100 Proc. besser als wir arbeitet, wenn er einem unparteiischen Forum, also der Öffentlichkeit, seine Resultate in so einwandfreier Weise, wie wir es gethan, zur Verfügung stellt.

Wir können Herrn Guttmann eine Reihe von Werken aufführen, wo sein Verfahren verlassen und unseres dafür eingeföhrt wurde. Die österreichischen Staatsanstalten entschlossen sich zur Anschaffung unseres Verfahrens, trotzdem schon vorher eine Salpetersäure-Anlage neu errichtet war nach einem Verfahren, welches Herr Guttmann als ein dem seinigen ganz ähnliches hinstellt; warum hat man nicht gleich das Guttmann'sche selbst genommen, wenn es so vorzügliche Resultate liefert?

In der englischen Staatsfabrik, die Herr Guttmann so siegesgewiss anführt, werden oder sind schon 3 neue Apparate des Vacuum-Verfahrens aufgestellt. Wenn Herr Guttmann sagt, dass er einem Chemiker unseres Vertreters in England eine nach seinem Verfahren arbeitende Fabrik gezeigt und dass genannter Herr sich von der vollständigen Richtigkeit der Guttmann'schen Angaben zu seinem unverhehlten Erstaunen überzeugte, so können wir das ja ruhig glauben, wenn der betreffende Herr thatsächlich so lange in der Fabrik gewohnt und den ganzen Process genauestens überwacht hat. Er wird dann ja auch gesehen haben, dass die im Plattenthurm gewonnene dünne Säure wieder in die Retorte zurückwandert, um über Schwefelsäure concentrirt zu werden; diese Operation nennen wir „Redestilliren“; vielleicht