

Wenn es mir gestattet sein darf, noch eine kurze persönliche Mittheilung hinzuzusetzen, so betrifft dieselbe die Entstehungsgeschichte der genannten Vorlesungen. Bereits im Jahre 1895 hatte ich, damals als Docent an der Technischen Hochschule zu Aachen, Herrn Geheimrath Prof. Dr. Classen einen völlig ausgearbeiteten Plan einer speciellen Vorlesung über Maschinenlehre für Chemiker unterbreitet, und fand der Plan die Zustimmung desselben in hohem Maasse. Leider kam derselbe in Folge meines kurze Zeit darauf erfolgten Fortganges von der dortigen Hochschule nicht zur Ausführung. Hier in Berlin hatte ich bereits vor nahezu 3 Jahren die ersten Besprechungen nach dieser Richtung hin mit Herrn Geheimrath Professor Dr. Landolt gepflogen und fand auch dort warmes Entgegenkommen, so dass ich auf Grund dessen bereits im Frühjahr 1899 gelegentlich einer Audienz bei Sr. Excellenz dem damaligen Herrn Cultusminister Dr. Bosse meinen Plan vorzutragen unternommen hatte und auch bereits damals die Versicherung erhielt, dass die Kgl. Pr. Unterrichtsverwaltung der Veranstaltung einer derartigen Vorlesung sympathisch gegenüberstände. Welche Umstände es verhinderten, dass nicht bereits bald nach jener Besprechung oder wenigstens bereits vor 1 oder 2 Jahren die genannte Vorlesung in Kraft treten konnte, bin ich öffentlich auszusprechen nicht in der Lage; jedenfalls ist mit Freuden zu begrüßen, dass jetzt die Wege in dieser Richtung vollständig geebnet sind und voraussichtlich dauernd die Berliner Universität in dieser Beziehung allen andern deutschen Universitäten vorangehen wird.

Wenn ich nun zum Schluss meiner Entwicklungen drei Bitten an Sie, meine hochverehrten Herren, welche Sie doch zum grössten Theile der chemischen Grossindustrie angehören, zu richten wage, so sind es die, mich einmal zur Beschaffung einer möglichst reichhaltigen und vollzähligen Sammlung von Lehrmitteln durch Mittheilungen aus Ihren Betrieben, durch Zusendung etwa vorhandener Wandtafeln und Zeichnungen, Modelle von Apparaten, unbrauchbar gewordene und ausrangierte, aus Ihren Betrieben stammende Maschinentheile u. s. w. freundlichst zu unterstützen, sodann mir auch gütigst zu gestatten, zu meiner weiteren Information, soweit es meine leider ja so sehr beschränkte Zeit gestattet, Ihre Werke zu besuchen, und die dritte Bitte, soweit an Ihnen ist, darauf hinzuwirken, dass dieser neue Unterrichtszweig in der Ausbildung Ihrer zukünftigen Assistenten und Beamten möglichst von allen Studierenden der chemischen Wissenschaft in ihr Studium mit aufgenommen werde.

Es erscheint allerdings gewagt — aber ich glaube, dass die Zukunft mir Recht geben wird —, die Behauptung auszusprechen, dass in nicht zu ferner Zeit nicht allein an anderen Universitäten Deutschlands dieselben Vorlesungen wie hier in Berlin werden eingerichtet werden, sondern dass die chemische Grossindustrie von allen in ihre Betriebe eintretenden Chemikern verlangen wird, dass dieselben sich während ihres Studiums bereits mit den wichtigsten Grundzügen der im Vorhergehenden besprochenen Disciplin bekannt gemacht haben, und dass es sogar nicht ausgeschlossen sein dürfte, dass der Nachweis einer gewissen Vorbildung in dieser Hinsicht mit in das Prüfungsprogramm für das chemische Examen aufgenommen werden dürfte.

Lassen Sie mich, meine Herren, meine Betrachtungen schliessen mit dem Wunsche, dass die von mir angeregte und jetzt zur Ausführung gelangende Vorlesung thatsächlich als die Beseitigung einer Lücke im Studienplane des chemischen Bildungsganges erkannt werden möchte, dass ferner mein Bestreben zur Ausfüllung dieser Lücke seitens der chemischen Industrie im oben angedeuteten Sinne weitgehendste Unterstützung und Anerkennung finden möchte, und dass schliesslich von der Gelegenheit, ihr Wissen in der angedeuteten Richtung zu erweitern und zu vervollständigen, die Studirenden der Chemie mit Freude, mit Befriedigung und mit Erfolg Gebrauch machen möchten!\*)

### **Cerium oxalicum medicinale als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Ceritelemente.**

Von Dr. C. R. Böhm.

Das Jahr der Erfindung des Auer'schen Glühkörpers bildet bekanntlich einen Meilenstein in der Wissenschaft und Technik, von welchem aus wir auf die engen und unebenen Pfade zurück blicken können, die in das dunkle Gebiet der seltenen Erden führten, und von welchem aus wir vorwärts auf die breite Wegstrecke schauen, die Wissenschaft und Technik in den letzten Decennien gemeinsam zurückgelegt haben.

\*) Dem Vernehmen nach soll sich, einem vielfach geäusserten Wunsche nachgebend, Herr Reg.-Rath v. Ihering bereit erklärt haben, einen Abendkursus seiner Vorlesung über Maschinenkunde für bereits in der Praxis stehende Chemiker abzuhalten und sollen Meldungen zu demselben bis Ende April an den Hausinspector des I. Chem. Instituts der Universität, Berlin N., Hessischestr. 1—3, schriftlich einzusenden sein.

Seit jenem Zeitpunkt bilden auch die sog. seltenen Erden einen Zweig der modernen chemischen Technik, wenngleich die praktische Verwendung der Cerit- und Yttererden eine sehr geringe ist. Nachdem die grossen Lager von Monazitsand in Brasilien entdeckt worden sind, müssen die chemischen Fabriken die Ceriterden, welche die Thorerde immer begleiten, als Nebenproduct gewinnen, verarbeiten dieselben aber nur zum geringsten Theil auf reinere Präparate.

Das im Handel unter der Bezeichnung „Cerium oxalicum medicinale“ vorkommende Präparat enthält nach meinen Untersuchungen die sämtlichen seltenen Erden und ist daher ein richtiges Nebenproduct, mit welchem keine weitere Reinigung vorgenommen worden ist. Wie ich gefunden habe, eignet sich dasselbe ausgezeichnet zur Gewinnung von Cer, Lanthan, Neodym und Praseodym. Die Verarbeitung ist eine sehr bequeme, denn das Aufschliessen der Mineralien und Entfernen der Schwermetalle fällt gänzlich fort.

Da über die Darstellung des Thoriumnitrats zahlreiche Arbeiten in den meisten Fachzeitschriften erschienen sind, beschränke ich mich nur auf wenige einleitende Worte über die Darstellung des käuflichen oxalsauren Cers.

Bei Verarbeitung des Monazitsandes auf Thoriumpräparate werden zuerst die vielen Mineralien, welche mechanische Verunreinigungen sind, durch Schlämmen oder durch ein anderes geeignetes Aufbereitungsverfahren entfernt. In den meisten Fällen wird dann der Monazit mit conc. Schwefelsäure in der Wärme aufgeschlossen und die entstandene Lösung von den unzersetzten Rückständen abgossen. Die Lösung dampft man bis zur Trockne ein, vertreibt durch Erhitzen die überschüssige Säure und extrahirt den Verdampfungsrückstand mit kaltem Wasser.

Die Abscheidung des Thors von den übrigen Erden aus der erhaltenen Lösung der Sulfate führt man entweder durch fractionirte Fällung mit Ammoniak (Glaser, Drossbach) oder Oxalsäure (Brauner) aus. Die fractionirte Krystallisation der Sulfate (Drossbach) oder Natriumdoppelsulfate führt ebenfalls zum Ziele; aber alle diese Methoden, denen sich noch eine grosse Reihe analoger Verfahren anschliesst, können nur bei systematischem, oftmaligem Wiederholen der Fractionirung sowie bei grossen Materialmengen befriedigende Resultate geben. Die Hauptmengen der Verunreinigungen kann man wohl nach diesen Methoden beseitigen, eine gänzliche Reinigung erzielt man jedoch erst mit Hülfe der von W. Muthmann<sup>1)</sup> und mir

ausgearbeiteten Chromsäuremethode. Es ist anzunehmen, dass die Technik von diesen Reinigungsverfahren heute noch in umfangreicher Weise Gebrauch macht; die Litteraturangaben hierüber sind aber ausserordentlich spärlich und unvollkommen.

Nach Abscheidung des Thoriums bleiben neben den sämtlichen seltenen Erden und Tantal-, Titan- und Niobsäure, wenn letztere überhaupt im Monazit enthalten waren, manchmal bei unvollkommener Trennung noch bis 0,5 Proc. Thorerde in Lösung. Die chemischen Fabriken pflegen diese sogenannten Thoriumrückstände als Hydroxyde, basische Salze oder Carbonate auszufällen und aufzubewahren, in der Hoffnung, dass dieselben nach einiger Zeit Verwendung für die Beleuchtungstechnik oder einen anderen technischen Zweig erlangen. Nur der allergeringste Theil dieser Rückstände dient zur weiteren Verarbeitung auf Cerium oxalicum medicinale und Cernitrat, da salpetersaures Cer in verhältnissmässig reinem Zustande für die Fabrikation der Auer'schen Glühkörper, die ca. 1,0 Proc. hiervon enthalten, Verwendung findet. Bei Verarbeitung dieser Rückstände zu oxalsaurem Cer werden die basischen, meistens sehr schmierigen Niederschläge, die neben Eisen Sand und sonstige mechanische Verunreinigungen enthalten, in Salz- oder Salpetersäure gelöst, wobei ein nicht unbeträchtlicher Theil ungelöst bleibt, und die seltenen Erden aus schwach saurer, zuvor filtrirter Lösung mit Oxalsäure ausgefällt. Gewaschen, getrocknet und gepulvert bilden dann diese Oxalate das pharmaceutische Präparat „Cerium oxalicum medicinale“, von welchem 80 kg, aus verschiedenen chemischen Fabriken stammend, einer eingehenden Untersuchung unterzogen wurden, über deren Gang und Resultate an dieser Stelle nur kurz berichtet werden soll.

Diese grosse Menge Ausgangsmaterial darf nicht befremden, denn die seltenen Erden kann man nur durch Combination der verschiedensten Fractionierungsmethoden mit grossem Materialaufwand trennen, Manipulationen, die in diesem Falle zwei Jahre in Anspruch nahmen; so z. B. mussten zur Darstellung des Praseodyms über 2000 Krystallisationen ausgeführt werden, wobei zu bemerken ist, dass trotz des grossen Ausgangsmaterials kaum 8,0 g  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  erhalten wurden, das dennoch etwas lanthanhaltig war.

Trennung des Cers von den übrigen seltenen Erden.

Auf die leichte Krystallisirbarkeit des Ceriammonnitrats gründete Auer von Welsbach<sup>2)</sup> die Gewinnung eines reinen Cer-

<sup>1)</sup> Berichte 1900, Heft I, 42 u. ff.

<sup>2)</sup> Monatshefte f. Chemie 1884, Bd. 5, 508 ff.

präparates. Die übrigen seltenen Erden mit Ausnahme von Thorium bilden nämlich keine dem Cerdioxyd entsprechenden Salze, weshalb man bemüht sein muss, das vorhandene Cer auf irgend eine Art in der vierwerthigen Form in Lösung zu bringen. Oxalate wie organische Verbindungen des Cers gehen beim Glühen an der Luft sehr leicht in die vierwerthige Form über, so dass diese Art ein sicheres Oxydationsmittel bietet. Reines Cerdioxyd ist bei allen Temperaturen unveränderlich und sowohl in verdünnter wie conc. Salpetersäure unlöslich. Bei einem Gehalt an Lanthan und Didym ist dasselbe aber um so löslicher in Salpetersäure, je grösser der Gehalt an diesen beiden Erden ist. Für eventuelle Fälle ist daher ein Zusatz von diesen Erden empfehlenswerth, um alles Cerdioxyd in Lösung zu bekommen. Überschreitet der Cergehalt 45 Proc., so bleibt ein Theil ungelöst. In den so erhaltenen Lösungen befindet sich aber eine nicht unbedeutende Menge des Cers in der dreierwerthigen Form. Ob letzteres bereits in dem Oxydgemenge vorhanden, oder erst bei der Einwirkung der Salpetersäure entstanden, ist noch nicht entschieden.

Das nach dem Verglühen des medicinischen oxalsäuren Cers erhaltene chocoladenfarbige bis rothbraune Oxydgemenge wurde mit etwa der doppelten Menge conc. Salpetersäure übergossen, wobei unter heftiger Sauerstoffentwicklung die Reaction vor sich ging. Alsdann wurde das Ganze erhitzt, bis eine dunkel rothgelbe Lösung entstanden war.

Die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure verlangsamte die Reaction ungemein, weshalb man das gelöste Ammonnitrat erst nach vollkommener Lösung der Oxyde in conc. Salpetersäure zufügen muss. Die Lösung der Oxyde liess ich einige Zeit stehen und goss dann dieselbe von einem kleinen Bodensatz ab, fügte die gleiche in Wasser gelöste Menge Ammonnitrat hinzu, als die Oxyde betrug, dampfte zur Krystallisation ein und liess das Ganze 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit hatte sich der grösste Theil des Cers als Ceriammonnitrat in grossen Krystallkrusten zu Boden gesetzt. Die Lösung enthielt absichtlich keinen zu grossen Überschuss von Salpetersäure, da sonst das Ceriammonnitrat in feiner Vertheilung zu Boden gefallen und der Reinheitsgrad durch die plötzliche Abscheidung ungünstig beeinflusst wäre. Durch langsames Entwickeln der Krystalle kann man ein ziemlich reines Cerpräparat erhalten, das nach dem Absaugen auf der Nutsche und entsprechendem Auswaschen mit stark salpetersäurehaltigem

Wasser zur Reinigung nur noch einige Male umkrystallisirt zu werden braucht.

Die rothgelbe Mutterlauge wurde abermals eingedampft und lieferte nur wenige Krystalle des Salzes, da später isomorphe Mischungen von Ceroxydul-, Lanthan- und Didymammonnitrat entstehen, deren zusammenhängende Massen aus hellgelben Krystallen bestehen. Das nach zehnmalem Umkrystallisiren gewonnene Ceriammonnitrat zeigte nach dem Reduciren mit Alkohol bei 15 cm dicker Schicht und 20-proc. Lösung nicht die Spur eines Spectrums und lieferte mit Oxalsäure ein schneeweisses Oxalat, das beim Glühen ein hellcitronengelbes Oxyd ergab.

Die vielen anderen Trennungsmethoden von Popp<sup>3)</sup>, Robinson, Gibbs<sup>4)</sup>, Winkler<sup>5)</sup> und Anderen sind für die Reindarstellung von Cer nicht zu empfehlen, zumal die oben angeführte Methode des Umkrystallisirens der Ammondoppelnitrate so ausserordentlich schnell und sicher zum Ziele führt.

#### Trennung des Lanthans von den übrigen seltenen Erden.

Wie bereits oben bemerkt, befindet sich in der salpetersauren Lösung ein Theil des Cers in der dreierwerthigen Form, und selbst alles vierwerthige Cer kann man durch vorsichtiges Umkrystallisiren der Ammondoppelnitrate nicht entfernen. Auer von Welsbach<sup>6)</sup> behandelt die fein vertheilten Ceritoxide, wie dies bereits Mosander gethan, mit einer mässig verdünnten Salpetersäure, wobei die grösste Menge des Lanthans und Didyms in Lösung geht, während sich Cer als basisches Nitrat in dem Niederschlag befindet. Diese Operation verläuft sehr langsam und gelingt manchmal bei Anwesenheit grösserer Mengen Cer nicht vollständig. Schottländer<sup>7)</sup> schlägt schon deshalb vor, das fragliche Material auf die eine oder andere Weise an Lanthan und Didym anzureichern, wodurch der Erfolg ein besserer sein soll.

H. Debray<sup>8)</sup> empfiehlt ebenfalls ein basisches Verfahren, um reines Cer und cerfreies Lanthan und Didym zu erhalten. Hiernach werden die Nitrate mit 8 bis 10 Theilen Salpeter im Porzellantiegel zusammenschmolzen und mehrere Stunden, solange sich noch salpetrige Dämpfe entwickeln, bei 300—350° in geschmolzenem Zustand erhalten. Dadurch wird das Cernitrat zer-

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. **131**, 360.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. **3**, 396.

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. **4**, 417.

<sup>6)</sup> Monatshefte f. Chemie 1884, Bd. 5, 508 ff.

<sup>7)</sup> Ber. d. chem. Ges. **25**, 1 (1892), 378 ff., 569 ff.

<sup>8)</sup> Compt. rend. **96**, 828.

setzt, während die Nitrate von Lanthan und Didym kaum verändert werden. Die erkaltete Masse wird mit Wasser und schwacher Salpetersäure behandelt, um etwa entstandene basische Lanthan- und Didymnitate zu lösen. Zur völligen Reinigung werden diese Manipulationen mehrmals wiederholt. Das Verfahren lieferte bei verhältnissmässig schneller Ausführung gute Resultate. Auch Bettendorf<sup>9)</sup> hat auf diese Weise sehr reine Präparate erhalten, die beim Behandeln der Hydroxyde mit Chlor (Mosander's Reaction) keine Spur Cer anzeigten.

Wesentlich einfacher stellte sich die Abscheidung des Cers, wenn ich das Auer'sche Verfahren etwas modificirte. Die Trennung der seltenen Erden geschieht meistens auf basischem Wege, wobei die einzelnen Erden nach ihrer Basicität herausfractionirt werden. Demnach müsste man auch durch stärker basische Erden die schwächer basischen bei geeigneter Wahl der Salze austreiben können. Zu diesem Zwecke löste ich diejenigen Cerit-oxyde in conc. Salpetersäure auf, aus denen bereits der grösste Theil des Cers in Form von Ceriammonnitrat abgeschieden worden war; d. h. ich verwerthete zur weiteren Verarbeitung auf Lanthan die Laugen, welche von den Krystallisationen des Ceriammonnitrats stammten, indem ich dieselben mit Oxalsäure ausfällte, die Oxalate vorsichtig mit Wasser von sämmtlichen Ammonsalzen befreite, was ein wesentlicher Factor für das spätere Gelingen der Abscheidung des Cers ist, und hierauf die Oxalate verglühte. Den Haupttheil dieser Oxyde löste ich in conc. Salpetersäure, während der andere Theil mit Wasser zu einer Suspension angerieben wurde. Die salpetersaure Lösung darf nicht zu sauer sein, da sonst ein zu grosser Theil der zugefügten suspendirten Oxyde wieder in Lösung geht und die zurückbleibenden Oxyde für die Abscheidung des Cers nicht ausreichen. Ist die salpetersaure Lösung erwärmt, so fügt man von den aufgeschlammten Oxyden eine entsprechende Portion, von welcher man approximativ annimmt, dass sie der in Lösung befindlichen Menge Cer entspricht, hinzu und kocht das Ganze unter öfterem Umrühren so lange, bis die Farbe der zugesetzten Oxyde verschwunden und an deren Stelle ein schleimiger gelber Niederschlag getreten ist. Man filtrirt einige ccm ab, versetzt eine Probe im Reagensglase mit Wasserstoffsuperoxyd, kocht und fügt hierauf etwas Ammoniak hinzu. Bildet sich ein Niederschlag, der nicht vollständig weiss erscheint, sondern gelblich bis rothbraun, so

ist noch Cer zugegen und die Manipulation resp. der Zusatz der aufgeschlammten Oxyde muss erneuert werden. Je nach dem Farbenton des mit  $H_2O_2$  und  $NH_3$  gefällten Hydroxydes kann man den Cergehalt annähernd bestimmen; auch die Farbe der Nitratlösung ist bei cerfreien Präparaten rosa, hingegen bei solchen, die auch nur geringe Mengen dieses Elementes enthalten, schmutzig gelblich. Bei richtigem Manipuliren, wobei man eher einen grösseren Überschuss der aufgeschlammten Oxyde nehmen sollte, kann man die gänzliche Abscheidung des Cers in einem Process und kürzester Zeit ausführen. Alle mir bekannten Methoden lieferten auch nicht annähernd diese Resultate bei Aufwand geringer Mühe und Zeit. Ich muss allerdings nochmals bemerken, dass man unbedingt ammoniakfreie Oxyde zum Gelingen der Methode benöthigt.

Nachdem das Material cerfrei ist, bestimmt man den Oxydgehalt der Lösung ebenfalls durch Ausfällen mit Oxalsäure und Verglühen der Oxalate. Zu einem Theil der Oxyde setzt man hierauf 1 Theil Ammonnitrat, in Wasser gelöst, hinzu und dampft das Ganze zur Krystallisation ein. Bei richtig gewählter Concentration haben sich dann nach 24 Stunden am Boden der Schale grosse Krystalle gebildet, die sich in ihrer Farbe wesentlich von der Mutterlauge unterscheiden. Und in der That sind die Löslichkeitsdifferenzen des Lanthanamonnitrats von den Doppelsalzen der übrigen seltenen Erden recht grosse, so dass man bereits nach fünfzehnmaliger Krystallisation fast farblose Fractionen erhält, die nur Spuren von Praseodym enthalten.

Langwieriger gestaltet sich jedoch

Die Trennung des Didyms  
von den übrigen seltenen Erden.

In den Mutterlaugen der vorher beschriebenen Lanthanamonnitratkrystallisationen reichert sich das Didym mit den Yttererden an. Die Doppelnitrate dieser Erden haben grosse Neigung, übersättigte wässrige Lösungen zu geben, aus denen erst nach längerem Stehen oder Hinzufügen kleiner Lanthan-kryställchen Krystalle anschliessen. Hat man die Hauptmenge des Lanthans auf diese Weise entfernt und krystallisirt aus den sirupösen Laugen nichts mehr aus, so muss man zur Beseitigung des Lanthans und der Yttererden schreiten, was man am besten mit Hülfe der wasserfreien Sulfate erreicht. Aus den Laugen fällte ich aus schwach saurer Lösung die Erden mit Oxalsäure und trug die getrockneten Oxalate vorsichtig in kochende conc. Schwefelsäure ein, welche Manipulation

<sup>9)</sup> Liebigs Ann. 256, 160.

unter einem Abzug vorgenommen werden muss, da die Kohlenoxydentwicklung eine recht starke ist. Die Sulfate lösen sich nicht in conc. Schwefelsäure und können leicht durch Abgießen der darüber stehenden Schwefelsäure getrennt werden. Nachdem die überschüssige Schwefelsäure durch Verdampfen in einer Platinschale entfernt worden war, wurden die feingepulverten wasserfreien Sulfate in Eiswasser im Verhältniss 1 : 3 unter beständigem Rühren in kleinen Portionen eingetragen und die Lösung hierauf auf ca. 20° erwärmt; es fällt dann ein Theil der gelösten Sulfate aus, und zwar befindet sich Lanthan in den ersten Fractionen, während Didym zum grössten Theil in Lösung bleibt. Die ausgefallenen Sulfate wurden wieder entwässert und in derselben Weise von Neuem behandelt. Nach wenigen Fractionen waren die Fällungen von constanter schön rosenrother Färbung und zeigten im Luminescenzspectrum nur sehr geringe Mengen Lanthan an. Hingegen waren Yttererden noch darin enthalten.

Das Beseitigen des Lanthans kann man auch vorthellhaft durch Fractioniren mit Ammoniak erreichen. Ich ging hierbei von 1 kg Didymoxyd aus, welches noch etwas Lanthan und Yttererden enthielt. Das ganze Material theilte ich in 10 Portionen zu je 100 g ein. Je eine Portion wurde in Salzsäure gelöst, auf 2 Liter mit Wasser verdünnt, genau neutralisirt und aus einem Tropftrichter 1 Proc. Ammoniaklösung zugetropft, während die Flüssigkeit durch einen gläsernen Rührer in ständiger Bewegung gehalten wurde. Bei dieser Methode reichert sich das Didym in den Fällungen, Lanthan und Yttererden in den Laugen an. Ist das Didym lanthanfrei geworden, so kann man die Yttererden sehr gut durch die Kaliumsulfatdoppelsalze abscheiden. Diese Methode ist von Mosander zuerst angewendet worden. Später untersuchte Marignac<sup>10)</sup> die Löslichkeitsverhältnisse der Kaliumsulfatdoppelsalze in gesättigter Kaliumsulfatlösung. Auch Lecoq de Boisbaudran<sup>11)</sup>, Bettendorf<sup>12)</sup> und viele Andere bedienten sich dieser Trennungsmethode mit Vortheil.

Die neutrale oder nur sehr schwach saure, concentrirte Lösung der Nitrats wurde in einen 4 Liter fassenden Kolben gebracht, der mit conc. Kaliumsulfatlösung angefüllt war und dessen Boden mit Krystallen dieses Salzes bedeckt war. Die Flasche wurde bis obenhin mit Kaliumsulfatlösung gefüllt, verschlossen, versiegelt und umgestülpt. Letzteres

hat den Zweck, ein Festsetzen des gebildeten Niederschlages am Boden des Gefässes zu verhindern. Die Abscheidung des Doppelsalzes beginnt sofort. Sobald sich die Flüssigkeit geklärt hat, was ein bis zwei Stunden in Anspruch nimmt, wird abgesaugt. Der Niederschlag wurde mit Natriumcarbonat aufgeschlossen, wie dieses von R. Marc<sup>13)</sup> angegeben wird. Zu den ausgefallenen Doppelsalzen wurde etwa die gleiche Menge Natriumcarbonat und wenig Wasser gegeben und einige Zeit zum Sieden erhitzt. Hierbei geht das Doppelsulfat vollständig in ein basisches Carbonat über, welches sich im Überschuss des Natriumcarbonates grösstentheils wieder auflöst. Nun wurde Salzsäure zugegeben, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr stattfand. Die Erden fallen zuerst wieder als Carbonate aus und gehen dann bei Überschuss von Salzsäure wieder in Lösung. Sollte noch ein ungelöster Rückstand hinterbleiben, so wird dieser nochmals mit Soda gekocht. Aus der salzsauren Lösung wurde das Didym mit Ammoniak ausgefällt, die Hydroxyde abermals in Salzsäure gelöst und zum letzten Male die Erden (Neodym und Praseodym als Componenten des Didyms) mit Oxalsäure ausgefällt. Die verglühten Oxalate lieferten ein braunes Didymoxyd, welches frei von Yttererden und den anderen Ceritelementen war. Das Spectrum einer 10-proc. Nitratlösung enthielt bei einer 15 mm dicken Schicht sämtliche Absorptionsbanden des Didyms sehr stark. Man kann also mit verhältnissmässig wenig Fractionen ein Didym herstellen, welches einmal frei von den übrigen Ceritelementen, andererseits frei von Yttererden ist. Wesentlich schwieriger gestalten sich die Verhältnisse, wenn es sich darum handelt, die beiden Componenten des Didyms — Neodym und Praseodym — zu trennen. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurden diese Elemente im Jahre 1885 von Auer v. Welsbach entdeckt; jedoch gelang damals diesem Forscher die Scheidung dieser Elemente nicht vollständig. Man kann wohl leicht durch Umkrystallisiren der Ammoniodoppelnitrats Praseodymanreicherungen erhalten, da das Praseodymmonnitrat schwerer lösliche Doppelsalze als das Neodym bildet, aber reine Präparate dieser Elemente erzielt man nur durch jahrelanges Umkrystallisiren und entsprechende Eintheilung der Fractionen. Dass die Reindarstellung des Neodyms auch bis vor Kurzem noch nicht gänzlich gelungen, beweisen die ausserordentlichen Schwierigkeiten, welchen man begegnet. Nachdem ich vor 2 1/2 Jahren

<sup>10)</sup> Compt. rend. **90**, 899.

<sup>11)</sup> Compt. rend. **102**, 398.

<sup>12)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. **256**, 160.

<sup>13)</sup> R. Marc, Dissertation, München 1902.

im Privatlaboratorium des Herrn Prof. W. Muthmann<sup>14)</sup> ein Material zur Darstellung von Neodym durch zweijähriges Fractioniren vorgearbeitet hatte, ist es jetzt, also nach fast  $4\frac{1}{2}$  Jahren gelungen, dieses Neodymmaterial von sämtlichen anderen Erden zu befreien.

Das Verhältniss von Neodym und Praseodym bestimmte ich spectralanalytisch, denn die sonst gebräuchlichen Gewichts- und Maassanalysen versagen hier ihre Dienste. In den meisten Mineralanalysen findet man Cer neben Lanthan und Didym besonders angeführt, und zwar pflegte man das Cer in der Weise zu bestimmen, dass man die Oxyde an der Luft bis zur Gewichtskonstanz glühte, dann mit Salzsäure kochte und das frei gewordene Chlor titrierte. Aus der Menge desselben wurde dann unter der Annahme, dass nur Cer ein durch Salzsäure reducirbares Dioxyd bildet, dieses letztere berechnet, der Rest dann als Lanthan und Didym betrachtet.

Diese Methode ist, wie von Mengel<sup>15)</sup> gezeigt wurde, zweifellos nicht richtig, denn beim Glühen an der Luft bildet nicht nur das Cer, sondern auch das Praseodym ein Dioxyd, das ebenfalls in Salzsäure unter Chlorentwicklung zu einem Trichlorid sich auflöst. Es ist also in den bis jetzt bekannten Analysen der ceriterdehaltigen Mineralien Cer und Praseodym einerseits, Lanthan und Neodym andererseits zusammen bestimmt worden. Da es nun Muthmann und Stützel<sup>16)</sup> gelungen ist, Neodym und Praseodym zu bestimmen, so ist damit ein Mittel gegeben, die wahre quantitative Zusammensetzung dieser Erdgemische aufzufinden. Es ist dieses wichtig nicht nur für den Chemiker, welcher sich die Aufgabe stellt, die Mineralien auf die darin enthaltenen Metalle zu verarbeiten, sondern auch von grossem theoretischen Interesse.

Die von Schottländer<sup>17)</sup> zuerst gemachten Versuche, die Elemente des Didyms mit Hilfe der Spectralanalyse quantitativ nebeneinander zu bestimmen, waren negativ ausgefallen. Die Fehler lagen jedoch nicht in der Methodik, sondern entweder in seinem Apparate oder in dem Mangel an Empfindlichkeit der Augen des Beobachters für kleinere Lichtunterschiede. Da die von Muthmann angestellten Versuche ergaben, dass die Spectralanalyse ein vorzügliches Mittel liefert, Praseodym und Neodym nebeneinander, sowie auch in Mischungen mit anderen farblosen

Salzen ihrer Menge nach zu bestimmen, verwerthete auch ich diese Methode. Zwecks genauer Ausführung verweise ich auf die oben angeführte Abhandlung. An dieser Stelle sei nur das Resultat mitgetheilt.

In dem käuflichen medicinischen oxal-sauren Cer waren im Durchschnitt nach mehreren Bestimmungen 16,2 Proc. Neodym und 8,0 Proc. Praseodym enthalten. In einem sehr rein fractionirten Didymoxyd bestimmte ich 66,9 Proc. Neodym und 33,1 Proc. Praseodym.

#### Samarium.

Durch Photographiren sehr concentrirter Lösungen und in entsprechenden Schichten stellte sich bei den letzten Chromsäurefractionen eine bedeutende Absorption im Violett und Ultraviolett heraus. Nachdem ich zuvor die Spectren von Samarium, Neodym, Praseodym und Erbium photographirt hatte, konnte ich diese fraglichen Absorptionen sofort identificiren, denn sie fielen mit denjenigen von Samarium zusammen.

Während das Ausgangsmaterial unter denselben Bedingungen keine Andeutung dieser Absorption zeigte, hatte sich also dieses in sehr geringer Menge in demselben befindliche Element in den letzten Chromsäurefractionen bedeutend angereichert. Es lag nun sehr nahe, dass bei weiterem Zerlegen der letzten Chromsäurefractionen das Samarium noch deutlicher sichtbar werden würde. In der That erhielt ich aus Fraction XI und XII Spectren, die nur noch die fraglichen Samariumbanden zeigten (siehe Tabelle). Den sichtbaren blauen und violetten Theil des Samariumspectrums habe ich gemessen und sehr gute Übereinstimmungen mit anderen Autoren erhalten.

Soret $\mu\mu$	Thalén $\mu\mu$	$\mu\mu$
480,0	486,0—472,0	484,0—476,0 = 480,0
463,5	466,0—460,1	465,0—460,0 = 462,5
419,0—415,0	418,5—415,0	418,0—415,0 = 416,5

Das Photogramm zeigte im ultravioletten Theil drei weitere Banden, deren Wellenlängen von Soret mit  $\lambda$  375,0—373,0,  $\lambda$  364,0 bis 360,0 und  $\lambda$  344,0 angegeben sind.

Nach diesen Beobachtungen ist wohl anzunehmen, dass man mit Hilfe der von Muthmann und mir ausgearbeiteten Chromsäuremethode verhältnissmässig leicht aus samariumreichen Materialien dieses Element rein darstellen kann.

Beim Fractioniren mit Chromsäure steht Samarium auf der Grenze von Cerit- und Ytteriterden, denn gleich darauf folgen gelblich gefärbte Oxyde (siehe Tabelle), die Terbium, Yttrium, Erbium und Gadolinium enthalten.

<sup>14)</sup> Muthmann, Hofer, Weiss, Liebig's Ann. 320, 267—69.

<sup>15)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 67.

<sup>16)</sup> Stützel, Dissertation, München 1899.

<sup>17)</sup> Berichte 25, I, 569.

Da der Gehalt des oxalsäuren Cers an Samarium und Yttererden ein ausserordentlich geringer war, halte ich es der allgemeinen Übersicht wegen für angebracht, folgende Tabelle als Auszug meiner grösseren Abhandlung<sup>18)</sup> hier wiederzugeben. Es handelt sich hierbei um die letzten Chromsäurefractionen

einer grösseren Menge Ausgangsmaterials, in welchen sich neben den angereicherten Yttererden gleichzeitig die Trennung der Didymcomponenten bemerkbar machte. Selbst das Samarium trat unter diesen Bedingungen deutlich hervor und liess sich spectralanalytisch als solches leicht identificiren.

Weitere Zerlegung der letzten Chromsäurefractionen zum Nachweis  
des Samariums und der Yttererden.

No. der Fällung	Fraction XI. Starkes Neodymspectrum; Praseodym gegen Fraction X bedeutend abgenommen.	Fraction XII. Praseodym abermals bedeutend abgenommen. Neodym recht stark auftretend.	Fraction XIII. Spectrum wie Fraction XII, nur um etwa $\frac{1}{3}$ an Intensität eingebüsst, was auf farblose Yttererden deutet.	Fraction XIV. Neodymbanden nur im Grün und Gelb; Erbiumbanden $\lambda 656,5$ u. $\lambda 643,0$ , ferner im Roth, Grün und Violett; von Praseodymbanden $\lambda 589,6$ recht deutlich; $\lambda 475$ u. $\lambda 460$ angedeutet.
I	Neodymspectrum unwesentlich stärker, ebenso die Praseodymbanden $\lambda 481,2$ u. $\lambda 444,0$ .	Eine wesentliche Verstärkung von $\lambda 481,2$ und $\lambda 444,0$ hat stattgefunden; sonst keine merkliche Veränderung.	Neodymbanden sichtlich verstärkt, hingegen Praseodymbanden abgenommen.	Neodym ganz bedeutend zugenommen. Erbium verschwunden, dafür treten wieder Pr. Banden auf.
II	Spectrum unwesentlich verändert. Praseodymbanden $\lambda 481,2$ u. $\lambda 444,0$ etwas schwächer auftretend.	Neodymspectrum stark, $\lambda 481,2$ u. $\lambda 444,0$ abermals abgenommen; die Nitratlösung zeigt reinere Rosafärbung.	Neodymspectrum an Intensität gleichgeblieben, Praseodym nur angedeutet. Nitratlösung rein rosa.	Spectrum im Allgemeinen bedeutend abgenommen. Nd nur im Grün und Gelb sichtbar; im Grün und Roth Er. angedeutet. Nitratlösung schwach hellrosa. Farblose Yttererden treten auf.
III	Praseodymbanden $\lambda 481,2$ und $\lambda 444,0$ abermals abgenommen.	Praseodymbanden abermals abgenommen.	Neodymspectrum bedeutend abgenommen. Die gelbbraune Farbe des Oxydes weist auf Terbiumoxyd hin. Samarium tritt auf.	Er. deutlicher; Nd. im Gelb andeutungsweise; Lösung fast farblos; farblose Yttererden in grösserer Menge auftretend.
IV	$\lambda 481,2$ und $\lambda 444,0$ bedeutend abgenommen; die violetten Samariumbanden treten schwach auf. Nitratlösung roth u. wesentlich reiner als bei den früheren Fractionen.	Praseodymbanden gänzlich verschwunden. Neodym recht stark. Nitratlösung rein rosa.	Neodymbanden nur noch im Grün und Gelb auftretend. Erbium wird im Grün sichtbar, ebenso im Violett. Nitratlösung gelblich.	Erbium spectrum allein. Lösung fast farblos, daher grössere Mengen farbloser Yttererden zugegen.
V	Neodymspectrum sehr stark; $\lambda 481,2$ fehlt, $\lambda 444,0$ andeutungsweise. Samarium bedeutend angereichert.	Neodymspectrum bedeutend zurückgegangen, hingegen Samarium stark auftretend. Nitratlösung nur noch hellrosa.	Erbium spectrum. Lösung schön erbiumroth.	Erbium spectrum sichtlich verstärkt. Lösung etwas gelblich.
VI	Neodymspectrum nur angedeutet im Grün und Gelb; Nitratlösung rein gelblich. Samarium tritt recht stark auf.	Samarium spectrum angedeutet; Nitratlösung farblos; farblose Yttererden treten auf.	Spectrum wie V, nur abgeschwächt, daher auch die Lösung hellrosa. Auftreten farbloser Yttererden.	Er. andeutungsweise. Lösung gelblich; viel farblose Yttererden.
VII	Samarium andeutungsweise, hingegen treten farblose Yttererden auf.	Yttererden; jedoch keine Andeutung von Erbium; hingegen solche von Samarium.	Erbium spectrum andeutungsweise. Lösung farblos; farblose Yttererden angereichert.	Erbium spectrum andeutungsweise. Lösung farblos; farblose Yttererden in grosser Menge.
VIII	Wegen der geringen Oxydmenge kein Vergleich gezogen.			Lösung farblos. Oxalate weiss, ebenso Oxyde weiss. — Yttrium.

<sup>18)</sup> Dr. R. Böhm, Die Zerlegbarkeit des Praseodyms und Darstellung seltener Erden mit Hilfe

einer neuen Trennungsmethode. Verlag von Fr. Starke, Halle a. S.

Wie aus der vorstehenden Tabelle deutlich ersichtlich, bleiben die gefärbten und farblosen Yttererden, die ich im medicinischen oxalsauren Cer mit Hülfe der Kaliumsulfatmethode bestimmte, in den letzten Chromsäurefractionen zurück. Nachdem ich durch Spectralanalyse den Gehalt an Neodym und Praseodym bestimmt, denjenigen an Cer durch Titration und entsprechende Correction, indem ich das Praseodymsuperoxyd  $\text{PrO}_2$  dabei be-

trum zeigte. Muthmann und Baur<sup>19)</sup> haben dieses Präparat mit Hülfe der Kathodoluminescenz näher untersucht und es als Yttrium und Gadolinium identificirt. Nach diesen Autoren herrschte in meinem Präparat das Gadolinium bedeutend vor und trat die Yttria stark zurück.

Die auftretenden Banden von Gadolinium und Yttrium wurden gemessen und in folgender Tabelle wiedergegeben:

Farbe	I. Die Oxyde		II. Die Sulfate	
	Fraction VIII Monazit-Endfraction Luminescenz rosa	Chem. Ur- sprung	Fraction VIII Monazit-Endfraction Luminescenz rosa	Chem. Ur- sprung
Roth	$\lambda$ 651 Max. eines schwachen Bandes	Gd	$\lambda$ 648—639 . . . . .	Gd
-	$\lambda$ 626 —619 schwach . . . . .	Gd		
-	$\lambda$ 614 —610 Hauptlinie . . . . .	Gd		
Orange	$\lambda$ 605 —600 . . . . .	Gd	$\lambda$ 606—600 . . . . .	Gd
-	$\lambda$ 596 —591 . . . . .	Y	$\lambda$ 598—592 hellste Linie . . . . .	
-	$\lambda$ 586 . . . . . schwach . . . . .	Y		
-	$\lambda$ 582 —580 . . . . . scharf, hell . . . . .			
-	$\lambda$ 578 . . . . . schwach . . . . .			
Gelb	$\lambda$ 573 —572 . . . . .	Y	$\lambda$ 578—561 Band. Maxim. bei $\lambda$ 572	Y
Grün	$\lambda$ 567 . . . . . schwach . . . . .	Gd		
-	$\lambda$ 564 —563 . . . . .	Y		
-	$\lambda$ 552,5—551 . . . . .	Y	$\lambda$ 547—541 . . . . .	Y
-	$\lambda$ 551 —546 . . . . .			
-	$\lambda$ 543 —540 . . . . .			
Blau	$\lambda$ 495 —491 . . . . .	Y	$\lambda$ 485—471 . . . . .	Gd (und Y?)
-	$\lambda$ 489,5—487 . . . . .	(und Gd?)		
-	$\lambda$ 485 —478 . . . . .			
Violett	. . . . .		$\lambda$ 455 Max. eines schmalen Bandes	Y

rücksichtigte, ausserdem durch Kaliumsulfat 0,2 Proc. Yttererden gefunden hatte, berechnete ich den Lanthangehalt aus der Differenz zu 24,16 Proc. Mithin enthielt das oxalsaure Cer des Handels:

51,35  $\text{Ce}_2\text{O}_3$   
24,16  $\text{La}_2\text{O}_3$   
16,2  $\text{Nd}_2\text{O}_3$   
8,0  $\text{Pr}_2\text{O}_3$   
0,20 Yttererden,

über deren qualitative Zusammensetzung gleich berichtet werden soll.

#### Gadolinit-(Ytterit)-Erden.

Die Ytteriterden sind verhältnissmässig viel schwieriger von einander zu trennen als die Ceriterden. Bei dem geringen Gehalt meines Ausgangsmaterials an Yttererden musste ich mich mit dem qualitativen Nachweis begnügen. Nachdem bei der Chromsäuremethode Kaliumchromat selbst im Überschuss keine Trübung der Flüssigkeit hervorrief, wurde Kalilauge bis zum Ausfällen der Hydroxyde zugesetzt. Der mehrere Male ausgewaschene schmutzige Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, mit Alkohol reducirt und lieferte hierauf nach fünfmaligem Fällen 5,3 g eines ganz hellgelben Oxydes, welches kein Spec-

Ytterbium konnte nur an der Hand des hohen spec. Gewichtes der Chromsäurefraction XIII, 3 und 4 nachgewiesen werden; Erbium documentirte sich durch sein Spectrum, welches ebenfalls die letzten Chromsäurefractionen zeigten, und Terbium verrieth sich durch die charakteristische Färbung seines Oxydes. Wenn ich bis vor Kurzem den letzten Nachweis noch für fraglich hielt, so haben aber die Untersuchungen von Marc bewiesen, dass thatsächlich die charakteristisch auftretende Farbe der Oxyde der letzten Chromsäurefractionen dem Terbium zugeschrieben werden muss. Während die Existenz von Thulium, Holmium, Decipium, Dysprosium etc. sehr stark in Frage gezogen werden muss, wissen wir heute, dass Terbium eine Erde ist, deren Oxyd in seiner Farbe dem Eisenoxyd entspricht, vermuthlich sogar noch intensiver gefärbt ist. Das Terbium bildet nach der neuesten Untersuchung von Marc wahrscheinlich zwei Oxydationsstufen, von denen die höhere gefärbt, die niedere farblos ist. Die letztere soll ausserordentlich hygroskopisch sein und an der Luft rasch an Gewicht zu-

<sup>19)</sup> Berichte 33, XI, 1758.



nehmen. Auch soll dem Terbium ein Absorptionsspectrum zukommen, welches im sichtbaren Theil hauptsächlich aus der Linie  $\lambda$  454—449 besteht.

Durch meine zweijährige Arbeit, die, wie erwähnt, im Fractioniren von 80 kg oxalsaurem Cer bestand, bin ich zu dem Ergebnisse gekommen, dass das im Handel unter der Bezeichnung „Cerium oxalicum medicinale“ vorkommende Präparat folgende Erden enthält:

I.	
Ceriterden 99,71 Proc.	
Cer — $\text{C}_2\text{O}_3$ . . . . .	51,35 Proc.
Lanthan — $\text{La}_2\text{O}_3$ . . . . .	24,16 -
Neodym — $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . . . . .	16,20 -
Praseodym — $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . . . . .	8,00 -
Samarium . . . . .	Spuren

II.	
Ytteriterden 0,2 Proc.	
Yttrium	} nur qualitativ nachgewiesen.
Ytterbium	
Erbium	
Terbium	
Gadolinium	

Demnach enthält das pharmaceutische oxalsäure Cer alle seltenen Erden, so dass es empfehlenswerth wäre, ein Präparat für medicinische Zwecke herzustellen, welches auch wirklich Anspruch auf Reinheit hat. Wie wir gesehen, ist gerade das Cer diejenige Erde, welche sich von allen anderen Erden am leichtesten in reinem Zustande darstellen lässt. Ausserdem dürften die eventuell bedeutend höheren Preise nicht in Betracht kommen, da die Dosirung von 0,1 g p. d. sehr gering ist. Es wäre wünschenswerth, wenn die in Betracht kommenden pharmaceutischen Kreise hiervon Notiz nehmen würden, denn sicher wird auch die physiologische Wirkung eines reinen Präparates eine andere sein.

Physikalisch-chemisches Laboratorium von Siemens & Halske, A.-G., Charlottenburg.

## Die neuen Arzneimittel im Jahre 1901.

Erwiderung von Dr. A. Eichengrün, Elberfeld.

In Heft 14 dieser Zeitschrift wirft mir Dr. Adolf Jolles in Wien „Unrichtigkeiten“ vor, weil ich in meinem Referate in Heft 10 dieser Zeitschrift das nach seinem Verfahren hergestellte Fersan unter die Blutpräparate rangirt und die Behauptung aufgestellt habe, dasselbe würde unberechtigter Weise als Eisenpräparat bezeichnet.

Was den ersteren Punkt anbetrifft, so möchte ich darauf hinweisen, dass das Ausgangsproduct des Fersans, ebenso wie das Ausgangsproduct der unzähligen anderen Hämoglobinpräparate, seien sie nun Hämatogen oder Hämalbumin oder Hämoferin oder Hämoform oder Hämatol genannt oder mit irgend welchem anderen Namen bezeichnet, das Blut ist, und dass wohl keines jener Producte

aus unverändertem, sondern alle aus irgendwie gereinigtem, haltbar gemachtem und vom Serum getrenntem Blut bestehen. Der — mir übrigens wohl bekannte — von Jolles nochmals beschriebene Darstellungsprocess kann höchstens beweisen, dass das Fersan ein sehr sorgfältig dargestelltes und den übrigen gegenüber in Bezug auf seine Einheitlichkeit, Reinheit und Verdaulichkeit wesentlich verbessertes Blutpräparat ist. Es ist und bleibt aber eben ein Blutpräparat und gegen diese im Allgemeinen richtet sich die von mir citirte Veröffentlichung von Grawitz.

Wenn ich bei Citirung derselben das Fersan nochmals ausdrücklich erwähnt habe, so geschah es deshalb, um an dieser Stelle nochmals darauf hinzuweisen, dass das Fersan ein Blutpräparat ist und dass die in der Litteratur überall wiederkehrende Bezeichnung desselben als Eisenpräparat, sowie seine Gleichstellung mit den eigentlichen Eisen- statt mit den Blutpräparaten bei einem nur minimale Mengen Eisen enthaltenden Hämoglobinpräparate meiner Ansicht nach ganz unstatthaft sind.

Es ist mir nicht verständlich, wie sich Herr Dr. Jolles durch diese Bemerkung hat getroffen fühlen können, da er in seiner Einführungsarbeit das Fersan in durchaus richtiger Weise nicht als Eisenpräparat, sondern als eisen- und phosphorhaltiges Nähr- und Kräftigungsmittel bezeichnet und ausdrücklich erwähnt hat, dass es eine aus den rothen Blutkörperchen des frischen Rinderblutes erhaltene Eisenverbindung, also ein Hämoglobinderivat sei.

Ebenso unverständlich ist mir allerdings, wie Herr Dr. Jolles mir eine Unrichtigkeit vorwerfen und die Behauptung aufstellen kann, dass das Fersan nicht als Eisenpräparat bezeichnet sei. Bezeichnen doch nicht nur die meisten Autoren wie Winkler, Stein, Silberstein, Königstein, Guitmann, ja selbst einige der von ihm citirten ausdrücklich das Fersan als Eisenpräparat und vindiciren ihm Vorzüge vor den Eisenpräparaten des Handels, die de facto lediglich natürliche Eigenschaften des Hämoglobins und damit aller Hämoglobinpräparate sind, sondern es wird, und dass ist das Wesentliche, in den in vielen Tausenden von Exemplaren verbreiteten Prospecten des Fersan-Werkes, Wien, und seiner Deutschen Lizenzinhaber, der Chem. Werke vorm. Dr. Byk, das Fersan ausdrücklich als Eisenpräparat bezeichnet und zwar wird es in directen Gegensatz zu den wirklichen Eisenpräparaten gesetzt. So steht in einem dieser Prospective wörtlich zu lesen: „Von der vorzüglichen Resorption des Fersans kann sich jeder Arzt selbst überzeugen, da es das einzige, bis jetzt bekannte Eisenpräparat ist, welches innerhalb weitgehender Grenzen keine Schwarzfärbung des Stuhles hervorruft.“

In einem zweiten Prospect heisst es: „Das Fersan ist das einzige bisher bekannte Eisenpräparat, dessen Eisen im Organismus vollkommen resorbirt wird. Deshalb geht die Hauptmenge des Eisens nicht, wie bei allen anderen Eisenpräparaten, mit dem Stuhl ab, sondern das gesammte eingeführte Eisen wird zur Blutbildung verwendet.“ In einem weiteren Flugblatt