

auf 2,50 M per kg im Jahre 1903 gefallen und dürfte sich vorläufig auf dieser Höhe halten.

Überblickt man die im vorstehenden gemachten Angaben, so findet man, daß die genannten Metalle in ihrer Produktion sämtlich fortschreiten, ebenso daß der Konsum durchgehend wächst, außer bei dem Zinn. Desgleichen steigen bei sämtlichen Metallen die Preise, auch beim Zinn. Besonders scheint es die elektrische Industrie zu sein, die diesen Zustand hervorruft und auch für die Zukunft günstige Verhältnisse erwarten läßt.

Ferner sind die Zahlen, sowohl die der Produktion als die des Konsums, ein glänzendes Zeugnis für die hohe Bedeutung der metallurgischen und elektrischen Industrie Deutschlands, das in den Tabellen fast überall an erster Stelle steht und nur von Nordamerika überholt wird. Wenn man aber bedenkt, daß bei diesem Vergleich zwischen Nordamerika und Deutschland ein ganzer Weltteil mit seinen reichen Naturschätzen — denn das sind doch die Vereinigten Staaten von Nordamerika! — mit einem bescheidenen Teile Europas, Deutschland genannt, in Parallele gestellt wird, so wird man wohl zugeben, daß das Überwiegen Nordamerikas als selbstverständlich erscheint und die Bedeutung Deutschland nur noch mehr hervorhebt.

## Über die Verwendung organischer Säuren zur Fällung und Trennung des Thordioxyds von Cer-, Lanthan- und Didymoxyd.

(Mitteilung aus dem chemischen Institut von W. Stadel techn. Hochschule Darmstadt.)

Von A. KOLB und H. AHRLE.

(Eingeg. d. 1.12. 1904.)

Im Anschluß an eine frühere Untersuchung über die Anwendung organischer Basen zur Fällung der Thorerde und Trennung derselben von Cer-, Didym- und Lanthanerde<sup>1)</sup> haben wir auch die organischen Säuren auf ihre Verwertung in dieser Hinsicht geprüft.

Von der großen Anzahl der organischen Säuren konnten bis jetzt nur einige angewendet werden, und von diesen eigneten sich zur Fällung der Thorsalze die Zimtsäure, Benzoesäure, Salicylsäure und insbesondere die m-Nitrobenzoesäure.

Versetzt man die möglichst neutrale Lösung des Thorsalzes mit einer wässrigen Lösung von m-Nitrobenzoesäure, so entsteht sowohl in der Hitze wie in der Kälte ein flockiger, weißer Niederschlag, der sich leicht abfiltrieren und auswaschen läßt.

Vermutlich besteht der Niederschlag, den wir auf seine Zusammensetzung noch nicht untersucht haben, aus m-nitrobenzoesaurem Thor. Im Filtrate ist naturgemäß freie Mineralsäure vorhanden, welche die völlige Fällung der Thorerde selbst aus großer Verdünnung sehr beeinträchtigt.

Um diesen Einfluß der freien Mineralsäure aufzuheben, setzten wir eine Lösung von m-nitro-

benzoesaurem Anilin zu und erreichten dadurch eine vollständige Fällung.

Aus praktischen Gründen ist es besser die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur vorzunehmen. Wir versetzten 300 ccm einer verdünnten Thornitratlösung, die etwa 0,1 g Thordioxyd enthielten, mit einer angewärmten wässrigen Lösung von m-Nitrobenzoesäure, die 1–2 g der Säure auf 100–150 ccm enthielt, und fügten hierauf noch einige ccm einer Lösung von m-nitrobenzoesaurem Anilin zu.

Die überstehende Flüssigkeit ist meist klar oder nur schwach getrübt. Nach Prüfung der vollständigen Ausfällung durch erneuten Zusatz einiger Tropfen der Anilinsalzlösung wird der Niederschlag gesammelt, eine Stunde lang bei 100° erhitzt, in halbtrocknem Zustande mit dem Filter verascht und dann geflüht. Der Rückstand ist rein weiß und von sehr lockerer Beschaffenheit.

10 ccm einer Thorlösung I enthielten:

1. mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  gefällt 0,09255 g  $\text{ThO}_2 = 100\%$
2. mit  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\cdot\text{COOH}$  heiß gefällt 0,09255 g  $\text{ThO}_2 = 100\%$ ,
3. mit  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\cdot\text{COOH}$  heiß gefällt 0,09260 g  $\text{ThO}_2 = 100,05\%$ ,
4. mit  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\cdot\text{COOH}$  heiß gefällt 0,09280 g  $\text{ThO}_2 = 100,2\%$ .

10 ccm einer Thorlösung II lieferten:

5. mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  gefällt 0,0720 g  $\text{ThO}_2 = 100\%$ ,
6. mit  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\cdot\text{COOH}$  kalt gefällt 0,0720 g  $\text{ThO}_2 = 100\%$ ,
7. mit  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\cdot\text{COOH}$  kalt gefällt 0,0720 g  $\text{ThO}_2 = 100\%$ .

10 ccm einer Thorlösung III lieferten:

8. mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  gefällt 0,0645 g  $\text{ThO}_2 = 100\%$
9. mit  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\cdot\text{COOH}$  kalt gefällt 0,0645 g  $\text{ThO}_2 = 100\%$ .
10. mit  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\cdot\text{COOH}$  kalt gefällt 0,06435 g  $\text{ThO}_2 = 99,76\%$ .

10 ccm einer Thorlösung IV lieferten:

11. mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  gefällt 0,0976 g  $\text{ThO}_2 = 100\%$
12. mit  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\cdot\text{COOH}$  kalt gefällt 0,0976 g  $\text{ThO}_2 = 100\%$ ,
13. mit  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\cdot\text{COOH}$  kalt gefällt 0,0970 g  $\text{ThO}_2 = 99,38\%$ .

Cer-, Lanthan- und Didymalze werden weder in der Kälte, noch in der Wärme gefällt, dagegen geben die Cerisalze mit m-Nitrobenzoesäure einen flockigen, gelben Niederschlag. Bei den Trennungen des Thordioxyds von den genannten Erden ist es deshalb zunächst notwendig, vor der Fällung des Thors eine Reduktion eventuell vorhandener Cerisalze mit  $\text{H}_2\text{S}$  vorausgehen zu lassen. Außerdem ist es von der Menge der zu trennenden Erden abhängig, ob mit einer einmaligen Fällung eine vollständige Trennung erreicht wird.

Bei Anwesenheit geringer Mengen von Cer-, Lanthan- und Didymalzen gelang es, die Thorerde durch einmaliges Füllen in reinem Zustande zu trennen.

20 ccm einer Cerlösung enthaltend 0,0969 g  $\text{CeO}_2$  und 10 ccm einer Thorlösung enthaltend 0,0976 g  $\text{ThO}_2$  wurden gemischt und nach dem Verdünnen auf 500 ccm in der angegebenen Weise mit m-Nitrobenzoesäure gefällt.

<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. N. F. 66, 59.

1.	angewandt	ThO <sub>2</sub> = 0,0976 g;	gefunden	ThO <sub>2</sub> = 0,0975 g cerfrei
	„	CeO <sub>2</sub> = 0,0969 g;	„	CeO <sub>2</sub> = 0,0974 g
2.	„	ThO <sub>2</sub> = 0,0976 g;	„	ThO <sub>2</sub> = 0,0976 g cerfrei
	„	CeO <sub>2</sub> = 0,0969 g;	„	CeO <sub>2</sub> = 0,0965 g
3.	„	ThO <sub>2</sub> = 0,0976 g;	„	ThO <sub>2</sub> = 0,0974 g cerfrei
	„	CeO <sub>2</sub> = 0,0484 g;	„	CeO <sub>2</sub> = 0,04775 g.

Bei Anwesenheit von größeren Mengen von Cer-, Lanthan- und Didymsalzen ist es allerdings nicht zu verhindern, daß Spuren derselben durch den Thorniederschlag mitgerissen werden; indessen kann die Quantität dieser Erden durch Zusatz von Essigsäure sehr verringert werden, wobei aber immerhin die Löslichkeit des Thorniederschlags in verdünnter Essigsäure zu beachten ist. Bei gewöhnlicher Temperatur macht sich jedoch der lösende Einfluß der Essigsäure weniger geltend wie in der Wärme.

Die Niederschläge der Thorerde aus Gemischen mit Cero- und Lanthanerde in Gegenwart von Essigsäure waren stets rein weiß, während aus Gemischen mit Didymsalzen das geglühte Thor-dioxyd meist rötlich aussah.

Mittels einer einmaligen Fällung durch m-Nitrobenzoesäure ist also selbst in Gegenwart von Essigsäure eine vollständige Trennung des Thors von den gleichzeitig anwesenden Oxyden des Cers, Lanthans und Didyms nicht zu erzielen, denn es wurden aus einer Mischung von:

0,1775 g CeO<sub>2</sub>; 0,1103 g La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,1624 g Di<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
0,0720 g ThO<sub>2</sub>

in 500 ccm Wasser bei Gegenwart von 10 ccm 2-n. Essigsäure

gefunden 0,0731 g ThO<sub>2</sub> cerhaltig:

in Gegenwart von 15 ccm 2-n. Essigsäure

gefunden 0,0722 g ThO<sub>2</sub> cerhaltig.

Wie ersichtlich nehmen mit der Anreicherung der Essigsäure die mitgefüllten Oxyde ab. Den Zusatz der Essigsäure jedoch noch über das angegebene Maß zu erhöhen, ist nicht ratsam. Durch eine wiederholte Fällung wird die Thorerde aber völlig rein erhalten.

Mit gutem Erfolge konnte dieses Verfahren zur Bestimmung des ThO<sub>2</sub> im Monazit angewandt werden.

Zu dieser Mitteilung sind wir veranlaßt worden durch ein kürzlich in dem Repertorium Nr. 27, 322 der Chem.-Ztg. Nr. 89 1904) enthaltenen Referat<sup>2)</sup>, das über die gleiche Methode berichtet.

Wir geben in der vorliegenden Mitteilung nur einen Auszug über den auf die Verwendung von m-Nitrobenzoesäure bezüglichen Teil einer Untersuchung wieder, die bereits im Jahre 1903 abgeschlossen war und behufs Lösung einer Preisaufgabe am 27. Mai 1903 abgeliefert werden mußte. Die weitere Fortsetzung kann wegen anderweitiger Inanspruchnahme des Einen von uns (A) erst im nächsten Sommersemester erfolgen.

Zur Wahrung der Priorität mußten wir uns jedoch zu dem vorzeitigen Bericht entschließen.

<sup>2)</sup> A. C. Neish, Chem. News 1904, 90, 197, 201.

## Zur Bestimmung des Methylalkohols im Formaldehyd.

Von R. GNEHM und F. KAUFFLER.

(Eingeg. 7. 12. 1904.)

Anläßlich der Beschreibung seiner Methode zur Bestimmung des Methylalkohols im Formaldehyd<sup>1)</sup> (Kondensation des Formaldehyds mit Natriumbisulfid, Destillation des Methylalkohols und Ermittlung des spezifischen Gewichts) berichtet Herr H. Bamberger auch über eine Nachprüfung unserer Methode<sup>2)</sup> (Kondensation mit sulfanilsaurem Natrium usw.) und gelangt hierbei zu dem Resultate, daß diese infolge Zersetzung des Sulfanilsäure-Kondensationsproduktes bei der Destillation um 3—4% zu niedere Zahlen liefere, während nach unseren früheren Arbeiten Ergebnisse erzielt wurden, die bloß ca. 0,5—0,6% vom wirklichen Gehalte abwichen.

Dieser Befund hat uns veranlaßt, nach der Ursache der Differenz zu suchen. Dabei hat sich folgendes herausgestellt.

Der für unsere Untersuchungen verwandte Formaldehyd war ein niedrigprozentiges Produkt (31%), der von Herrn H. Bamberger benutzte stellt Ware von höherem Gehalte dar<sup>3)</sup>.

Analysiert man den letzteren nach den von uns gemachten Angaben, so fallen die Resultate in der Tat (s. u. Kontrollanalysen) um 1,2—2% niedriger aus, als bei der Sulfitmethode. Differenzen von 3—4%, wie sie Herr Bamberger gefunden, konnten wir allerdings nicht konstatieren, was möglicherweise in kleineren Abweichungen bei der Ausführung (Temperatur und Dauer der Destillation) begründet sein mag.

Erhöht man die Sulfanilmenge von 90 g auf 110 g, so ergeben sich auch bei hochprozentigem Formaldehyd Zahlen, welche mit jenen nach der B'schen Methode erhaltenen innerhalb der von uns angegebenen Fehlergrenzen übereinstimmen.

### Beleganalysen.

1. Einfluß des Formaldehydgehalts auf die Dichte.

0,417% Formaldehyd (methylalkoholfrei) hat eine  $D_{15}^{15}$  von 1,00124. 0,1% Formaldehyd erhöht also die  $D_{15}^{15}$  um 0,00030.

Da 0,1% Methylalkohol die  $D_{15}^{15}$  um 0,00019 vermindert, und die Resultate wegen der Verdün-

<sup>1)</sup> Diese Z. 1904, 1246.

<sup>2)</sup> Diese Z. 1904, 673.

<sup>3)</sup> Für freundliche Überlassung einer Probe dieses Produktes sprechen wir den Herren Prof. Dr. Möhlau und Dr. H. Bamberger auch an dieser Stelle den besten Dank aus.