

97. Richard Jos. Meyer und M. Koss: Ein neues Verfahren zur Abscheidung des Cers aus Gemischen seltener Erden.

(Eingegangen am 23. Januar 1902.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ haben R.J. Meyer und E. Marckwald eine kritische Uebersicht über einige neuere, zur Trennung der Cererden angewandte Methoden gegeben und sich, soweit die Abscheidung des Cers in Betracht kam, zu Gunsten des von O. N. Witt und W. Theel²⁾ ausgearbeiteten Verfahrens ausgesprochen, weil dasselbe insofern allen älteren Arbeitsweisen überlegen ist, als es die Isolirung des gesammten Cergehaltes aus einem Gemische seltener Erden in einer Operation gestattet. Bei wiederholter Anwendung dieser Methode hat sich aber doch herausgestellt, dass ihr gewisse Schwächen anhaften. Zunächst ist der Betrag an Didym, der gleichzeitig mit dem basischen Cerisulfat ausfällt, ein ziemlich bedeutender, selbst wenn man die zum Gelingen der Operation erforderliche Neutralität der Lösung mit peinlicher Sorgfalt aufrecht erhält; ausserdem aber erfordert der Cerniederschlag, wenn man ihn zur weiteren Reinigung in Ceriammoniumnitrat überführen will, einen grossen Ueberschuss von Salpetersäure zur Lösung; trotzdem aber wird häufig hierbei nicht alles Sulfat in Nitrat übergeführt, sodass nach dem Zusatz von Ammoniumnitrat neben dem gewünschten Doppelsalz oft unverändertes Cerisulfat und Calciumsulfat sich ausscheiden. Wollte man diese Complication unter allen Umständen vermeiden, so müsste man den Cerniederschlag durch Kochen mit Alkali in Hydroxyd überführen, ehe man ihn in Salpetersäure löst.

Was nun die Mitfällung eines mehr oder weniger grossen Betrages an Didym und Lanthan betrifft, so beruht dieselbe zweifellos auf der ausgesprochenen Neigung des Cerdioxyds, seines Hydrates und seiner basischen Salze, mit den Oxyden der dreiwertigen Erdmetalle zu Verbindungen zusammenzutreten, die ihrer ganzen Art nach mit den »Manganiten« oder »Chromiten« durchaus vergleichbar sind. Solchen Verbindungen verdankt das geglühte unreine Cerdioxyd seine röthliche bis braune Färbung. Stellt man nun an eine Trennungsmethode zur Abscheidung des Cers die Anforderung, dass sie den ganzen Cergehalt des Gemisches in einer Operation liefern soll, so kann dies nur auf Kosten der Reinheit des Cers geschehen, da eine Mitfällung gewisser Mengen Didym und Lanthan unter solchen Umständen nicht zu vermeiden ist, wenn man auch den Betrag der Verunreinigung durch geeignet gewählte Bedingungen sehr herabdrücken kann. Wohl aber ist es möglich, den grössten Theil des Cers in sehr reinem Zustande

¹⁾ Diese Berichte **33**, 3003 [1900.] ²⁾ Diese Berichte **33**, 1315 [1900].

in einer Fällungsoperation zu erhalten, wenn man zunächst auf eine quantitative Abscheidung verzichtet. Dieses Princip befolgen die von Wyruboff und Verneuil in den letzten Jahren angegebenen Methoden, welche 75—80 pCt. des Cers in einer Fällung annähernd rein liefern, während der in Lösung verbleibende Rest in weniger reinem Zustande gewonnen werden kann¹⁾. Welchen von beiden Wegen man in der Praxis einschlagen will, wird wesentlich davon abhängen, ob es sich nur darum handelt, möglichst schnell zu einem Cer von hohem Reinheitsgrade zu gelangen, oder ob der Abscheidung des Cers die Trennung des Didyms und Lanthans, sowie der Yttererden folgen soll. In letzterem Falle wird man im Interesse der Einfachheit und Schnelligkeit ein Verfahren bevorzugen, welches das Cer — wenn auch minder rein — in einer Fällung quantitativ herauszuschaffen gestattet.

Die neue Methode, die in Folgendem beschrieben werden soll, erfüllt diesen Zweck auf das Beste. Sie ist ohne jede Schwierigkeit in kürzester Zeit ausführbar und liefert einen gut filtrirbaren und auswaschbaren Cerniederschlag, der durch andere Erden nur in geringem Maasse verunreinigt ist und in Folge seiner leichten Löslichkeit in Salpetersäure direct auf vollständig reines Cer weiter verarbeitet werden kann. Das Verfahren beruht auf der Thatsache, dass das Cer im vierwerthigen Zustande durch Magnesiumacetat in der Siedehitze vollständig gefällt wird, während die anderen Ceriterden, sowie auch die Yttererden gelöst bleiben. — Der definitiven Ausarbeitung dieser Methode ging das Studium der Wirkungsweise der Acetate auf die Lösungen der Ceriterden voraus.

1. Einwirkung von Natriumacetat auf Cerisalze.

Dass Cerisalze in neutraler Lösung durch Natriumacetat unter Abscheidung eines basischen Acetates gefällt werden, ist bekannt; jedoch war zu prüfen, in wie weit diese Reaction den Erfordernissen einer quantitativen Bestimmungsmethode genügt. Zu diesem Zweck wurden wässrige Lösungen von reinem Ceriammoniumnitrat in der Siedehitze mit Natriumacetat gefällt. Da der Niederschlag sich beim Erkalten der Flüssigkeit theilweise wieder löst, so muss er heiss filtrirt werden. Nach dem Auswaschen und Glühen bleibt CeO_2 zurück.

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Ber. CeO_2 25.54. Gef. CeO_2 25.71, 25.30, 25.38.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass das vierwerthige Cer durch Natriumacetat quantitativ gefällt wird.

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 17, 679 [1897]; 19, 219 [1898]; Compt. rend. 128, 1331 [1899].

2. Einwirkung von Natriumacetat auf Cerisalze bei Gegenwart von Didym und Lanthan.

Didym- und Lanthan-Salze werden durch Natriumacetat nicht gefällt; trotzdem lässt sich das Cer aus einem alle drei Erden enthaltenden Gemische auf die unter 1. angegebene Weise nicht rein abscheiden, vielmehr enthält der Niederschlag stets einige Procente Didym, wie das Resultat der mit natürlichen und synthetischen Mischungen ausgeführten Analysen, sowie auch schon äusserlich die rothe Farbe des geglühten Oxydes zeigt. Für eine quantitative Bestimmung des Cers bei Gegenwart der anderen Erden kommt also die Natriumacetat-Methode nicht in Betracht; ihre Anwendung würde auch praktisch kein besonderes Interesse bieten, da wir in der von v. Knorre¹⁾ angegebenen maassanalytischen Methode ein Verfahren besitzen, das allen Anforderungen genügt. Auch die von Wyruboff und Verneuil²⁾ ausgearbeitete gewichtsanalytische Methode giebt gute Resultate, obwohl sie durch die in zwei Fractionen erfolgende Ausfällung des Cers etwas complicirt wird. Viel günstiger gestalten sich die Resultate, wenn neben Cer nur Lanthan zugegen ist. Die quantitative Bestimmung des Cers mit Natriumacetat in einem synthetischen Gemische von Ceriammoniumnitrat und Lanthannitrat ergab: CeO_2 : Ber. 25.54; Gef. 26.10, 25.71, 25.91. Da aber die Trennung des Cers von Lanthan bei Abwesenheit von Didym praktisch bedeutungslos ist, weil die natürlichen Erdgemische stets auch Didym enthalten, so wurde diese Frage nicht weiter verfolgt.

3. Uebertragung der Natriumacetatmethode auf die Abscheidung des Cers im Grossen.

Wenn nach den oben mitgetheilten Ergebnissen eine Bestimmungsmethode des Cers bei Gegenwart von Didym auf die Fällung mit Natriumacetat nicht gegründet werden kann, so schien doch eine Trennung im Grossen auf diese Weise durchführbar, und zwar am einfachsten in der Art, dass man die neutrale Lösung der Nitrats in der Siedehitze gleichzeitig mit Wasserstoffsuperoxyd und Natriumacetat behandelte, um Oxydation und Fällung des Cers in einer Operation zu bewirken. Es zeigte sich jedoch, dass diese Arbeitsweise, hauptsächlich aus zwei Gründen, nicht zum Ziele führt; der erhaltene Cerniederschlag ist nämlich derartig voluminös und schwer filtrirbar, dass er in grösseren Mengen nicht bewältigt werden kann und sich während des Filtrirens und Auswaschens zum Theil wieder auflöst, indem die

¹⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 1897, 685, 717; diese Berichte 33, 1924 [1900].

²⁾ Compt. rend. 128, 1331. [1899].

Hydrolyse des Acetates beim Erkalten wieder zurückgeht. Ausserdem aber wurde constatirt, dass bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd sehr beträchtliche Mengen von Didym mit dem Cer zusammen ausfielen. Dieser Umstand veranlasste uns, die gleichzeitige Einwirkung von Acetat und Wasserstoffsuperoxyd auf reine Didym- und Lanthan-Salze zu studiren.

4. Einwirkung von Natriumacetat und Wasserstoffsuperoxyd auf Didym- und Lanthan-Salze.

Wie oben bemerkt, werden Lösungen von Didymsalzen durch Natriumacetat allein nicht gefällt. Dagegen scheidet sich bei gleichzeitiger Anwesenheit von viel Wasserstoffsuperoxyd in der Hitze ein voluminöser Niederschlag aus, der das Didym in der Form eines Superoxydacetates enthält¹⁾, und zwar gelingt es bei Anwendung kleinerer Mengen, das gesammte Didym auf einmal auszufällen; die Fällung löst sich aber in der Kälte und in Essigsäure noch viel leichter auf, als die des basischen Ceriacetates, sodass grössere Mengen Didym nur fractionirt unter zeitweiliger Neutralisation der Lösung abgeschieden werden können. Unter denselben Bedingungen werden Lanthansalze nicht gefällt²⁾, was den Gedanken nahe legte, die in diesem Verhalten wie auch sonst zu Tage tretende, verhältnissmässig grosse Basicitätsdifferenz zwischen Didym und Lanthan zu einer Trennung im Grossen zu benutzen. Wie wir durch zahlreiche Versuche mit grösseren Mengen Didym und Lanthan — 100 bis 300 g der von Cer befreiten Nitrate oder Doppelnitrate — festgestellt haben, lässt sich dieses Ziel allerdings insofern erreichen, als man auf die gekennzeichnete Weise verhältnissmässig schnell zu grösseren Mengen lanthanfreien Didyms gelangen kann; doch sind die rein technischen Unbequemlichkeiten der Ausführung dieser Methode in Folge des übermässigen Schäumens der Flüssigkeiten, sowie der schlechten Filtrirbarkeit und leichten Auflösbarkeit der Niederschläge vorläufig noch so erheblich, dass wir sie für die Praxis nicht empfehlen möchten und uns eine exacte Darstellung derselben für eine spätere Mittheilung vorbehalten. Erwähnt sei jedoch schon hier, dass bei der fractionirten Fällung einer Didymlösung mit Natriumacetat und Wasserstoffsuperoxyd eine auf-

¹⁾ Der ausgewaschene Niederschlag macht aus angesäuerter Jodkaliumlösung viel Jod frei. — Vgl. Cleve: »Action du peroxyde d'hydrogène sur les hydrates des terres rares.« Bull. soc. chim. [3] 43, 53 (Di₄O₉).

²⁾ Für alle diese Operationen ist das gewöhnliche käufliche Wasserstoffsuperoxyd unverwendbar, weil es Phosphorsäure enthält, wodurch Phosphate der seltenen Erden ausfallen; wir haben für unsere Zwecke das von E. Marek in den Handel gebrachte, reine, 30-proc. Wasserstoffsuperoxyd in verschiedenen Verdünnungen benutzt.

fallend schnelle Scheidung der Didymcomponenten erzielt wird. Nach einmaliger Zerlegung von ungefähr 100 g Didymnitrat in 5 Fractionen unterschieden sich die beiden Endfractionen sowohl in der Färbung als nach dem spectralanalytischen Befunde sehr deutlich. Während die salpetersaure Lösung des aus Fraction 1 dargestellten Oxydes eine schmutzig braun-röthliche Farbe zeigte, was auf eine Anreicherung mit Praseodym hindeutet, zeigte die gleichconcentrirte Lösung aus Fraction 5 die reine Rosafärbung der Neodymsalze. In Uebereinstimmung hiermit konnte im Spectrum von 1. eine starke Intensitätsabnahme der Linien im Gelb und Grün constatirt werden.

5. Die Fällung des Cers mit Magnesiumacetat.

Da die fällende Wirkung des Natriumacetats auf Salze von Metallen verschiedener Basicität, wie Cer und Didym, von der Concentration der Hydroxylionen abhängt, die sich durch die Hydrolyse des Fällungsmittels ausbilden, so wird man bei Wahl von Acetaten schwächerer Basen von vornherein einen besseren Erfolg erwarten dürfen. Diese Voraussetzung bestätigt sich. Durch ein Gemisch von Magnesiumacetat und Wasserstoffsuperoxyd wird zwar das Cer vollständig gefällt, Didym und Lanthan dagegen nicht, auch nicht bei längerem Kochen. Allerdings erhält man, wenn man die Trennung von Cer, Didym und Lanthan auf dieser Grundlage durchführt, wie bereits bemerkt wurde, einen Cerniederschlag, der stets etwas Didym enthält, wie man die Versuchsbedingungen auch variirt; da derselbe aber in Säuren leicht löslich ist, so macht seine weitere Reinigung keine besonderen Schwierigkeiten. Der Betrag an mitgefälltem Didym schwankt bei Einhaltung der weiter unten mitgetheilten Versuchsbedingungen zwischen 3 und 4 pCt., wie uns einige quantitative Analysen gelehrt haben. Zu Gunsten des Verfahrens spricht ausser der Thatsache, dass es eine quantitative Abscheidung des Cers in einer Fällung ermöglicht, auch die gute Filtrirbarkeit und Auswaschbarkeit des Niederschlages, sowie der Umstand, dass derselbe sich in der Kälte, im Gegensatz zu dem durch Natriumacetat und Wasserstoffsuperoxyd gefällten, nur äusserst langsam aufzulösen beginnt. Als Ausgangsmaterial für die Trennung diente uns ein Gemisch der krystallisirten Ammoniumdoppelnitrate von Cer, Didym und Lanthan, die wir aus den Oxalaten theils durch Behandlung mit Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd, theils durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure unter Zusatz von Ammoniumnitrat erhalten hatten. 100 g dieses Gemisches werden in einem 3—4 L fassenden Kolben in 2 L Wasser gelöst, die Lösung wird zum Sieden erhitzt und durch eingeleiteten Wasserdampf dauernd in Bewegung erhalten, während man aus einem Tropftrichter langsam eine Lösung von 50 g Magnesiumacetat in 500 ccm Wasserstoffsuperoxyd von 2.5 pCt.¹⁾ eintropfen lässt; jeder Tropfen erzeugt

¹⁾ Gewöhnliches käufliches Wasserstoffsuperoxyd.

eine dunkelorange-rothe Fällung eines Cerperoxydacetates. Das Eintropfen wird so lange fortgesetzt, bis eine Probe des Filtrates, mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd versetzt, einen rein weissen Hydroxydniederschlag giebt, d. h. bis alles Cer gefällt ist. Hört man dann auf zu kochen, so setzt sich der Niederschlag schnell ab und kann auf einer Nutsche abgesaugt und mit siedendem Wasser ausgewaschen werden. Bemerkt sei noch, dass der ursprünglich orange-rothe Niederschlag bei fortgesetztem Kochen unter Sauerstoffverlust rein gelb wird, indem das Cerperoxydacetat in Cerioxydacetat übergeht. Es ist aber kein Werth darauf zu legen, dass diese Reduction am Ende der Operation eine vollständige ist, vielmehr empfiehlt es sich im Gegentheil, zum Schluss einen kleinen Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd zuzusetzen, weil ein Gehalt von Peroxydacetat dem Niederschlag eine mehr krystallinische Beschaffenheit giebt, die seine Filtrirbarkeit begünstigt. — Die weitere Reinigung des Cerniederschlags kann nach dem Trocknen bei 120° durch Lösen in Salpetersäure und Ueberführung in Ceriammoniumnitrat in bekannter Weise bewirkt werden, auch kann man sich mit Erfolg der von Wyruboff und Verneuil zu diesem Zwecke angegebenen Methode bedienen. Die Färbung des durch Glühen des Acetatniederschlags erhaltenen Dioxyds ist in Folge seines Gehaltes an Didym eine röthliche. — Ueber die vollkommene Reinigung des Cers, sowie über die Eigenschaften des absolut reinen Cerdioxyds soll demnächst berichtet werden.

6. Die Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Cersalze.

Wenn man die Lösung von Cersalzen in der Siedehitze mit einer Lösung von Ammoniumpersulfat versetzt, so scheidet sich ein gelber Niederschlag von basischem Cerisulfat aus, der sich schnell absetzt und sich gut filtriren und auswaschen lässt. Die Fällung des Cers ist jedoch unvollständig, weil bei der Oxydation freie Schwefelsäure gebildet wird. Bei Gegenwart von Didym und Lanthan ist der Niederschlag durch wenig Didym verunreinigt, wie die schwach röthliche Färbung des durch Glühen gewonnenen Oxyds erweist. Es lag nun nahe, die Bildung freier Schwefelsäure durch einen Zusatz von Natriumacetat zu verhindern und so eventuell eine quantitative Abscheidung des Cers zu erreichen. Allerdings haben schon O. N. Witt und W. Theel mit dieser Methode schlechte Erfahrungen gemacht, was sie dann veranlasste, andere Neutralisationsmittel — Natrium- oder Calcium-Carbonat — zu wählen. Trotzdem haben wir einige Versuche in dieser Richtung ausgeführt, die uns gezeigt haben, dass man durch vorsichtigen Zusatz von Natriumacetat während der oxydirenden Fällung mit Persulfat das Cer fast vollständig abtrennen kann. Spuren davon scheinen aber stets im Filtrat zu bleiben, wie die Prüfung desselben mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak er-

giebt. In dem Moment aber, in dem die Abscheidung des Cers erfolgt ist, setzt eine immer stärker werdende Entwicklung von Kohlensäure ein, indem das überschüssige Persulfat auf die Essigsäure oxydirend einwirkt. Hierdurch wird aber zweifellos Didym als Hydroxyd gefällt werden. Da man nun weder den Zusatz von Persulfat, noch den von Natriumacetat mit Sicherheit so bemessen kann, dass eine für die Cerfällung gerade ausreichende Menge vorhanden ist, so lässt sich die Trennung auf dieser Grundlage nicht durchführen. Wir befinden uns also mit diesen Erfahrungen in vollständiger Uebereinstimmung mit O. N. Witt und W. Theel. Trotzdem scheint man die Methode für analytische Zwecke mit Erfolg benutzen zu können; nach der Vorschrift von Wyruboff und Verneuil für die quantitative Bestimmung des Cers bei Gegenwart von Didym und Lanthan soll man nämlich den Rest des Cers, der nach der Fällung mit Ammoniumsulfat noch im Filtrate bleibt, durch Zusatz von 0.05 g Ammoniumpersulfat und 1 ccm einer 50-procentigen Natriumacetatlösung abscheiden.

Die von uns oben beschriebene Methode der Fällung des Cers mit Magnesiumacetat erscheint uns als die bei weitem vortheilhafteste und einfachste, wenn es sich darum handelt, aus grossen Mengen der Ceriterden das Cer in einer Operation abzuscheiden.

Berlin N., Wissenschaftlich-chem. Laborat.

98. O. Kühling: Ueber die relative Stärke der Salz- und Salpeter-Säure. Erwiderung an die HHrn. O. Sackur und G. Bodländer.

(Eingegangen am 28. Januar 1902.)

Im kürzlich erschienenen Heft 1 dieser Berichte (S. 94 und 99) wenden sich die HHrn. O. Sackur und G. Bodländer gegen den Schluss, den ich aus meinen Versuchen über die Einwirkung von Kohlensäure auf ein Gemenge von Metalloxyden und Alkalisalzen gezogen habe¹⁾, dass Salpetersäure stärker saure Eigenschaften besitze als Salzsäure.

Hr. Bodländer discutirt zu diesem Zweck vorzugsweise die am Bleioxyd gewonnenen Resultate. Ich möchte dazu bemerken, dass ich die Ergebnisse der Versuche mit Bleioxyd von vornherein selbst als weniger klar bezeichnet habe und sie deshalb auch für wenig beweiskräftig halte. Um so mehr Werth lege ich aber auf die Versuche

¹⁾ Diese Berichte 34, 2849, 3941 [1901].