

**97. Wilhelm Prandtl und Johanna Rauchenberger;  
Über die Trennung der seltenen Erden durch basische  
Fällung. (I.)**

[Mitt. aus dem Chem. Laborat. der Bayr. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 8. März 1920.)

Die Trennung der Gemische der seltenen Erden erfolgt durch fraktionierte Krystallisation geeigneter Salze oder durch basische Verfahren. Diese beruhen entweder auf der fraktionierten thermischen Zersetzung von Erdsalzen flüchtiger Säuren oder auf der fraktionierten Lösung der Erden bzw. ihrer Hydroxyde zu Salzen oder auf der fraktionierten Fällung von Erdsalzlösungen durch Hydroxyl-Ionen. Bei der Einwirkung von Hydroxyl-Ionen auf Erdsalzlösungen bilden sich Hydroxyde oder basische Salze; es mag dahingestellt sein, ob man die Reihenfolge, in der die Erden durch steigende Mengen von Hydroxyl-Ion ausgefällt werden, als einen einfachen Ausdruck ihrer zunehmenden Basizität oder als das Ergebnis der steigenden Löslichkeit der ausgefällten Hydroxyde bzw. basischen Salze betrachten will. In letzterem Falle wäre die sog. basische Fällung nur ein besonderer Fall von fraktionierter Krystallisation. Die Löslichkeit der ausgefällten Hydroxyde oder basischen Salze in ihrer Mutterlauge ist im allgemeinen sehr gering, und die absoluten Löslichkeitsdifferenzen zwischen den Hydroxyden benachbarten Erden sind verschwindend klein. Will man lokale Übersättigung mit Hydroxyl-Ionen vermeiden und einigermaßen erfolgreich fraktionieren, so muß man die Hydroxyl-Ionen langsam und in sehr geringer Konzentration auf die Erdsalzlösung einwirken lassen. Dies erreicht man gewöhnlich dadurch, daß man die stark verdünnte Erdsalzlösung mit dem stark verdünnten Fällungsmittel allmählich unter lebhaftem Umrühren versetzt. Das Arbeiten mit den stark verdünnten Lösungen hat zeitraubende Konzentration zur Folge, und die Trennung größerer Mengen von Erden durch basische Fällung gestaltet sich unter diesen Umständen recht langwierig, zumal die einzelnen Operationen oft wiederholt werden müssen. Man ist infolgedessen immer mehr zur Anwendung von Krystallisationsmethoden übergegangen, weil sich die einzelne Krystallisation mit einem viel geringeren Aufwand an Zeit, Chemikalien und Arbeit ausführen läßt als eine einmalige basische Fällung; und selbst wenn die einmalige Krystallisation die Zusammensetzung eines Erdgemisches weniger verschiebt als die einmalige basische Fällung, so bietet doch erstere den Vorteil, daß sie sich in gegebener Zeit leichter und öfter wiederholen

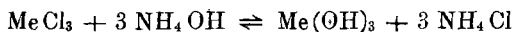
läßt als letztere. Trotzdem bilden die basischen Verfahren eine wertvolle und unentbehrliche Ergänzung der Krystallisationsmethoden; denn es besteht die Möglichkeit, daß sich ein Salzgemisch durch fraktionierte Krystallisation nicht weiter zerlegen läßt, wohl aber durch Anwendung einer basischen Methode, und bei der Trennung von Erden, deren Salze schlecht krystallisieren, ist man auf basische Methoden angewiesen. Die basische Trennung hat ferner den Vorteil, daß durch sie die Erden immer in der gleichen Reihenfolge sich scheiden, während bei den Krystallisationsmethoden die Reihenfolge von der Natur des Salzes abhängt, das umkrystallisiert wird.

Die Trennung der seltenen Erden durch fraktionierte basische Fällung mit Hydroxyl-Ion läßt sich viel wirksamer gestalten, als sie in der jetzt üblichen Ausführungsform ist, und sie läßt sich vor allem auch mit beliebig konzentrierten Erdsalzlösungen ausführen, wenn man nur dafür sorgt, daß sie unter allen Umständen so langsam erfolgt, daß sie auswählend ist und sich nur der jeweils am schwersten lösliche Niederschlag ausscheidet. Dies erreicht man besser als durch starke Verdünnung durch Erhöhung der Löslichkeit des Niederschlages in seiner Mutterlauge. Dadurch werden zugleich die absoluten Löslichkeitsdifferenzen zwischen den Niederschlägen benachbarter Erden vergrößert und deren Fällung verzögert.

Die Reaktion zwischen einer Erdsalzlösung und Ammoniak ist umkehrbar; denn die Oxyde und Hydroxyde der seltenen Erden lösen sich in Ammoniumsalzen auf unter Entwicklung von Ammoniak, z. B.:



Ammoniumsalze werden ja schon seit langer Zeit zur basischen Trennung von Erdgemischen durch fraktionierte Lösung verwendet, allerdings mit wenig befriedigendem Erfolg. Wenn nun die Reaktion:



umkehrbar ist, so ist ihr Verlauf von der Ammoniumsalz-Konzentration abhängig, und durch deren Steigerung kann man die Löslichkeit des Erdhydroxydes in der Mutterlauge innerhalb gewisser Grenzen erhöhen oder dessen Fällung durch Ammoniak verzögern. Lecoq de Boisbaudran<sup>1)</sup> hat schon beobachtet, daß Lanthan, Didym und Yttrium bei Gegenwart von Ammoniumacetat durch Ammoniak langsamer gefällt werden, und daß die Fällung auch bei einem Überschuß an Ammoniak unvollständig ist; er betrachtete anscheinend diese Tatsache als eine spezifische Wirkung des Ammoniumacetats zu einer Trennung der Erden hat er sie nicht verwertet.

<sup>1)</sup> C. r. 111, 393 [1890].

Versetzt man eine ziemlich konzentrierte, neutrale Erdsalzlösung mit etwa 1-n. Ammoniak-Lösung, so erhält man einen kleisterartigen Niederschlag, der sich bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnten Säuren oder in Ammoniumchlorid-Lösung nur sehr langsam auflöst. Versetzt man dagegen eine neutrale, gesättigte Lösung, die auf 1 Erdmetallatom 2–3  $\text{NH}_4^+$ -Ionen enthält (man wählt am besten Chloride oder Nitrate), bei Zimmertemperatur unter lebhaftem Umrühren mit einer Lösung, die im Liter 1 Mol. Ammoniumchlorid und 1 Mol. Ammoniak enthält, so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag sofort wieder klar auf, und dauernde Trübung tritt je nach der Natur der vorhandenen Erden erst ein, wenn die Lösung schon mehr oder weniger stark alkalisch reagiert. Bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels nimmt die Trübung der Lösung ganz allmählich zu. Erwärmt man den Niederschlag mit seiner Mutterlauge unter Umrühren, so geht er nach anfänglicher Zunahme langsam wieder in Lösung, in dem Maße, als Ammoniak verdunstet. Man kann ihn auch bei Zimmertemperatur wieder in Lösung bringen, wenn man einen Luftstrom durch die trübe Lösung bläst und so die Verdunstung des Ammoniaks beschleunigt. Bei weiterer Steigerung der Ammoniumsalz-Konzentration kann man die Fällung noch mehr verzögern, oder man kann die Ammoniak-Konzentration des Fällungsmittels auf 2–3 Mol. im Liter steigern, ohne daß der Niederschlag kleisterartig wird. Besonders günstig gestaltet sich die Fällung, wenn die Erdsalzlösung auch Magnesiumsalz enthält, d. h. wenn man z. B. die gesättigten Lösungen der Magnesiumdoppelnitrate mit Ammoniak-Ammoniumsalz-Lösung fällt.

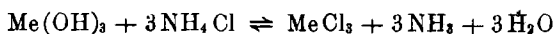
Die verzögernde Wirkung, die der Zusatz von Ammoniumsalz zur Ammoniaklösung auf die Fällung ausübt, läßt sich natürlich auch dadurch erklären, daß die  $\text{OH}^-$ -Konzentration der Ammoniaklösung verringert wird, oder daß das Ammoniak mit dem Ammoniumsalz Ammoniakate bildet, die zur Hydrolyse Zeit benötigen.

Versetzt man die reinen Lösungen der Erdchloride mit der äquivalenten Menge Ammoniak, so erhält man kolloide Lösungen, die sich nicht filtrieren lassen. Auf Zusatz von Kaliumchlorid werden sie filtrierbar, das Filtrat enthält aber kaum meßbare Mengen an Erdsalz neben sehr geringen Mengen von Ammoniak.

Das gleiche Prinzip — Erhöhung der Löslichkeit und Verzögerung der Fällung eines Niederschlages durch Zusatz eines der Fällung entgegenwirkenden Stoffes zum Fällungsmittel — läßt sich natürlich auch auf andere basische Fällungsmittel als Ammoniak anwenden; besonders geeignet werden flüchtige Basen sein, etwa organische Stickstoffbasen, und deren Salze. Wenn man die relative Stärke der

Basizität der Erden genau kennt und eine nach der Basizität geordnete Skala von Fällungsmitteln anwendet, dann wird man die Trennung der Erden durch basische Fällung rationell gestalten können<sup>1)</sup>.

Wir haben uns zunächst die Aufgabe gestellt, die Löslichkeit der einzelnen Erden in Ammoniumchlorid-Lösung zu messen, d. h. das der Reaktion:



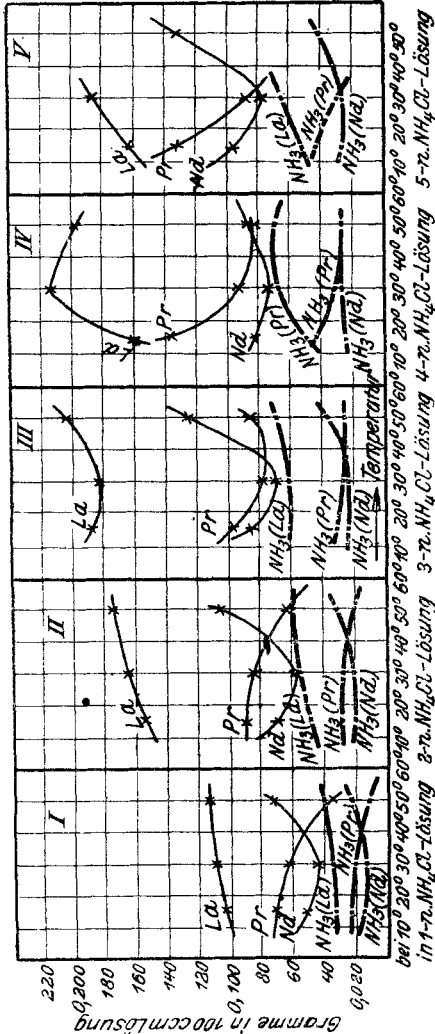
bei verschiedenen Temperaturen entsprechende Gleichgewicht zu bestimmen. Unsere Messungen erstreckten sich bisher auf die wichtigsten Cererden — Lanthan, Praseodym und Neodym; das Cer selbst konnte unberücksichtigt bleiben, weil es sich durch sein Autoxydationsvermögen von den genannten Erden unterscheidet und auf Grund dessen als vierwertiges Element verhältnismäßig leicht von ihnen getrennt werden kann. Das Gleichgewicht kann von zwei Seiten erreicht werden: man kann entweder Ammoniumchlorid-Lösung wechselnder Konzentration auf das Erdoxyd bzw. dessen Hydrat einwirken lassen, oder neutrale Erdchlorid-Lösung bei Gegenwart bekannter Mengen Ammoniumchlorid mit der berechneten Menge Ammoniak versetzen und in beiden Fällen beobachten, wieviel Erdchlorid und Ammoniak nach Einstellung des Gleichgewichts in Lösung ist. Verläuft die Reaktion genau nach der obigen einfachen Gleichung, so muß das gelöste Erdchlorid dem freien Ammoniak bzw. der Alkalität der Lösung äquivalent sein, d. h. die Lösung muß auf 1 Erdmetallatom genau 3 Mol.  $\text{NH}_3$  enthalten.

Wir haben bei unseren Versuchen beide Wege eingeschlagen und sind dabei zwar zu ähnlichen, aber doch nicht den gleichen Ergebnissen gelangt. Zunächst ergab sich, daß in allen Fällen der Bodenkörper nicht, wie vorläufig angenommen wurde, aus Erdhydroxyd besteht, sondern aus stark basischen Chloriden, deren Zusammensetzung mit den Verhältnissen bei ihrer Bildung wechselt. Für die von den Oxyden ausgehenden Versuche wurden deshalb die carbonatfreien reinen Oxyde  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  im Thermostaten bei entsprechender Temperatur mit Ammoniumchlorid-Lösung behandelt; dann wurden einerseits die entstandenen basischen Chloride mit 1-, 2-, 3-, 4- und 5fach normaler Ammoniumchlorid-Lösung, andererseits Lösungen von  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{PrCl}_3$  und  $\text{NdCl}_3$  mit den äquivalenten Mengen

<sup>1)</sup> Da wir beabsichtigen, die Einwirkung verschiedener, insbesondere organischer Basen auf Erdsalzlösungen durch genaue Messungen zu untersuchen, sollen die einschlägigen älteren Arbeiten, insbesondere von G. Krüss und K. A. Hofmann (A. 265, 1 [1891]; Z. a. Ch. 3, 108, 353, 407; 4, 27 [1892]) später eingehend gewürdigt werden.

Ammoniak und soviel Ammoniumchlorid, daß die Lösungen in bezug darauf wieder 1-, 2-, 3-, 4- und 5-fachnormal waren, bei 15°, 30°, 50° und 100° tagelang bis zur Einstellung des Gleichgewichts im Thermostaten geschüttelt. Schließlich wurde in den vom Bodenkörper abfiltrierten klaren Lösungen der Gehalt an Ammoniak (die Alkalität) und an Erde bestimmt.

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden beiden Tafeln im gleichen Maßstabe graphisch dargestellt. Es ist daraus zunächst er-



Löslichkeit der Oxide bezw. bas. Erdschloride.

sichtlich, daß die aus den geglühten Oxyden  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  durch Einwirkung von Ammoniumchlorid-Lösung erhaltenen basischen Salze in Ammoniumchlorid-Lösung erheblich weniger löslich sind als die durch die berechneten Mengen Ammoniak aus den Erdschlorid-Lösungen gefällten Niederschläge. In beiden Fällen nimmt die Löslichkeit des Bodenkörpers mit steigender Ammoniumchlorid-Konzentration bis zu einem Maximum bei der 3n.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung zu und sinkt dann wieder. In der 5n.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung deutet der Verlauf der Kurven verwickeltere Vorgänge an; infolgedessen wurden vorläufig keine Versuche mit höheren Konzentrationen ausgeführt.

Die Erdkurven verlaufen im allgemeinen den Ammoniak-Kurven analog, natürlich höher, dem größeren Äquiva-

Fig. 1.

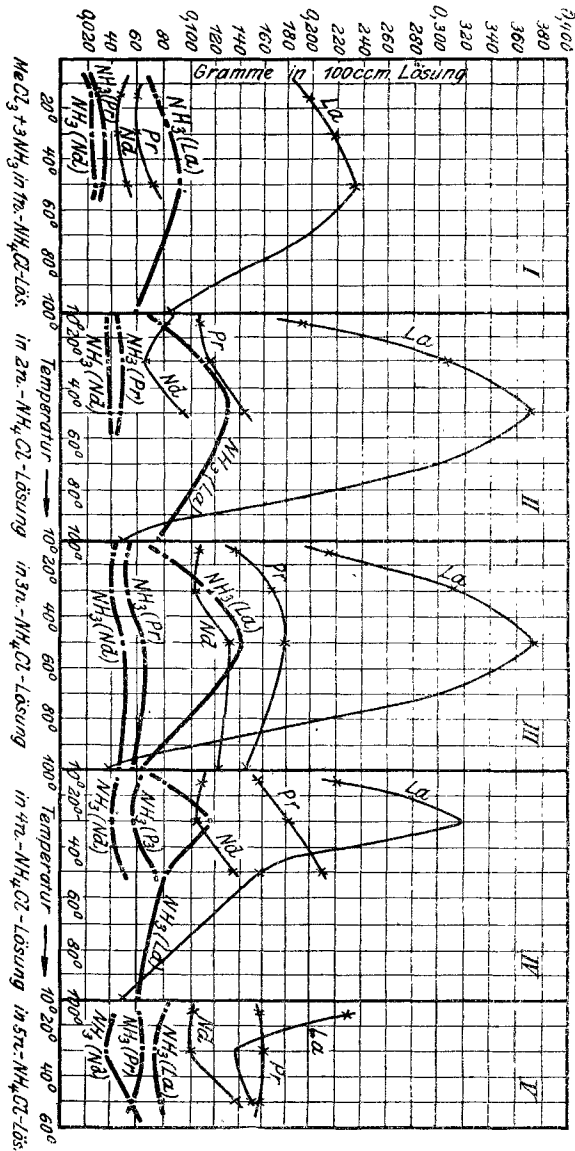


Fig. 2.

lentgewicht der Erden entsprechend. Es hat sich aber herausgestellt, daß unter sonst gleichen Verhältnissen der Gehalt der Lösungen an Erdmetall von der Menge des Bodenkörpers stark abhängig ist, ihr Gehalt an Ammoniak aber nur wenig. Je mehr Niederschlag in einer

Lösung suspendiert war, um so geringer ist unter sonst gleichen Bedingungen ihr Gehalt an gelöster Erde. Diese Tatsache läßt darauf schließen, daß das (zum Teil kolloid) gelöste Erdsalz vom Niederschlag adsorbiert wird. Damit steht auch im Einklang, daß die Zusammensetzung der basischen Niederschläge schwankt und sich nicht durch eine einfache Formel wiedergeben läßt. Das molekulare Verhältnis  $\text{NH}_3$  : gelöstem Erdmetall beträgt bei wenig Niederschlag durchschnittlich etwa 3, sinkt aber mit der Menge des Bodenkörpers bis auf etwa 2.5 und steigt mit ihr bis auf sehr hohe Werte. Die dargestellten Erdkurven sind nur zutreffend für den Fall, daß möglichst wenig (etwa 0.05 Gewichtsprozent) Niederschlag in der Lösung suspendiert ist. Unter diesen Umständen geben die Ammoniak-Kurven ein zuverlässigeres Bild von der relativen »Basizität« der Erden als erstere.

Die Kurventafeln erhärten die längst bekannte Tatsache, daß das Lanthan sich von den Didym-Komponenten durch seine größere Basizität relativ stark unterscheidet, und daß Neodym und Praseodym in dieser Beziehung einander sehr nahe stehen. Aus den Abbildungen ist deutlich zu ersehen, wie die Kurven mit steigender Ammoniumchlorid-Konzentration auseinander rücken, d. h. wie die absoluten Unterschiede zwischen den Erden wachsen. Es ist ferner daraus zu erkennen, daß bei der Trennung der Erden durch basische Methoden die Temperatur eine ausschlaggebende Rolle spielt. Die Lanthan-Kurven entfernen sich in 2- und 3-fach normaler Ammoniumchlorid-Lösung bei 50° von den Didym-Kurven so weit, daß bei dieser Temperatur eine Trennung verhältnismäßig leicht durchführbar sein muß. Bei wenig erhöhter Temperatur, noch unter 100°, schneiden dagegen unter sonst gleichen Verhältnissen die Lanthan-Kurven die Neodym- und Praseodym-Kurven, so daß hier eine Trennung unmöglich wird. Die Praseodym- und Neodym-Kurven liegen einander im allgemeinen sehr nahe, bei bestimmten Temperaturen kreuzen sie sich. Für die immerhin schwierige Trennung der beiden Elemente kommen nur solche Temperaturen in Betracht, bei denen ihre Kurven relativ stark divergieren; die günstigsten Verhältnisse werden die sein, unter das Praseodym sich dem Lanthan nähert, so daß es mit diesem gemeinschaftlich vom Neodym abgetrennt werden kann.

Die Erscheinung, daß mit steigender Temperatur die Erdkurven stark fallen und einander sehr nahe rücken, hat ihre Ursache wohl darin, daß die in Lösung befindlichen basischen Salze mit steigender Temperatur immer stärker basisch und schwerer löslich werden und schließlich in Oxyhydrate übergehen, deren absolute Löslichkeits-

differenzen nur noch sehr gering sind. Die Tabelle auf S. 853 zeigt deutlich, daß die bei der Einwirkung von Ammoniumchlorid-Lösung auf die Erdoxyde entstehenden basischen Chloride um so stärker basisch sind, je höher die Temperatur bei ihrer Bildung war.

#### Trennung des Lanthans von Praseodym bezw. »Didym«.

Wir haben bereits begonnen, die Ergebnisse unserer bisherigen Messungen für die präparative Trennung der Cererden durch basische Fällung auszunutzen. Es ist zunächst zu bemerken, daß die praktische Trennung der Erden durch basische Fällung mit der üblichen Apparatur unter etwas anderen Bedingungen vor sich geht, als sie bei unseren Messungen herrschten. Während bei diesen die Gemische der Komponenten in geschlossenen Gefäßen geschüttelt wurden, also kein Ammoniak entweichen konnte, wird die praktische Fällung der Erdsalzlösungen mit Ammoniak in offenen Gefäßen unter Umrühren und Erwärmen vorgenommen werden müssen. Dabei entweichen natürlich Ammoniak und Wasser um so mehr, je langsamer die Fällung vor sich geht, je höher die Temperatur ist und je lebhafter gerührt wird, und das bei den Messungen beobachtete Gleichgewicht wird ständig verschoben, wenn man das verdunstende Ammoniak und Wasser nicht ständig ersetzt oder die Verdunstung verhindert. Da letzteres technische Schwierigkeiten bereitet, verfährt man am besten derart, daß man zur Fällung einer bestimmten Erdmenge so viel Ammoniak-Lösung mehr anwendet, als unter den obwaltenden Umständen dem Ammoniak-Verlust erfahrungsgemäß entspricht.

Ein Blick auf Abb. 2 lehrt, daß sich das Lanthan verhältnismäßig leicht von Praseodym bezw. »Didym« trennen läßt, und zwar durch Fällung des Chlorides mit Ammoniak in 2- bis 3-fachnormaler Ammoniumchlorid-Lösung bei 50°. Wir haben wiederholt stark praseodym- oder didymhaltiges Lanthan (Oxyd hellbraun, Lösung grün bis gelbgrün) durch basische Fällung in kurzer Zeit und in guter Ausbeute so weit gereinigt, daß die konzentrierte Lösung des gereinigten Lanthanoxyds auch in dicker Schicht keine Absorptionslinien mehr erkennen ließ. Wir ziehen jetzt diese Trennungsmethode jeder anderen vor, besonders wenn es sich um lanthanreiche Gemische handelt.

**Ausführung:** Man löst das Erdoxyd in der eben hinreichenden Menge ziemlich konzentrierter Salzsäure zu einer möglichst neutralen Lösung, setzt dann soviel Ammoniumchlorid hinzu, als das Gewicht des Erdoxyds betrug, und soviel Wasser, daß die Lösung in bezug auf das Ammoniumchlorid etwa 2- bis 3-fachnormal ist. Dann er-



wärmt man die Lösung in einer geräumigen Porzellanschale auf 50° und läßt unter ständiger mechanischer Rührung langsam eine Lösung zutropfen, die aus gleichen Raumteilen 4-n. Ammoniak- und 4-n. Ammoniumchlorid-Lösung gemischt wurde. Der allmählich ausfallende Niederschlag ist, wenn nur Praseodym vorhanden ist, deutlich grün gefärbt, während die Lösung allmählich farblos wird. Da, wie oben angegeben wurde, der Niederschlag gelöstes Erdsalz adsorbiert, ist es nicht zweckmäßig, große Mengen davon auf einmal auszufällen. Sobald eine nennenswerte Menge (etwa bis zu 5% des angewandten Oxyds) ausgefallen ist, läßt man die Lösung bei 50° absitzen, entfernt die überstehende klare Lösung und saugt vom Bodensatz mit Hilfe der Luftpumpe ab. Die vom Niederschlag befreite Lösung wird in der beschriebenen Weise abwechselnd gefällt und filtriert, bis das Filtrat keine Absorptionslinien mehr erkennen läßt.

Die Trennung des Praseodyms vom Neodym durch basische Fällung wird, wie der Verlauf der Kurven auf Abb. 2 ersehen läßt, unter den bisher gewählten Bedingungen erhebliche Schwierigkeiten bereiten. Wir haben in der Tat bisher auch im günstigsten Falle durch eine fraktionierte basische Fällung nur eine geringe Verschiebung in dem Gemenge der beiden Erden erzielen können. Die Abbildung zeigt aber auch, daß es wohl möglich ist, den gegenseitigen Abstand der Kurven zu vergrößern, und wir hoffen, daß uns dies so weit gelingen wird, daß die basische Fällung eine viel raschere Trennung herbeiführt als die zur Zerlegung des Didyms bisher ausschließlich angewandten Krystallisationsmethoden. Wir haben bereits damit begonnen, den Einfluß zu untersuchen, den die Gegenwart von Magnesiumsalz auf die Fällung der Erden durch Ammoniak ausübt.

#### Versuche<sup>1)</sup>.

Die zu unseren Messungen verwendeten seltenen Erden entsprechen in bezug auf Reinheit den strengsten Anforderungen. Sie wurden von W. Prandtl aus großen Mengen hochwertiger Ausgangsmaterials, das die Auer-gesellschaft in sehr dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt hat, in bekannter Weise — durch erschöpfende Krystallisation der Magnesiumdoppelnitrate und durch basische Verfahren — dargestellt und im weitestgehenden Maße gereinigt. Es ließen sich beim weiteren Fraktionieren auch größerer Mengen der reinsten Anteile (je etwa 500—1000 g Oxyd) keine Verunreinigungen mehr beobachten, ebenso wenig bei der spektroskopischen Untersuchung der gesättigten Chloridlösungen in sehr dicker Schicht (20—30 cm). Die Bestimmung der Äquivalent- bzw. Atomgewichte der Erden nach der Sulfat-

<sup>1)</sup> Ausführlichere Angaben finden sich in der Inaugural-Dissertation Johanna Rauchenbergers, Universität München, 1920.

Methode ergab sehr nahe die Werte der internationalen Atomgewichtstabelle (gef. La = 138.9; Pr = 140.8; Nd = 144.4).

Die Oxyde wurden durch Veraschen der wiederholt mit reiner Oxalsäure gefällten Oxalate dargestellt, schließlich im elektrisch geheizten Ofen bis zur Gewichtskonstanz auf etwa 900° erhitzt und über Natronkalk aufbewahrt. Das schwarze Praseodymoxyd zeigte bei sehr zahlreichen Bestimmungen stets genau die Zusammensetzung  $\text{Pr}_4\text{O}_7$ ; es wurde in einem Quarzglasschiffchen und Quarzglasrohr im Wasserstoffstrom bei 600–700° zu  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  reduziert.

Die Chloride wurden in Form von neutralen Lösungen bekannten Gehaltes angewendet. Die Oxyde wurden in reiner Salzsäure gelöst, die Lösungen auf dem Wasserbade wiederholt bis zur völligen Verflüchtigung der freien Säure eingedampft (neutrale Reaktion), dann auf ein bestimmtes Volumen gebracht, und schließlich wurde ihr Gehalt bestimmt.

Das verwendete Ammoniumchlorid war das reinste Kahlbaumsche Präparat. Das Ammoniak war durch Destillation mit Calciumchlorid von Carbonat befreit worden. Zur Herstellung aller Lösungen wurde frisch ausgekochtes, kohlensäurefreies Wasser verwendet.

Es wurden, wie schon erwähnt, zwei Reihen von Versuchen ausgeführt; einesteils wurden die  $\text{CO}_2$ -freien Oxyde  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  bei 15°, 30° und 50° mit Ammoniumchlorid-Lösung geschüttelt, und die Löslichkeit der entstandenen basischen Chloride (s. unten die Tabelle) in 1-, 2-, 3-, 4- und 5-fachnormaler Ammoniumchlorid-Lösung bei 15°, 30° und 50° bestimmt. Andererseits wurden bekannte Mengen  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{PrCl}_3$  und  $\text{NdCl}_3$  mit den äquivalenten Mengen Ammoniak in 1-, 2-, 3-, 4- und 5-fachnormaler Ammoniumchlorid-Lösung bei 15°, 30°, 50° und 100° ins Gleichgewicht gebracht und dann der Gehalt der Lösung an Ammoniak und Erdsalz bestimmt. In beiden Fällen wurde das Reaktionsgemisch in weithalsige Pulver-Flaschen mit eingeschlifffenem Glasstopfen von 200 ccm Inhalt gebracht. Da die Größe des Gasraumes in den Flaschen wegen der Flüchtigkeit des Ammoniaks von

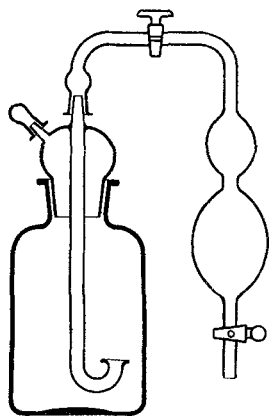


Fig. 3.

Einfluß auf das Gleichgewicht in der Lösung ist, wurden die Flaschen stets möglichst voll gefüllt, so daß nur ein kleiner Gasraum von wenigen Kubikzentimetern blieb. Je 4 solcher Flaschen wurden bis zur Einstellung des Gleichgewichts durchschnittlich 4–6 Tage in einem elektrisch geheizten Thermostaten, dessen Temperatur bis auf 0.02° (bei 15°) und 0.05° (bei 50°) genau konstant gehalten werden konnte, geschüttelt. Dann blieben die Flaschen im Thermostaten ruhig stehen, bis sich der Niederschlag völlig abgesetzt hatte. Von der klaren Lösung wurden Proben in die aus der nebenstehenden Abb. 3 ersichtliche, evakuierte und gewogene Pipette durch ein kleines Leinen- und Papierfilter eingesaugt, gewogen und analysiert. Zu diesem Zweck wurde der

Inhalt der Pipette zunächst mit Methylorange und  $\frac{1}{10}n$ .-Salzsäure titriert, dann wurde die Erde aus der neutralisierten Lösung mit Oxalsäure gefällt, gegläht und gewogen.

Die Zusammensetzung der basischen Chloride, die durch viertägiges Schütteln der Oxyde mit 1*n*.-Ammoniumchlorid-Lösung bei verschiedenen Temperaturen erhalten und über Natronkalk getrocknet wurden, ergibt sich aus der folgenden Tabelle. Wie schon oben ausgeführt wurde, sind die Niederschläge keine einheitlichen Verbindungen; die beigesetzten Formeln sollen nur ihre Zusammensetzung veranschaulichen.

		Gefunden:		Zusammensetzung ungefähr
		% Me	% Cl	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15°	65.45	7.79	La <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 9H <sub>2</sub> O
	30°	66.18	5.95	La <sub>3</sub> ClO <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O
	50°	68.36	3.98	La <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>11</sub> , 16H <sub>2</sub> O
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15°	64.60	7.70	Pr <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 9H <sub>2</sub> O
	30°	67.17	5.74	Pr <sub>3</sub> ClO <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O
	50°	51.32	6.44	Pr <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 20H <sub>2</sub> O
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15°	64.47	7.75	Nd <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 9H <sub>2</sub> O
	30°	64.00	5.70	Nd <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>11</sub> H, 20H <sub>2</sub> O
		65.50	2.46	Nd <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>19</sub> H, 30H <sub>2</sub> O
	50°	61.78	5.77	Nd <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , 22H <sub>2</sub> O

Unser übriges umfangreiches Zahlenmaterial, das den auf S. 847 und 848 abgebildeten Kurventafeln zugrunde liegt, kann leider in Anbetracht der hohen Druckkosten hier nicht wiedergegeben werden. Interessenten verweisen wir auf die bei der Universität München hinterlegte Inaugural-Dissertation Johanna Rauchenbergers.

Die vorliegende Untersuchung wurde von der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München aus Mitteln der Koenigs-Stiftung zum Adolf-von-Baeyer-Jubiläum unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren ergebensten Dank aussprechen.

München, am 29. Februar 1920.