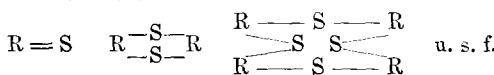


Die vorstehenden Darlegungen können und wollen nicht den Anspruch erheben, die Frage der Einwirkung des Schwefels auf die Fettkörper bei niederer Temperatur völlig klarzustellen; dazu wird vor Allem noch ein umfangreiches analytisches Material und die Isolirung der reinen chemisch einheitlichen Schwefeladditionsproducte erforderlich sein. Insbesondere ist in obiger Befprechung die Frage nur gestreift worden, wie gross die Mengen Schwefel sind, welche zur Bildung einheitlich chemischer Verbindungen von den Fettsubstanzen aufgenommen werden. Es sei hier schon auf eine Schwierigkeit, die solchen Untersuchungen entgegentreten wird, hingewiesen. Während es wohl leichter gelingen wird, bei den ungesättigten Fettsäuren einheitliche Additionsproducte darzustellen und z. B. die Ölsäure nach meinen oben mitgetheilten Versuchen in der That gerade 1 Atom Schwefel aufzunehmen scheint, so sind bei den Glyceriden die Erscheinungen entschieden complicirterer Natur und machen es die physikalischen Veränderungen der Öle beim Schweflungsprocess höchst wahrscheinlich, dass hier die Addition zugleich von mit steigender Temperatur immer mehr hervortretenden Veränderungen in der inneren Structur begleitet ist. Durch diese Annahme würde auch der auffallende Einfluss geringer Temperaturschwankungen bei der Darstellung auf Aussehen und Verhalten mancher Schwefelöle erklärt werden. Es scheint fast, als ob unter verschiedenen Temperaturverhältnissen der Schwefel in verschiedener Weise molecülverkettend wirkt und ist es ja klar, dass Verbindungen von den Formen:



(worin R ein zweiwerthiges ungesättigtes Fettmolekül bezeichnet) trotz gleichen Schwefelgehaltes abweichende Eigenschaften zeigen müssten. Wie wünschenswerth eine eingehende Untersuchung dieser Bindungsverhältnisse wäre, ergibt sich wohl aus dem Hinweis auf die so wichtige Reaction der Vulcanisation des Kautschuks, bei der ja ganz ähnliche Verhältnisse obwalten und die in neuster Zeit gegenüber der früheren Substitutionsauffassung ja gleichfalls als Additionsvorgang gedeutet wird. Der Zweck vorstehender Mittheilung ist erreicht, wenn dieselbe etwas mehr Klarheit über die chemische Natur der Schwefelbindung der ungesättigten Fettkörper gebracht hat, und wenn sie zu recht vielseitiger Untersuchung der zahlreichen auf diesem Gebiet noch

offenen Fragen, insbesondere auch der Anwendbarkeit der Schwefeladdition auf andere ungesättigte Verbindungen, der Fettreihe wie der aromatischen Reihe, anregen würde¹⁵⁾.

Dresden, September 1895.

Norwegische
thorium- und yttriumhaltige Mineralien.
Von
L. Schmelck.

Wie bekannt, ist Norwegen ein Hauptfundort solcher Mineralien, die Thorium-, Yttriumoxyd und andere für die Leuchzwecke verwandte seltene Erden enthalten.

Mehrere dieser Mineralien sind bis jetzt nur wenig untersucht worden, und die Angaben der gebräuchlichen Handbücher über ihre chemische und mineralogische Beschaffenheit sind deshalb oft wenig zuverlässig oder ungenügend und können zu Irrungen Veranlassung geben.

Seit diese Mineralien in der letzten Zeit eine grosse praktische Verwendung erhalten haben und dem Chemiker oft zur Analyse vorliegen, finde ich zu den folgenden Mittheilungen Veranlassung, welche sich auch auf meine eigenen Untersuchungen und Wahrnehmungen stützen.

Die wichtigsten in Norwegen vorkommenden Mineralien, die als Rohmaterial zur Darstellung der Incandescenzeoxyde Verwendung erhalten haben, sind die folgenden:

Thorit und Orangit, Äschynit, Euxenit, Fergusonit, Monazit, Gadolinit, Orthit, Xenotim (Ytterspath), Yttrotitanit.

¹⁵⁾ Seitdem diese Zeilen niedergeschrieben wurden, haben Versuche von E. Baumann und E. Fromm (Ber. 1895, 890) gezeigt, dass bei der Einwirkung von Schwefel auf Zimmtsäure und Styrol recht ähnliche Verhältnisse, wie die oben besprochenen statt haben. Auch bei diesen aromatischen Derivaten wurde bei niederer Temperatur, unter 200°, eine Reaction beobachtet, welche als Addition aufgefasst, aber noch nicht näher untersucht wurde; über 200° tritt dagegen unter Schwefelwasserstoffaustritt Substitution ein.

Ferner ist die vom Verfasser bereits 1892 in der Patentschrift 71190 dargelegte Auffassung der bei niederer Temperatur aus ungesättigten Verbindungen erhaltenen Schwefelungssproducte als Additionsverbindungen soeben durch Darstellung reiner Schwefeladditionsproducte des Fumarsäureäthylesters, Acetylendicarbonsäuremethylesters, Croton-säuremethylesters, sowie des Styrol durch A. Michael (Ber. 1895, 1633) aufs Beste bestätigt worden. Obige Darlegungen dürften erwiesen haben, dass solche Additionsproducte, wenn auch die Theorie bisher keine Notiz von denselben genommen, in den Schwefelölen der Apotheken schon seit sehr langer Zeit erhalten worden sind.

Thorit (Thoriumsilicat mit etwa 50 Proc. Thorerde nebst Uran-Eisenoxyd, Kalk, geringe Mengen Cer- und Yttererde) und

Orangit (etwa 70 Proc. Thorerde und übrigens denselben Bestandtheilen als der Thorit) besitzen keine scharfe Grenzen unter einander, sondern sind als Varietäten des selben Minerals aufzufassen und oft innig mit einander verwachsen.

Die Farbe des Thorits ist kastanienbraun bis pechschwarz (fettglänzend), seltener schwarz mit einem Stich in's Grünliche, Bruch muschelig, Strich braun. Härte ungefähr wie Apatit. Die Farben des Orangits sind sehr verschieden: orangeroth (in den reinsten Varietäten), harzgelb, pomeranzgelb, braun bis bräunlichschwarz, gewöhnlich durchscheinend bis durchsichtig und mit starkem Glasglanz, Strich gelb bis braun, Härte wie der Thorit. Thorit und Orangit sind vor dem Löthrohr unschmelzbar, der schwarze Thorit wird hierbei braun, Orangit brennt sich weiss.

Die beiden Mineralien sind durch conc. Salzsäure leicht und vollständig zersetzt. Die Lösung mit demselben Volum Wasser verdünnt und zum Kochen erhitzt, gibt mit oxalsaurem Ammoniak sogleich eine kristallinische Fällung von Thoriumoxalat in charakteristischen, quadratischen Täfelchen.

Als allgemeine Handelswaare enthält Thorit und Orangit gewöhnlich nicht über 45 bez. 60 Proc. Thorerde¹⁾.

Äschynit und Euxenit sind einander im Äusseren sehr ähnlich und enthalten auch etwa dieselben Bestandtheile: Ytteriterden mit Titansäure, Niobsäure nebst Uranoxyd, Cer- und Thorerde.

Der Thorerdegehalt des Äschynits ist im Allgemeinen etwa 10 Proc., während der Euxenit gewöhnlich nur 3 bis 4 Proc. enthält. Die Farbe der beiden Mineralien ist bräunlichschwarz bis schwarz, Härte 5 bis 6, Strich braun. Von conc. Salzsäure werden die Mineralien nur wenig angegriffen, in heißer conc. Schwefelsäure sind sie als feines Pulver nach und nach löslich. Vor dem Löthrohr sind sie unschmelzbar.

Fergusonit (Yttriumtantalat mit etwa 30 Proc. Yttererde) ist im Äussern, vor dem Löthrohr und den Lösungsmitteln gegenüber von den vorigen Mineralien nicht wesentlich verschieden.

Gadolinit (etwa 45 Proc. Ytteriterden,

etwa 25 Proc. Kieselsäure nebst Eisen-, Beryll-, Lauthan-, Ceroxyden und geringe Mengen (etwa 0,5 Proc.) Thorerde) und

Orthit (Silicat von Aluminium, Eisen und Calcium mit etwa 20 Proc. Cer-, Lauthan-, Ytter-, Didiumoxyden und kleinen Mengen Thorerde) gleichen einander im Äusseren sehr viel. Farbe gewöhnlich steinkohlen-schwarz, bei Orthit auch braun. Strich grau, grünlich grau oder braun. Härte etwa 6. Vor dem Löthrohr verhalten diese Mineralien sich verschieden. Orthit schwilzt gewöhnlich stark an und schmilzt, Gadolinit schwilzt nur wenig an und ist unschmelzbar. Orthit wird im Allgemeinen in conc. Salzsäure leicht und vollständig zersetzt, was nur mit einzelnen Varietäten des Gadolinit der Fall ist. Das letzte Mineral löst sich im Allgemeinen nur vollständig in conc. Schwefelsäure.

Die norwegischen Monazite (Phosphat von Lauthan, Cer und Didym) enthalten 3 bis 12 Proc. Thoriumoxyd. Der gewöhnliche Gehalt ist vermutlich um etwa 8 Proc. anzusetzen. Die Farbe des Minerals ist braun, braungelb, braungrau, Härte 5 bis 5,5, Strich braun, gelb oder grau. Vor dem Löthrohr unschmelzbar. Das Mineral wird nur von conc. Schwefelsäure, nicht von Salzsäure dekomponirt.

Ytterspath (Yttriumphosphat mit 50 bis 60 Proc. Ytter- und Erbiumerde nebst Ceroxyden) kommt in verschiedenen Varietäten vor und ist oft mit anderen Mineralien (Monazit, Alvit, Zircon) innig verwachsen. Farbe gelb bis braun, Härte 4 bis 5, Strich braun oder gelbbraun. Unschmelzbar. Einige reine Varietäten sind in conc. Salzsäure löslich, andere werden nur von conc. Schwefelsäure dekomponirt.

Yttrotitanit (Titanosilicat von Calcium, Aluminium, Eisen mit 6 bis 12 Proc. Yttererde), Farbe schwarz bis bräunlichschwarz, Härte etwa 6. Unter einem Sprudeln vor dem Löthrohr schmelzbar. Von conc. Schwefelsäure, kaum von Salzsäure zersetzbare.

Die anderen norwegischen, Thorerde und Ytteritoxyde enthaltenden Mineralien, als Tritomit, Pyrochlor, Polymignit, Polykras, Eukrasit u. a. kommen nur in so geringen Mengen vor, dass sie bis jetzt ohne praktische Bedeutung sind.

¹⁾ In wissenschaftlicher Rücksicht findet man die besten und vollständigsten Mittheilungen über diese Mineralien in dem Werke des Professor Brögger: Die Mineralien der Syenit-Pegmatitgänge der südnorwegischen Augit- und Nephelinsyenite, Zft. f. Krystallographie, Bd. 16.