

dem wir eine reichliche Menge P_4S_7 12 Stunden mit siedendem Schwefelkohlenstoff in Berührung gelassen hatten, enthielt die auf 17° abgekühlte Lösung 1 Teil Sulfid auf 2900 Teile CS_2 , statt auf 3500 Teile, wie es für reines P_4S_7 hätte der Fall sein müssen. Das beim Eindampfen der Lösung hinterbleibende Sulfid schmolz bei $249-259-298^\circ$.

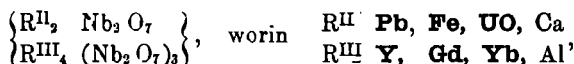
Gegen Feuchtigkeit ist P_4S_7 viel empfindlicher als P_4S_8 . Es riecht stark nach Schwefelwasserstoff, wenn es einige Zeit an freier Luft steht. Durch kaltes Wasser wird es langsam, durch heißes ziemlich schnell zersetzt. Alkalische Flüssigkeiten lösen es schon in der Kälte glatt auf.

Breslau, Technische Hochschule.

62. Otto Hauser: Über die Erden des Plumboniobits.

(Eingegangen am 31. Januar 1910.)

Vor einiger Zeit habe ich an dieser Stelle¹⁾ die Analyse und die mineralogischen Charakteristiken des von mir und L. Finckh neu aufgefundenen Minerals Plumboniobit mitgeteilt und für dasselbe die Formel



aufgestellt.

Für meine Untersuchungen hatte ich bis jetzt nur beschränkte Mengen gut definierten Analysenmaterials zur Verfügung. Ich war deshalb für die Bestimmung und Charakterisierung der seltenen Erden auf eine Gesamtmenge von ca. 2 g an Erden angewiesen, mit denen die Trennungs- und Fraktionierungsoperationen durchgeführt werden mußten. Es hatte sich dabei ergeben, daß die Gadoliniterden sowie Yttria bei weitem vorwiegen. Außerdem glaubte ich reichliche Mengen von Ytterbinerden feststellen zu können. Erbinerden konnten nur in geringer Menge nachgewiesen werden, und Ceriterden fehlten nach dem Ergebnis der gewöhnlichen nassen Analysenmethoden vollkommen.

Nun waren für meine Untersuchungen ausschließlich letztere Methoden zur Verwendung gekommen. In Anbetracht der kleinen Substanzmengen, die mir zur Verfügung gestanden hatten, schienen mir diese jedoch nicht hinreichend sicher. Hr. Prof. G. Eberhard, Pots-

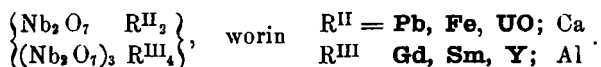
¹⁾ Diese Berichte 42, 2270 [1909].

dam, hat deshalb auf mein Ersuchen freundlichst eine exakte Prüfung des Bogenspektrums der Erden vorgenommen, mit dem Resultat, daß in der Tat Ceriterden in so geringer Menge vorhanden sind, daß z. B. Cer und Lanthan überhaupt nicht sicher nachgewiesen werden können, die charakteristischen Linien der anderen aber im Spektrum nur spurenweise vorhanden sind. Relativ reichlicher, aber im ganzen gleichfalls gering, ist auch der Gehalt an Dysprosium, Neo-Erbium und Holmium. Gadolinium und Samarium dagegen sind neben Yttrium Hauptbestandteile; während die Ytterbin-Komponenten nicht so reichlich vorhanden sind, wie es nach meinen Fraktionierungen bezw. Atomgewichtsbestimmungen den Anschein hatte. Sie sind jedoch in dem Mineral auch spektroskopisch sehr deutlich nachweisbar, speziell auch Scandium; dieses allerdings nur in geringfügiger Menge.

Was an dem Mineral bezüglich der Zusammensetzung der Erden als das Auffallendste bezeichnet werden muß, ist das nahezu völlige Verschwinden der Ceriterden. Diese Tatsache allein genügt, um dem Plumboniobit eine besondere Stellung unter den seltenen Erdmineralien zuzuweisen, da ein analoger Fall bisher nicht bekannt geworden ist. Auch die typischen Yttermineralien enthalten nämlich immer noch $1\frac{1}{2}$ –2% Ceriterden, während in dem Plumboniobit deren höchstens 0.2% enthalten sein könnten — so viel beträgt etwa die Fehlergrenze der nassen Scheidungsmethoden. Nach dem spektroskopischen Befund dürften es eher noch weniger sein.

In ihrer Vergesellschaftung ähneln die Erden des Plumboniobits am meisten denen der Fergusonite und Samarskite. Man erkennt, daß auch dieses Mineral eine Bestätigung der von mir aufgestellten Regel bedeutet¹⁾, wonach in Titanniobaten der seltenen Erden der Gehalt an Samarium mit abnehmendem Gehalt an Titansäure steigt und umgekehrt der Gehalt an Erbinerden sowie Scandium zugleich mit abnehmendem Titansäuregehalt fällt.

Die geringfügigen Änderungen, die die ergänzende spektroskopische Untersuchung für die Zusammensetzung des Minerals gebracht hat, finden in der nachstehenden modifizierten Formulierung ihren Ausdruck:



Da das Mineral die sonst ziemlich spärlich vorkommenden Erden von Gadolinium und Samarium in sehr reichlicher Menge, und was wesentlich ist, nur wenig verunreinigt mit den am schwersten abzutrennenden Erden (Cerit- und Terbin-Erden) enthält, und da es außer-

¹⁾ Diese Berichte 42, 4443 [1909].

dem in sehr bedeutenden Mengen auftreten soll, so dürfte es vielleicht in Zukunft für die Reindarstellung von Verbindungen dieser zwei Elemente eine gewisse Bedeutung erlangen.

Berlin, Anorgan.-chem. Institut d. Kgl. Techn. Hochschule.

63. A. Hahn: Ein neuer Fraktionieraufsatz.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 19. Januar 1910.)

Das Prinzip, auf dem die gebräuchlichen Fraktionieraufsätze beruhen, besteht darin, daß man die gemeinsam siedenden Flüssigkeiten sich 3-, 4- usw.-mal kondensieren läßt und so dem tiefer siedenden Bestandteile des Gemisches Gelegenheit gibt, sich anzureichern. Je vollständiger die Trennung mit diesen Kolonnen erfolgen soll, desto umfangreicher müssen sie gebaut werden. Über eine gewisse Grenze der Trennung kommt man mit ihnen nicht hinaus. Sie bedürfen einer ununterbrochenen Beaufsichtigung, da nach dem Abdestillieren des einen Bestandteiles sofort der andere nachdestilliert. Auch die Beobachtung der Heiztemperatur muß eine sehr sorgfältige sein, da bei einem stürmischen Kochen die Kolonne sofort an Wirksamkeit einbüßt.

Die von mir konstruierte Kolonne beruht auf dem Prinzip, das aus den kochenden Flüssigkeiten aufsteigende Dampfgemisch durch einen Raum zu führen, der ein für allemal eine konstante Temperatur hat, trotzdem aber hervorragend befähigt ist, Wärme aufzunehmen. Ist nun diese Temperatur so gewählt, daß sie etwa der Siedetemperatur des niedriger siedenden Flüssigkeitsbestandteiles entspricht, so wird dieser dampfförmig den Raum verlassen können, während der höher siedende Bestandteil seine Wärme abgeben und kondensiert zurückfließen muß. Man hat allerdings schon früher Kolonnen konstruiert, die ebenfalls auf diesem Prinzip fußen, indem man in den Dampfraum ein Rohr einhängte, durch das man entsprechend erwärmtes Wasser oder Quecksilber fließen ließ. Wer aber einmal mit einem solchen Apparate gearbeitet hat, wird wissen, daß es so gut wie unmöglich ist, das Kühlmittel längere Zeit hindurch auf einer bestimmten Temperatur zu halten. Da das aufsteigende Dampfgemisch in dem Maße, wie sich das Mengenverhältnis der gemeinsam kochenden Flüssigkeiten ändert, auch seine Temperatur ändert, muß man während der ganzen Destillation die Hand an der Klemmschraube halten, um den Kühlmittelzufluß ständig zu variieren, ist von den geringsten Schwankungen der Heiztemperatur, ja sogar der Zimmertemperatur abhängig,