

Belichtung bei Abwesenheit von Jod.

Als Lösungsmittel für das α -Benzyldisulfid wurde auch in diesem Falle Eisessig gewählt. Die Konzentration der Lösungen war bei den verschiedenen Versuchen 1:10, 1:40 und 1:60. Die Dauer der Belichtung betrug in allen Fällen ca. 20 Tage.

Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah ganz in der bei dem vorhergehenden Versuch angegebenen Weise. Genauer untersucht wurde die in Alkohol leichter lösliche Fraktion; dieselbe ergab nach dem häufigen Umkrystallisieren aus Methylalkohol und Essigsäure ein Präparat, das sich äußerlich nur wenig von dem β -Benzyldisulfid des vorigen Versuchs unterschied. Da aber bei der Analyse keine scharf stimmenden Zahlen erhalten werden konnten, wurden die Versuche schließlich abgebrochen.

Erwähnenswert ist, daß auch hier nur die mit kleinen Mengen niedrig schmelzender Substanz verunreinigten Präparate die Tendenz zeigten, nach der Krystallisation aus Methylalkohol annähernd 1 Mol. Krystallalkohol zurückzuhalten.

$C_{14}H_{14}S_2$. Ber. C 68.29, H 5.68, S 26.02.

Gef. » 66.51, 66.23, » 5.87, 5.47, » 26.97.

$C_{13}H_{14}S_2 + CH_3.OH$. Ber. $CH_3.OH$ 11.51.

Gef. » 10.53, 11.82.

Freiburg i. B.

112. J. Popovici: Über die Fluoride des Gadoliniums, Neodyms und Praseodyms.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Bukarest.]

(Eingegangen am 24. Februar 1908.)

Die Gadoliniumsalze sind näher von C. Benedicks untersucht und beschrieben worden¹⁾. Das noch nicht beschriebene Gadoliniumfluorid habe ich durch Fällen einer konzentrierten Gadoliniumsulfatlösung mit Fluorwasserstoffsäure erhalten. Das als Ausgangsmaterial dienende Nitrat wurde durch Umsetzung in das schwerer lösliche Sulfat, welches eine größere Krystallisationsfähigkeit besitzt, übergeführt. Eine konzentrierte wäßrige Sulfatlösung gibt beim Versetzen mit Fluorwasserstoffsäure einen farblosen, gelatinösen Niederschlag. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade setzt sich der Niederschlag als weißes, körniges Pulver ab; dasselbe wird abfiltriert und

¹⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. **22**, 393 [1900].

mit kaltem Wasser nachgewaschen. Das Fluorid ist etwas löslich in heißer Flußsäure, unlöslich in Wasser.

Die Analyse der Substanz wurde ausgeführt, indem sie mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht und in das entsprechende Sulfat übergeführt wurde. Dieses geht beim starken Glühen unter Zusatz kleiner Mengen Ammoniumnitrat in das Oxyd (Gd_2O_3) über. Seine orange-gelbliche Farbe wird wahrscheinlich, wie Benedicks¹⁾ erwähnt hat, durch Spuren von Terbiumoxyd verursacht. Die Wirkung der Säuren auf das Oxyd ist in der Kälte kaum merkbar; vollständige Lösung kann erst beim Erwärmen erzielt werden.

0.1659 g Sbst.: 0.1396 Oxyd.

GdF_3 . Ber. Gd 73.23. Gef. Gd 72.94.

Die Fluoride des Neodyms und Praseodyms sind von H. Moissan²⁾ als Verbrennungsprodukte der entsprechenden Carbide in Fluorgas erwähnt worden. Beim Versetzen der Nitratlösungen mit Fluorwasserstoffsäure entstehen die beiden Fluoride als gelatinöse Niederschläge.

Die Neodymfällung setzt sich beim Erwärmen als krystallinisches, schwach lila gefärbtes Pulver ab. Der Praseodymniederschlag gibt nach dem Abfiltrieren beim Trocknen an der Luft und im Exsiccator gelbliche, glänzende Krystalle, die grünlichen Reflex besitzen. Die beiden Fluoride wurden über die Sulfate in die Oxyde übergeführt. Das Neodymfluorid gab beim Glühen unter Zusatz kleiner Mengen Ammoniumnitrat das höhere Oxyd, welches der Formel Nd_2O_3 entspricht. Es besitzt weiße Farbe. Nach den Angaben von Bohuslav Brauner³⁾ enthielt das von ihm beschriebene Oxyd etwas mehr Sauerstoff als der Formel Nd_2O_3 entspricht. Er sprach dann die Vermutung aus, daß das Element wahrscheinlich weiter gespalten werden könnte und das Oxyd (Nd_2O_6) liefern würde.

Praseodym enthielt Spuren von Samarium. Dadurch sind die Werte etwas höher ausgefallen. Aber bei der ähnlichen Zusammensetzung der Halogenverbindungen des Neodyms und Praseodyms dürfte wohl auch dem Praseodymfluorid eine ähnliche Formel wie dem Neodymfluorid entsprechen.

NdF_3 . Ber. Nd 71.58. Gef. Nd 71.34.

¹⁾ Ibid. ²⁾ Compt. rend. **131**, 595 [1900].

³⁾ Proc. Chem. Soc. **1897/8**, 70; Chem. Zentralbl. **1898**, I, 919.