

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von J. Tröger und E. Baur. Für 1905—1908, Heft 1. Organischer Teil. Braunschweig 1909.
143. Bulletin of the United States Geological Survey. Nr. 341, 360, 370, 373/375, 377, 379/80, 382/85, 387/88, 394. Washington 1909.
253. Water-Supply of the United States Geological Survey. Paper Nr. 224, 228/231, 234. Washington 1909.
552. Meigen, W. Übungsbeispiele zur quantitativen Analyse. Freiburg 1910.
553. Kratschmer v. Forstburg, F. und Senft, E. Mikroskopische und mikrochemische Untersuchung der Harnsedimente. Wien und Leipzig 1909.
558. Senft, E. Taschenbuch für praktische Untersuchungen der wichtigsten Nahrungs- und Genußmittel. Wien und Leipzig 1910.
1917. van Nostrand's Chemical Annual. Edited by J. C. Olsen. London 1909.
773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von F. B. Ahrens und W. Herz. — XIV. Band, Heft 11/12. H. Wieland: Die Knallsäure. — XV. Band, Heft 1. W. Herz: Der Verteilungssatz. Mit einer Zusammenstellung der wichtigsten Verteilungs-Koeffizienten zwischen flüssigen Schichten. Stuttgart 1909.

Der Vorsitzende:
Otto N. Witt.

Der Schriftführer:
i. V.:
F. Mylius.

Mitteilungen.

647. Otto Hauser und F. Wirth: Die Erden der Euxenite.

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

Wie bekannt, ist die früher vorherrschende Ansicht, wonach in den sogenannten Yttermineralien die Mischung der einzelnen Erden annähernd konstant sein sollte, irrtümlich¹⁾; man hat bald erkannt, daß z. B. für die Herstellung von farblosen Yttererden Xenotim und Gadolinit, für die Erbinerden Euxenite das lohnendste Material sind;

¹⁾ Vergl. z. B.: C. R. Böhm, Darstellung der seltenen Erden, Bd. 1.

namentlich ist man bestrebt gewesen, für ganz spezielle Zwecke geeignete Ausgangsmaterialien zu finden, wie z. B. für Scandinerde Wiikit oder Wolframite^{1) 2)}, für Samarium Samarskit und noch andere mehr. Mit obigen Bemerkungen sind aber unsere Kenntnisse in dieser Hinsicht nahezu erschöpft³⁾; insbesondere fehlt es bisher vollkommen an einer systematischen Übersicht über die Erden und Erdsäuren, die vorzugsweise neben einander vorkommen, mit anderen Worten über die Vergesellschaftung der fraglichen Elemente in den häufigen Mineralien. Die praktische Bedeutung dieser bisher noch nicht aufgeworfenen Frage wird ohne weiteres einleuchten, wenn gezeigt werden kann, daß sich bestimmte Regeln für sie feststellen lassen. Und das scheint in der Tat der Fall zu sein, wenigstens nach den Resultaten, die wir bei der Untersuchung einer großen Anzahl von Euxenit-Vorkommen, Polykrasen und Samarskiten, beim Fergusonit und bei der neu entdeckten Fergusonit-Varietät Risörit⁴⁾ erhielten.

Wir wurden auf diese Frage gelenkt durch den Umstand, daß sich für die genaue mineralogische Charakterisierung der Erdniobate die Kenntnis der jeweiligen einzelnen Erdkomponenten als unerlässlich erwies; durch die Verschiedenheit der in ihnen enthaltenen Yttererden z. B. lassen sich die Mineralien der Euxenit-Polykras-Reihe von denen der Blomstrandin-Äschynit-Priorit-Gruppe auch chemisch scharf unterscheiden, während ihre sonstige⁵⁾ Zusammensetzung sehr nahe dieselbe ist. Das Untersuchungsmaterial, welches wir in dieser Hinsicht in mehrjährigen Aufbereitungsarbeiten zusammengebracht haben, wird an anderer Stelle vollständig publiziert werden, hier seien nur einige allgemeine Resultate über die Vergesellschaftung der Erden in den Euxeniten bzw. Polykrasen auszugsweise wiedergeben.

Von diesen Mineralien haben wir analysiert und näher untersucht folgende Vorkommen: 1. Eitland, 2. Arendal, 3. Saetersdal, 4. Süd-Carolina.

Analysiert wurden nur Stücke mit gut ausgebildeten Krystallflächen; sie zeigten die Kombination {111} oder {110} und ergaben die Zusammensetzungen:

1) Crookes, Ztschr. für anorgan. Chem. **61**, 349.

2) R. J. Meyer, Ztschr. für anorgan. Chem. **60**, 134.

3) R. J. Meyer in Abbeys Handbuch, Bd. III, 1, S. 143, 144; vergl. auch Truchot, Terres rares, Paris 1898.

4) O. Hauser, Ztschr. für anorgan. Chem. **1908**, S. 230; diese Berichte **40**, 3118 [1907].

5) Brögger, die Mineralien der südnorwegischen usw., Christiania 1906, S. 102.

	I	II	III	IV
Nb ₂ O ₅	29.00	} 30.21	} 20.72	} 28.20
Ta ₂ O ₅	1.01			
TiO ₂	24.43	26.45	31.45	17.45
ZrO ₂	—	—	—	—
SnO ₂	0.11	—	0.13	0.07
WO ₃	Spur	—	0.09	0.11
UO ₂	5.64	5.28	5.49	7.91
ThO ₂	4.60	3.20	3.80	2.04
Y ₂ O ₃	27.32	28.47	25.42	22.01
Ce(Sa, Di) ₂ O ₃	2.45	2.05	2.58	6.93
Al ₂ O ₃	Spur	—	—	—
FeO	1.37	1.89	4.94	2.04
CaO	0.85	0.97	0.66	—
MgO	0.08	—	0.14	—
PbO	0.43	—	0.46	0.96
Glühverlust	2.87	2.01	3.88	2.21
	100.16	100.64	99.76	99.28

Die Vorkommen unter 1 und 2 sind in jeder Hinsicht typische Euxenite. 3 gehört nach dem relativen Titansäure-Niobpentoxid-Gehalt schon zu den Polykrasen — diese beiden Mineralien lassen sich ihrer Zusammensetzung nach nicht scharf trennen. 4 ist gleichfalls ein der Euxenit-Polykras-Reihe mit Sicherheit zuzählendes Mineral, zeigt aber einzelne Besonderheiten. So einer auffallend hohen Tantal säuregehalt und ein merkliches Zurücktreten der Titansäure gegenüber den fünfwertigen Elementen; es wird weiter unten gezeigt werden, daß damit deutliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Yttererden gegenüber 1—3 Hand in Hand geben.

Die Yttererden der normalen Euxenite sind nun stets neben vorwiegender Yttria, zu $\frac{1}{3}$ — $\frac{3}{7}$ die Komponenten der speziellen Erbingruppe und zwar so, daß mit steigendem Titansäuregehalt Holmium und Dysprosium gegenüber dem Neorbium stark zunehmen; man erhält infolgedessen aus titanreichen Euxeniten bezugsweise Polykrasen meist schon bei der ersten Darstellungsoperation sattgelbe bis grünlichgelbe Yttererden-Derivate an Stelle der gewöhnlichen, rosa gefärbten.

Die Terbinerden sind in den Euxeniten wie in allen Titan-niobaten nachweisbar, aber meist nur in geringfügiger Menge.

Dagegen sind die Ytterbiumkomponenten sowie Scandium stets relativ reichlich vorhanden und zwar gleichfalls in mit dem Titansäuregehalt steigender Menge. Speziell die Skandinerde ist in den Polykrasen ziemlich stark angereichert. Ihre Menge beträgt, entgegen der Annahme von Meyer¹⁾, bis zu ca. 0.06%.

¹⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. 60, 134.

Am meisten äußert sich der Einfluß der chemischen Natur der Erdsäuren bei den Ceriterden. In den normalen, an Tantsäure armen, an Titansäure reichen Euxeniten fehlen Samarium und Praseodym vollständig (bzw. sie sind mit den Mitteln der gewöhnlichen Analyse nicht nachweisbar, obgleich wir ja gerade für diese Elemente recht scharfe Reaktionen besitzen). Überhaupt scheinen Samarium und Praseodym in Niobaten und Titanobaten im allgemeinen nicht vorzukommen, während Cer und Neodym stets vertreten sind.

Aus dem unter 4 angeführten südkarolinaer Vorkommen indessen konnten wir ziemlich reichliche Mengen von Samarium herstellen, aus $4\frac{1}{2}$ kg ca. 100 g eines etwa 95-prozentigen Oxyds, so daß der Prozentgehalt des Minerals mindestens 2% Samariumoxyd beträgt¹⁾. Geringer war der im gleichen Mineral beobachtete Gadoliniumgehalt (ca. 0.5% Oxyd). Aus diesen Befunden geht hervor, daß mit Ansteigen des Tantalgehalts und mit der Abnahme der Titansäure das sonst fehlende Samarium in den Euxeniten auftritt. Der obige Euxenit nähert sich, wie hier bemerkt sei, in seiner Zusammensetzung schon den Yttrotantaliten. Von der vierwertigen Erden sind Thor- und Uranioxyd stets reichlich vertreten, die von Rammelsberg vermuteten Regelmäßigkeiten in den Beziehungen zwischen dem Eisenoxydul- und Urangehalt einerseits und der Menge der Yttererden andererseits findet indessen keine Bestätigung; das Vorhandensein und die Menge des Thors in Niobaten ist stets von der relativen Menge der Titansäure abhängig; fehlt diese oder ist sie in geringer Menge vorhanden, so fehlt auch Thor. Als selbständiger Bestandteil findet dieses sich in den fraglichen Mineralien nie.

Eine besondere Rolle unter den Erden der Euxenite spielt die Zirkonerde. Nachdem zuerst Blomstrand²⁾ im Gegensatz zu allen früheren Analytikern Zirkonerde in Euxeniten gefunden zu haben glaubte, ohne sie indessen sicher identifizieren zu können, sollte auch Kiesewetter³⁾ solche konstatiert haben. Anscheinend unabhängig von diesen beiden Autoren traten dann viel später Hofmann und Prandtl⁴⁾ mit viel bestimmteren Angaben hervor. Nach ihnen soll Zirkonerde sogar ein integrierender Bestandteil aller Euxenite und gleichzeitig von einem neuen Element (Euxenerde) begleitet sein.

¹⁾ H. Prof. D. H. Eberhard hatte die Liebesswürdigkeit, dieses Samariumoxyd mit solchem anderer Herkunft spektroskopisch zu vergleichen; es erwies sich als absolut identisch mit den anderen Proben.

²⁾ Diese Berichte **12**, 1722 [1879].

³⁾ Nach Angabe von H. Krüß, diese Berichte **21**, 123 [1888].

⁴⁾ Diese Berichte **33**, 3128 [1900]; **34**, 408 [1901] und Dissertation München 1901.

Hofmann und Prandtl geben Daten über drei »Euxenit«-Vorkommen. Von diesen muß das mit dem Ursprung Brevik bezeichnete ohne weiteres ausgeschieden werden, denn in Brevik ist bisher noch nie Euxenit gefunden worden und, was entscheidend ist, ein Mineral mit 21% Kieselsäuregehalt (welchen Hofmann und Prandtl für dasselbe angeben) kann selbstverständlich nicht als Euxenit angesehen werden. Von den beiden andern Vorkommen, die von diesen Autoren untersucht worden sind, stimmt das als von Lindesnäs bezeichnete mit dem von uns unter 2 aufgeführten überein; wir konnten jedoch trotz vielfacher sorgfältigster Versuche niemals Zirkonerde in ihm nachweisen, auch dann nicht, wenn wir größere Mengen (bis zu 2½ kg) verarbeiteten. Ebenso wenig vermochten wir für die Existenz der angeblichen »Euxenit«-Erde von Hofmann und Prandtl irgend welche Anhaltspunkte zu gewinnen. Wir fassen unsere diesbezüglichen Erfahrungen dahin zusammen, daß in typischen Euxeniten Zirkonerde niemals in wesentlicher Menge vorkommt¹⁾; die Frage der Existenz der Euxenerde muß so lange als eine offene bezeichnet werden, als dieselbe nicht besser analytisch und namentlich auch spektroskopisch charakterisiert ist.

Berlin, Anorgan.-chem. Laboratorium, Kgl. Techn. Hochschule.

648. Fritz Ephraim und S. Weinberg:

Doppelhalogenide des drei-, vier- und fünfwertigen Antimons.

(Eingegangen am 8. November 1909.)

Man hielt bis vor kurzer Zeit das Antimon für ausschließlich drei- und fünfwertig, denn das sog. Antimontetroxyd, Sb_2O_4 , kann bekanntlich aus verschiedenen Gründen nicht als Derivat des vierwertigen Antimons aufgefaßt werden. Eine Angabe von Setterberg²⁾, daß beim Behandeln einer Mischung von Tri- und Pentachlorantimon mit Caesiumchlorid ein durch seine schwarze Farbe ausgezeichneter Körper entstehe, welcher die Formel $4CsCl, SbCl_3, SbCl_5$ oder aber $2CsCl_2, SbCl_4$ besäße, hatte keine Beachtung gefunden, bis Wells

¹⁾ Es sei hier noch bemerkt, daß auch andere neuere Euxenit-Analysen an Material von zum Teil sehr verschiedenen Fundstätten, wie die Blomstrands (von Alvé), Christensens (von Karraakunguak), Hidden und Macintosh' (von Henderson Co.) keinen Zirkongehalt angeben, wodurch die obigen Resultate einen sehr hohen Grad von Sicherheit erhalten.

²⁾ Oefversigt k. Vetensk. Akad. Förhandlingar 1882, 6.