

LXVIII.

Zur Geschichte der Unterniob- und Diansäure.

Von

Fr. v. Kobell.

H. Rose stellte bekanntlich die Säure, welche er zu seinen ersten Versuchen über die Verbindungen des Niob angewendet hat, aus Krystallen von Bodenmais dar, von welchen diejenigen, die er selbst analysirte, ein spec. Gew. von 6,39 besaßen und schwarzes Pulver gaben. Es sind dieses die zum Theil ziemlich grossen tafelförmigen, oft zu Zwillingen verwachsenen Krystalle, welche alle Mineraliensammler kennen. Ich hatte zur Darstellung der Unterniobsäure, welche bei meinen Arbeiten diente, einen Krystall ganz von derselben Art benutzt, dessen spec. Gew. 6,35 und das Pulver ebenfalls schwarz war. Ich konnte also überzeugt sein, es mit der wahren normalen Unterniobsäure Rose's zu thun zu haben, mit derselben, welche ihn zur Trennung dieser Säure von der Tantalsäure, wofür man sie bis dahin gehalten, veranlasst hatte, und die ihm zu späteren Vergleichen gedient. Ich habe dann gezeigt, dass diese Säure nach den von mir beschriebenen Versuchen sich ganz anders verhalte, als andere von Rose ebenfalls für Unterniobsäure erklärte Säuren, z. B. die des Samarskit, Euxenit, Aeschynit etc. Der Unterschied erscheint besonders auffallend bei Behandlung des Hydrats dieser Säuren mit concentrirter Salzsäure und Zinn, wo beide im Kochen eine blaue trübe Flüssigkeit geben, auf Zusatz von Wasser aber die Unterniobsäure sich *ungelöst* ausscheidet und die Flüssigkeit *farblos* filtrirt, während die Säure des Samarskit sich mit Wasser zu einer schön blauen Flüssigkeit *vollkommen auflöst* und *mit blauer Farbe* filtrirt. Die unter solchen Umständen blau lösliche Säure habe ich als verschieden von der Unterniobsäure erklärt und *Diansäure* genannt und habe mit Beziehung auf Rose's Angaben dargethan, dass diese Diansäure weder ein Oxyd des Tantals

noch des Niobs sein könne. (S. Gelehrte Anzeigen der bayer. Acad. d. Wissensch., Sitzung vom 10. März 1860 und dies. Journ. 79, 291.)

Andere Chemiker, welche meine Versuche wiederholten, berichteten sehr ungleiche Resultate.

Hermann fand das Verhalten der genannten Säure ganz so wie ich es angegeben, H. Rose dagegen wollte keinen Unterschied anerkennen, obwohl er anführt, er habe das Verhalten der Unterniobsäure zuweilen befunden wie ich, ein andermal aber habe sich gegen die Säure des Samarskit, die ich als Diansäure bestimmt hatte, kein Unterschied gezeigt, und Damour und Deville konnten einen solchen auch nicht finden zwischen der blau löslichen Säure des Columbit aus Grönland und von Limoges und der des Bodenmaiser Niobit.

Da nun meine genau beschriebenen Versuche durchaus keine Kunstfertigkeit zur Ausführung verlangen, und da die angegebene Verschiedenheit des Verhaltens der Unterniob- und Diansäure keineswegs nur gering, sondern im Gegentheil wie Auflösung und Nichtauflösung, wie Blau und Weiss, so musste wohl ein solcher Widerspruch geübter Chemiker auffallen und konnte nur darin seinen Grund haben, dass entweder die Versuche nicht angestellt wurden, wie ich sie angestellt hatte, oder dass das gebrauchte Material nicht dasselbe war.

Letzteres stellt sich nun mit grösster Wahrscheinlichkeit heraus, denn ich habe kürzlich Krystalle von Bodenmais untersucht, welche in der That die Diansäure enthalten und zu den Dianiten gehören. Diese Krystalle haben nicht die schwärzliche Farbe der erwähnten Niobite, sondern geben ein röthlichbraunes Pulver und sind von geringerem spec Gew. 5,74. H. Rose hat mehrere dieser Art analysirt und analysiren lassen, er fand aber keinen Unterschied ihrer Säuren von denen der Krystalle mit einem spec. Gew. von 6,39 und von schwarzem Pulver und bezeichnet sie sämmtlich als Unterniobsäure. Ich kann kaum bezweifeln, dass unter den von ihm untersuchten Bodenmaiser Niobiten oder Columbiten auch Dianite waren, denn indem er das Verhalten ihrer Säuren zur Salzsäure und zum Zinn erwähnt,

sagt er: „die Erzeugung dieser blauen Lösung ist indessen von Umständen abhängig, die man nicht immer hervorbringen im Stande ist.“ Er sagt ferner bei Vergleichung der Säure des Columbit oder Niobit von Bodenmais mit der des Samarskit: „Nicht immer konnte bei beiden die blaue Lösung erhalten werden, sondern oft nur eine blaue Färbung der *Unterniobsäure* und eine filtrirte *farblose* Lösung, bisweilen auch eine schmutziggrüne Lösung.“ Er giebt also hier das Verhalten der Unterniobsäure wesentlich ganz so an wie ich, glaubt aber, der Umstand, dass ein anderes Mal eine blaue Lösung entstanden, hänge mit der Concentration der Salzsäure, mit der Art des Zinns und dem Grade der Erhitzung zusammen. Alles dieses erklärt sich dadurch, dass Rose das Material der Bodenmaiser Columbite für gleichartig nahm und ebenso dürfte es der Fall gewesen sein, dass Damour und Deville Dianite unter dem von ihnen untersuchten Material von Bodenmais hatten, während Hermann wenigstens bei dem Versuche, den er zur Prüfung meiner Angaben anstellte, dianitfreies Material untersuchte.

Da ich zu meinen Versuchen über die Unterniobsäure immer Material von demselben Krystall, dessen ich oben erwähnt, gebraucht habe und auf die Diansäure zuerst in russischen und schwedischen Vorkommnissen des Dianit von Tammela, des Samarskit, Euxenit etc. aufmerksam wurde, so konnte ich natürlich an der Unterniobsäure keinen solchen Wechsel des Verhaltens finden und weder Rose, noch Damour und Deville konnten mich bestimmen, diese Säure mit der von mir benannten Diansäure für gleichartig zu halten. Das Vorkommen eines Dianit zu Bodenmais vermuthete ich aber nicht, weil Rose die Gleichartigkeit aller Bodenmaiser Columbitsäuren auf das bestimmteste behauptete. — Der Wunsch des Herrn Marignac, ächtes Material von Bodenmais zu erhalten, um die fraglichen Untersuchungen und die bestehenden Räthsel aufzuklären, veranlasste mich zur Prüfung einiger Krystalle von daher, und bei dieser Gelegenheit fand ich den Dianit. Er kommt in gleichsam plattgedrückten Krystallen in Feldspath eingeschichtet vor. Aus dem Angeführten ersieht man wohl,

wie unsicher es ist, von Mineralienhändlern Material zu dergleichen Untersuchungen zu benutzen, man kann bald Niobit, bald Dianit oder ein Gemenge von beiden bekommen, am rätlichsten ist, das Material von einem grösseren Krystall zu nehmen. Für die Bodenmaiser Dianite scheint die rothbraune Farbe des feinen Pulvers charakteristisch, allgemein gilt das nicht, denn der Dianit von Tammela giebt ein schwarzgraues Pulver, beachtenswerther dürfte das geringere specifische Gewicht sein, welches um 5,7 und darunter, während die Niobite nahe an 6 und die Tantalite nahe an 7 schwer sind. Uebrigens ist die von mir angegebene Probe mit Salzsäure und Zinn zur Erkennung der Dianite die unzweifelhafteste.

Ich freue mich, dass ich Herrn Marignac zu seinen projectirten Arbeiten wenigstens das nöthigste Material von Bodenmais mittheilen kann und wünsche, dass damit die Niob- und Dian-Frage eine genügende Lösung finden möge.

LXIX.

Ueber die leicht schmelzbaren Cadmiumlegirungen.

Von

Carl Ritter v. Hauer.

B. Wood hat bekanntlich die interessante Entdeckung gemacht, dass durch Hinzufügen von wenig Cadmium zu den leicht schmelzbaren Metallgemischen aus Zinn, Blei und Wismuth der Schmelzpunkt der letzteren noch bedeutend herabgedrückt wird^{*)}. Die Mischungsverhältnisse, welche Wood und nach ihm Lipowitz^{**)} angegeben haben, liegen einem einfachen Aequivalentenverhältnisse der correspondirenden Metalle nahe, stimmen aber doch mit einem solchen nicht absolut genau zusammen. Ich habe

^{*)} Jahresber. für 1860, p. 684; dies. Journ. 87, 384.

^{**)} Ebendasselbst.