stalle bei dem Schmelzen der reinen Titansäure mit Phosphorsäure.

Es ergibt sich also hieraus, dass unter Umständen auch vor dem Löthrohr durch Schmelzung der Titansäure mit Phosphorsäure Rutil dargestellt werden kann. In der äusseren Flamme habe ich diese Umänderung nicht hervorbringen können, die Hitze scheint hier dazu doch nicht gross genug zu sein.

IXL.

Fortgesetzte Bemerkungen zu Marignac's Untersuchungen über Niobium und Ilmenium.

Von

H. Hermann.

Marignac sagt in dies. Journ. 101, 464:

1) Dass nach seinen Versuchen die rohe Säure des Aeschynits ein spec. Gew. von 4,265 gehabt habe und dass sie beim Kochen mit Salzsäure und Zinn eine blaue Lösung gegeben hätte.

2) Dass er bei ähnlichen Versuchen mit anderen Proben niemals eine Reaction erhalten habe, welche ich als charakteristisch für das Ilmenium angegeben hätte, nämlich eine *braune* Färbung der Flüssigkeit.

3) Dass die von mir beschriebenen Fluorsalze des Ilmeniums Gemenge wären von Fluorsalzen des Titans und Niobiums.

Hierzu habe ich folgendes zu bemerken:

Ad 1. Wenn Marignac fand, dass die rohe Säure des Aeschynits ein spec. Gew. von 4,265 hatte und dass sie beim Kochen mit Salzsäure und Zinn eine blaue Lösung gab, so kann diess nicht als eine *Widerlegung*, sondern als eine *Bestätigung* meiner Angaben betrachtet werden; denn ich hatte gefunden, dass die rohe Säure des Aeschynits ein spec. Gew.

und nicht darin besteht, dass der Anatas sich in amorphe Titansäure, sondern in Rutil umändert.

hatte, welches bei verschiedenen Proben zwischen den Zahlen 3,95 und 4,20 schwankte. Eine Säure mit dem spec. Gew. von 4,10 enthielt noch 13 p.C. niobige Säure und gab deshalb beim Erhitzen mit Salzsäure und Zinn eine blaue Lösung. Da nun das spec. Gew. der Titansäure 4,2—4,3 beträgt, so kann eine Beimengung von Titansäure das spec. Gew. einer Aeschynit-Säure von 4,265 nicht wesentlich ändern. Marignac hat also ebenso wie ich gefunden, dass das spec. Gew. der Säure des Aeschynits viel niedriger ist, als das der reinen niobigen Säure, welches nach einer neuen Bestimmung mit ganz reiner aus Fluorid abgeschiedenen Säure 4,857 betrug. Eine Aeschynit-Säure mit dem spec. Gew. von 4,265 wird noch gegen 30 p.C. niobige Säure enthalten, deren höheres spec. Gew. abgezogen werden muss und so folgt auch aus Marignac's Versuchen, dass die ilmenige Ilmensäure (II) ein spec. Gew. haben wird, welches in der Nähe der Zahl 4,0 liegen muss, also der Zahl sehr nahe kommt, die ich für ilmenige Ilmensäure, die aus Kalium-Ilmenfluorid dargestellt worden war, gefunden hatte, nämlich 3,96.

Aber warum ist Marignac bei der Untersuchung der Säure des Aeschynits auf halbem Wege stehen geblieben und wesshalb hat er nicht versucht, die von mir untersuchten Ilmenfluoride ebenfalls darzustellen? Marignac würde dabei zu richtigeren Ansichten gekommen sein.

Ad 2. Wenn Marignac beim Kochen von Säuren, die offenbar Ilmenium enthielten mit Salzsäure und Zinn, *niemals braune* Lösungen erhielt, so beweist diess, dass er dabei *schwache* Salzsäure anwandte, während diese Versuche Anwendung von starker Salzsäure erfordern. Um in dieser Hinsicht weiteren Irrthümern vorzubeugen, werde ich das Verfahren, welches ich anwende, nochmals genau angeben.

4 Gran der Säuren schmelze man mit Kalihydrat, löse in Wasser, fälle mit Salzsäure und Ammoniak, sammle das Hydrat auf einem Filter und lasse abtropfen. Das noch nasse Hydrat bringe man in einen kleinen Glaskolben, füge $\frac{1}{2}$ Unze Salzsäure von 1,19 spec. Gew. hinzu und schüttele gut durcheinander. Dabei bildet sich eine trübe Flüssigkeit, weil die Chloride nur sehr wenig von concentrirter kalter Salzsäure

gelöst werden. Jetzt setze man zu diesem Gemenge 10 Gran Zinnfolie und erwärme so lange, bis das Zinn grösstentheils gelöst ist, was sehr schnell erfolgt und kaum einige Minuten erfordert. Zuletzt giesse man in den Kolben eine Unze Wasser und filtrire.

Hierbei zeigen sich folgende Erscheinungen:

Bei Anwendung der Säuren des Ilmeniums nimmt das ungelöste Chlorid durch Einwirkung des Zinns eine *braune* Earbe an. Nach Zusatz von Wasser entsteht eine klare *dunkelbraune* Lösung, die auch braun gefärbt durchs Filter geht und beim Aussetzen an die Luft nach und nach heller wird.

Bei Anwendung von *reiner* niobiger Säure nimmt das ungelöste Chlorid durch Einwirkung des Zinns eine dunkelblaue Farbe an. Nach Zusatz von Wasser entsteht eine dunkelblaue Lösung, die auch so gefärbt durchs Filter geht. Beim Aussetzen an die Luft wird die Farbe dieser Lösung nach und nach heller. Dabei findet folgender Farbenwechsel statt: die Flüssigkeit wird aus dunkelblau hellblau und zuletzt farblos.

Hat man dagegen Gemenge von Säuren des Ilmeniums und Niobiums unter Händen, so färben sich die ungelösten Chloride unter Einwirkung des Zinns blau und nach Zusatz von Wasser erhält man eine blaue Lösung, die aber sich an der Luft rasch verändert und durch grün in braun übergeht.

Auf diese Weise lässt sich leicht erkennen, ob man reine Säuren des Niobiums und Ilmeniums oder Gemenge dieser Säuren vor sich hat. Ich habe bei diesen Versuchen gefunden, dass die Mineralien, aus denen man reine niobige Säure darstellen kann, in der Natur nur selten vorkommen und das bisher kein Chemiker *reine* Niobsäure unter Händen hatte. Eine solche Säure ist ausser ihrem charakteristischen Verhalten gegen Salzsäure und Zinn auch noch dadurch ausgezeichnet, dass sie vor dem Löthrohre mit Phosphorsalz in der innern Flamme geschmolzen ein rein blaues Glas giebt, während Säuren, welchen Ilmenium beigemengt ist, braune Gläser geben.

Ad 3. Marignac ist der Ansicht, dass meine Ilmen-

fluoride nichts weiter wären als Gemenge von Titan- und Niobfluorid!

Diess würde voraussetzen, dass ich nicht im Stande wäre in einem solchen Gemenge Titansäure nachzuweisen. Ich halte es desshalb für überflüssig, diesen Satz zu discutiren.

Dagegen macht Marignac einige andere Bemerkungen von praktischer Bedeutung, gegen die ich mich zu vertheidigen habe. Er sagt nämlich:

a) dass meine Bestimmung des Wasser-Gehalts der Ilmenfluoride ungenau sei, weil sie beim Erhitzen ausser Wasser auch Flusssäure verlören;

b) dass meine Analysen der Ilmenfluoride schlecht mit meinen Formeln übereinstimmen.

Ad a. Es ist mir sehr wohl bekannt, dass die von mir untersuchten Fluoride beim Erhitzen ausser Wasser auch noch eine geringe Menge Flusssäure verlieren. Aber diese Menge ist sehr gering und beträgt in den meisten Fällen weniger als $\frac{1}{2}$ p.C., selten und nur bei zu raschem Erhitzen 1 p.C. Wenn es sich darum handelt, höchst genaue Bestimmungen auszuführen, so darf dieser Umstand nicht unberücksichtigt bleiben und dann muss man die Fluoride zur Bestimmung des Wassergehalts mit Bleioxyd oder Magnesia erhitzen, wobei blos Wasser entweicht und das Fluor gebunden bleibt.

Bei meinen Versuchen handelte es sich aber nicht darum, das Atomgewicht des Ilmeniums zu bestimmen, da mir dasselbe bereits bekannt war. Ich hatte nur die Proportionen zwischen Fluorkalium und Fluorilmenium auszumitteln und dabei kam es auf eine Differenz von $\frac{1}{2}$ p.C. im Wasser- und Fluorgehalte nicht an. Zudem hatte ich mein Material zu schonen, da es nicht leicht ist, sich grössere Mengen von Aeschynit zu verschaffen. Ich hielt es daher für ganz überflüssig, wegen einer geringen Differenz zwischen Versuch und Rechnung doppelte Mengen von Ilmenfluorid zu opfern.

Ad b. Dass meine Analysen der Ilmenfluoride schlecht mit den von mir aufgestellten Formeln übereinstimmen, kann ich, ausser der erwähnten Differenz, nur in Betreff des Salzes No. 1 zugeben, für welches ich die Formel

aufstellte. Diese Formel ist nicht richtig und muss

geschrieben werden. Nach letzterer Formel berechnet, bestand das Salz aus:

		Ber.	Gef.
1Il	654,7	33,45	33,17
1K	488,8	24,97	24,76
3Fl	701,4	35,83	34,93
1H	112,5	5,75	7,14
	1957,4	100,00	100,00

Hier zeigt sich die Differenz im Fluor- und Wassergehalt durch Entweichen von Flusssäure beim Erhitzen sehr deutlich. Dabei entwich 0,90 p.C. Fluor, welches der gefundenen Fluormenge hinzugerechnet und vom Wassergehalt abgezogen werden muss und dann erhält man 35,83 p.C. Fluor und 6,24 p.C. Wasser.

Ein ganz gleiches Ilmenfluorid habe ich kürzlich auch aus der Säure des Samarskits dargestellt.

100 Theile dieses Fluorids gaben:

Ilmensäure 44,00 mit 33,71 Ilmenium;

Schwefelsaures Kali 53,81 mit 24,16 Kalium;

Verlust durch Erhitzen 6,48.

Das Kalium-Ilmenfluorid aus Samarskit bestand demnach aus:

Ilmenium . . .	33,71
Kalium . . .	24,16
Fluor . . .	35,65
Wasser . . .	6,48
	<hr/> 100,00

Bei diesem Salze betrug der Verlust von Flusssäure durch Erhitzen nur 0,18 p.C.

Die aus diesem Salze abgeschiedene ilmenige Ilmensäure (Il) hatte ein spec. Gew. von 3,95. Sie gab beim Erhitzen mit Salzsäure und Zinn keine Spur einer blauen Färbung, sondern eine rein braune Lösung. Mit Phosphorsalz bildete sie ein braunes Glas.

Alle meine anderen Analysen der Kalium-Ilmenfluoride stimmen so genau mit den aufgestellten Formeln überein, als man diess *billiger Weise* verlangen kann.

Diese Formeln sind übrigens einer verschiedenen Deutung fähig, da man sie auch wie folgt schreiben kann.

Diese Formeln geben:

No. 2.

		Ber.	Gef.
4Il	2618,8	32,47	31,72
4K	1955,2	24,24	23,96
13Fl	3039,4	37,71	37,82
4H	450,0	5,58	6,51
	8063,4	100,00	100,00

No. 3.

		Ber.	Gef.
4Il	2618,8	29,43	29,55
5K	2444,0	27,46	26,97
14Fl	3273,2	36,79	36,73
5H	562,5	6,32	6,75
	8898,5	100,00	100,00

No. 4.

		Ber.	Gef.
2Il	1309,4	24,37	24,96
3K	1466,4	27,29	28,34
9Fl	2104,2	39,18	38,55
2HFl	492,6	9,16	8,15
	5372,6	100,00	100,00

Da also das Salz No. 1 nicht Il_2Fl_3 sondern IlFl_2 enthält, so wird auch seine Beziehung zum Titanfluorid sehr einfach. Die Formeln beider Verbindungen sind dann ganz gleich, nämlich:

Diese Gleichheit der Zusammensetzung erklärt auch ganz einfach die Gleichheit der Form beider Verbindungen und die Möglichkeit ihres Zusammenkrystallisirens. Das von mir beobachtete Doppelsalz beider Verbindungen erhält nun die Formel: $2(\text{KFl} + \text{TiFl}_2 + \text{H}) + (\text{KFl} + \text{IlFl}_2 + \text{H})$.

Auch die Zusammensetzung des Aeschnynits wird jetzt

einfacher, da man die Mischung dieses Minerals durch die Formel:

ausdrücken kann. Die Zusammensetzung des Aeschnits ist dann:

		Sauerstoff	Gef.	Angenommen
Ilmensäure (Il)	7,80	2,45	3,1	3
Ilmenige Ilmensäure (Il) .	21,20	4,96	11,69	14,81
Niobige Niobsäure (Nb) . .	3,30	0,76		
Titansäure (Ti)	15,05	5,97		
Thorerde	22,91	2,77	7,89	10
(Ce, La, Di)	15,96	2,32		
Yttererde	5,30	1,05		
Eisenoxydul	6,00	1,33		
Kalk	1,50	0,42		
Glühverlust	1,70			
	100,72			

P. S. Der Streit über die Existenz des Ilmeniums klärt sich nach meinen neuesten Versuchen ganz einfach dadurch auf, dass die von Marignac untersuchte Säure grösstentheils aus ilmeniger Säure bestand, wie aus ihrem geringen spec. Gew. hervorgeht, während *reine* niobige Säure ein ganz anderes zusammengesetztes Kalium-Niobfluorid erzeugt, als Marignac angiebt.

LX.

Ueber Rewdanskite, ein neues Nickelerz, so wie über Darstellung von Nickel aus diesem Minerale.

Von

R. Hermann.

Vor einigen Jahren wurde auf dem Gebiete der Hütte von Rewdansk am Ural ein grosses Lager eines nickelhaltigen Minerals entdeckt, dessen mineralogischer Charakter bisher aber noch nicht bestimmt worden ist. Auch hat man bereits versucht, aus diesem Minerale metallisches Nickel darzustellen, das aber sehr unrein war und sich zur Argentan-Bereitigung untauglich zeigte.