bei der Vergleichung mit anderen Körpern, deren Aequivalent eine Condensation auf 4 Volume im Gaszustand anzeigt, die Differenzen in den Formeln den Siedepunctsdifferenzen richtig entsprechen. Darüber indess, in welcher Weise die Condensation im Gaszustande bei der Untersuchung der Siedepuncte zu berücksichtigen sei, sind neue Untersuchungen nothwendig, da durch die jetzt vorliegenden Beobachtungen entgegengesetzte Ansichten gleich unterstützt werden *).

II.

Ueber die Zusammensetzung der Tantalite und über ein im Tantalite von Baiern enthaltenes neues Metall.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. der Berl. Academie.)

Der Verf. gab in der Sitzung vom 31. October zuerst eine geschichtliche Uebersicht von dem, was die Chemiker, die sich mit der Untersuchung der Tantsäure und der Tantalite beschäftigten, beobachtet haben. Er führte darauf die bekannt gemachten Analysen der Tantalite von Fahlun, Kimito und Tamela in Finnland, Bodenmais in Baiern und von Nordamerika an und ging darauf zu den Untersuchungen der Tantalite über, die in dem Laboratorium des Verfassers theils von ihm selbst, theils von jüngeren Chemikern seit einer Reihe von Jahren ausgeführt worden sind.

Die meisten Analysen wurden mit dem Tantalite von Bodenmais in Baiern angestellt, von welchem der Verf. eine bedeutende Menge, mehr als ein halbes Pfund, vom Hrn. Dr. Wittstein in München zu einem sehr wohlfeilen Preise erhalten hatte. Es ergab sich, dass die Krystalle des baierischen Tantalits ungleich zusammengesetzt sind, sich aber bedeutend durch ein verschiedenes specifisches Gewicht unterscheiden. Die schwerste Varietät hatte das spec. Gewicht 6,390, die leichteste 5,701.

*) Vgl. a. e. a. O. S. 239 u. f.

Es wurden ferner zwei Arten des nordamerikanischen Tantalits untersucht; die eine, ohne bestimmten näheren Fundort, von einem spec. Gewichte von 5,708; die andere von Middletown in Connecticut, deren spec. Gewicht bei verschiedenen Wägungen von verschiedenen Bruchstücken zwischen 5,469 bis 5,495 gefunden wurde.

Die Tantalite aus Finnland haben von allen das höchste spec. Gewicht; sie unterscheiden sich auch hinsichtlich ihrer Krystallgestalt von denen aus Baiern und Nordamerika. Das specifische Gewicht von zwei untersuchten Stücken vom Tantalite von Tamela war 7,197 und 7,1877. Letzterer war ein Krystall und es zeigte sich bei der Analyse, dass in ihm ein nicht unbeträchtlicher Theil der Tantsäure durch Zinnoxid vertreten sei. Dasselbe hatte schon vor längerer Zeit Berzelius bei der Untersuchung des Tantalits von Fahlun in Schweden gefunden.

Als der Verf. die Tantsäure aus dem bayerischen Tantalite näher untersuchte, fand er, dass sie, aus verschiedenen Krystallen bereitet, ein verschiedenes spec. Gewicht zeigte, und er bemerkte, dass, je höher das spec. Gewicht der angewandten Tantalite war, desto grösser sich auch das der daraus dargestellten Säure zeigte. Er legte früher auf diese Versuche ein gewisses Gewicht. Als er indessen später eine Reihe von Untersuchungen über das spec. Gewicht der Titansäure anstellte und fand, dass dasselbe verschieden sei, je nach den Temperaturen, welchen sie ausgesetzt gewesen war, hat er diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt.

Er wurde indessen dadurch veranlasst, in der Tantsäure des Tantalits von Bodenmais mehr als eine Säure zu vermuthen, durch deren verschiedene relative Mengen die Verschiedenheiten im spec. Gewicht des Tantalits und der daraus dargestellten Säuren sich erklären liessen.

Indem er die verschiedenen Säuren in der Säure des bayerischen Tantalits von einander zu trennen suchte, stiess er auf unerwartete Schwierigkeiten, und er konnte damit erst auf's Reine kommen, nachdem er sie mit der Tantsäure aus dem finnländischen Tantalite verglichen hatte.

Es wäre dem Verf. indessen nicht möglich gewesen, eine solche Vergleichung anstellen zu können, wenn er nicht von Berzelius einige Stücke des Tantalits von Tamela in Finnland erhalten hätte. Aber die Menge der daraus erhaltenen Tantal-

säure reichte nicht aus, um den Versuchen einige Ausdehnung zu geben, welche sie erst erlangen konnten, nachdem Hr. Baron v. Meyendorf die sämtlichen Stufen vom finnländischen Tantalite aus seiner Sammlung dem Verfasser mitgetheilt hatte. Nur durch diese grosse Liberalität wurde derselbe in den Stand gesetzt, eine ausführliche Arbeit über diesen Gegenstand anstellen zu können, deren wichtigste Resultate hier nur kurz mitgetheilt werden sollen.

Die Tantalsäure aus dem finnländischen Tantalite besteht wesentlich, wie der Verf. glaubt, nur aus einer Substanz; sie ist unstreitig wohl die, mit welcher Berzelius die meisten seiner Untersuchungen angestellt hat und die er in seinen Abhandlungen über die Tantalsäure und in den früheren Auflagen seines Lehrbuches beschreibt. Nur in der letzten Auflage desselben giebt er nach den von Wöhler erhaltenen Resultaten, der eine Tantalsäure aus dem Pyrochlor und aus dem baierischen Tantalite zu seinen Versuchen anwandte, der Tantalsäure einige Eigenschaften, welche der aus dem finnischen Tantalite bereiteten nicht zukommen.

Es versteht sich von selbst, dass für die Säure aus dem finnischen Tantalite der Name Tantalsäure beibehalten werden muss.

Die Säure aus dem baierischen Tantalite, mit dessen Untersuchung sich Berzelius nie beschäftigt hat, besteht aus zwei Säuren, von denen die eine sehr viele Aehnlichkeit mit der Tantalsäure aus dem finnischen Tantalite hat, und von welcher der Verf. in einer späteren Abhandlung umständlich sprechen wird. Auch die andere Säure hat Aehnlichkeit mit der Tantalsäure, unterscheidet sich jedoch in mancher Hinsicht wesentlich von derselben. Sie ist das Oxyd eines Metalles, das sich von den bisher bekannten unterscheidet. Der Verfasser nennt dasselbe *Niobium*, und sein Oxyd *Niobsäure*, von Niobe, der Tochter des Tantalus, um durch den Namen die Aehnlichkeit mit dem nach letzterem benannten Metalle anzudeuten.

Die Tantal- und die Niobsäure sind zwei metallische Säuren, welche hinsichtlich ihrer Eigenschaften Aehnlichkeit mit der Titansäure und dem Zinnoxyde haben, und denen allen man wohl dieselbe atomistische Zusammensetzung zuschreiben könnte. Beide sind als Hydrate und im geglühten Zustande weiss, beide zeigen eine starke Feuererscheinung, wenn sie aus dem ungeglühten

Zustande in den geglühten übergehen. Die geglühte Tantalsäure wird erhitzt nur höchst unbedeutend gelblich, die Niobsäure stark gelb; beim vollständigen Erkalten werden beide aber so weiss, wie vor dem Glühen. Die Tantalsäure bildet nach dem Glühen ein weisses Pulver ohne Glanz, die Niobsäure hingegen besteht nach dem Glühen aus Stückchen von starkem Glanze, von einem ähnlichen, wie ihn die durch Ammoniak gefällte und nachher geglühte Titansäure zeigt, nur mit dem Unterschiede, dass die Farbe von letzterer bräunlich ist, während die Niobsäure vollkommen weiss erscheint.

Die Tantal- und die Niobsäure verbinden sich leicht mit den Alkalien und treiben beim Schmelzen die Kohlensäure aus denselben. Die Niobsäure bildet aber eine schmelzbarere Verbindung als die Tantalsäure.

Die Verbindungen der beiden Säuren mit Kali und Natron sind in Wasser auflöslich; beide Säuren sind auch in einem Ueberschuss einer Auflösung von Kalihydrat und von kohlensaurem Kali auflöslich, sehr schwer auflöslich aber in einem Ueberschuss von Natronhydrat und von kohlensaurem Natron. Aber das niobsaure Natron ist in überschüssigem Natron weit schwerlöslicher als das tantalsaure Natron und fast unlöslich darin. Ist die Tantalsäure mit kohlensaurem Natron geschmolzen worden, so löst sich auch im blossen Wasser das tantalsaure Natron lange nicht vollständig auf, sondern der grösste Theil bleibt darin unauflöst und bildet mit dem Wasser eine Milch. Diess findet beim Zusammenschmelzen der Niobsäure mit kohlensaurem Natron nicht statt. Das niobsaure Natron kann in deutlichen kleinen Krystallen und als krystallinisches Pulver erhalten werden und ist vollständig auflöslich in Wasser.

Aus der Auflösung der tantalsäuren Alkalien fällt verdünnte Schwefelsäure in der Kälte die Tantalsäure lange nicht vollständig, wohl aber durch's Kochen, während die Niobsäure unter gleichen Umständen schon in der Kälte vollständig niedergeschlagen wird. — Chlorwasserstoffsäure bringt in den Auflösungen des tantalsäuren Natrons nur eine Opalisierung hervor, und durch ein grosses Uebermaass der Säure kann man eine beinahe vollständige Auflösung bewirken; beim Kochen fällt die Tantalsäure, aber nicht vollständig. In der Auflösung der Tantalsäure im Uebermaass von Chlorwasserstoffsäure bringt Schwefelsäure eine

Fällung hervor. Die Auflösung von niobsaurem Natron wird durch Chlorwasserstoffsäure stark getrübt, aber nicht die ganze Menge der Niobsäure in der Kälte gefällt, wohl aber durch's Kochen; ist aber die Chlorwasserstoffsäure im grossen Uebermaass hinzugefügt worden, so fällt durch's Kochen nicht mehr die ganze Menge der Niobsäure nieder.

Oxalsäure bringt weder in den Auflösungen der tantalsäuren noch der niobsäuren Alkalien eine Fällung hervor, und entsteht eine Trübung bei Gegenwart von zu viel Alkali, so verschwindet sie durch ein Uebermaass von Oxalsäure. Essigsäure hingegen bewirkt Fällungen in jenen Auflösungen. Eben so werden die Auflösungen der alkalischen Salze durch Chlorammonium gefällt.

Wird die Auflösung des tantalsäuren Natrons mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure sauer gemacht, so bewirkt Galläpfeltinctur darin einen lichtgelben Niederschlag. Es entsteht dieselbe Fällung durch Galläpfeltinctur, wenn die Tantal säure durch ein Uebermaass von Chlorwasserstoffsäure fast ganz aufgelöst worden war, oder wenn durch Schwefelsäure ein dicker weisser Niederschlag von Tantal säure sich gefällt hat; letzterer nimmt durch Hinzufügung von Galläpfeltinctur dieselbe lichtgelbe Farbe an. — In den Auflösungen des niobsäuren Natrons entsteht unter ähnlichen Umständen ein dunkel orangerother Niederschlag, von einer ähnlichen, doch nicht gleichen Farbe, wie er durch Galläpfeltinctur in Auflösungen der Titansäure hervorgebracht wird.

Freie Alkalien lösen beide Fällungen auf; sie entstehen auch selbst nicht in den Auflösungen der neutralen alkalischen Salze, sondern erst nach einem Zusatz von Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure.

Die Galläpfeltinctur scheint eins der besten Reagentien zu sein, um kleine Mengen von Tantal- und Niobsäure in sauren Flüssigkeiten aufzufinden. Es ist indessen hierbei zu bemerken, dass, wenn in der Auflösung Oxalsäure, oder mehrere organische Säuren, die nicht flüchtig sind, zugegen sind, Galläpfeltinctur keine Fällungen giebt.

Hat man durch Schwefelsäure in der Auflösung von tantalsäurem Natron einen Niederschlag erhalten, so wird derselbe durch Kaliumeisencyanür gelb; in niobsäuren Alkalien wird derselbe unter gleichen Umständen stark roth. Kaliumeisencyanid

giebt bei derselben Behandlung mit Tantalsäure eine weisse, mit Niobsäure eine stark gelbe Fällung.

Wird zu der Auflösung des tantalsäuren Natrons eine Säure gesetzt und dann eine Zinkstange hineingestellt, so erfolgt dadurch keine Veränderung. — Die Auflösung des niobsäuren Natrons wird aber unter ähnlichen Umständen bald schön blau, und um so schneller, je mehr freie Säure vorhanden war. Nach längerer Zeit wird die blaue Farbe schmutziger, endlich braun, und es setzt sich ein schwerer brauner Niederschlag ab. Da Wöhler eine ähnliche Erscheinung bei der Tantalsäure aus dem Pyrochlor, und G. Rose bei der des Uranotantals beobachtet haben, so könnte aus diesen Versuchen die Gegenwart der Niobsäure in beiden genannten Mineralien folgen.

Die Tantalsäure giebt vor dem Löthrohr mit Phosphorsalz ein farbloses Glas, auch in der innern Flamme; die Niobsäure hingegen ein zwar farbloses Glas in der äusseren Flamme, aber in der innern ein schön blaues.

Das Tantalchlorid, durch Behandlung der Tantalsäure mit Kohle und Chlorgas erhalten, ist gelb, leicht schmelzbar und leicht flüchtig. Das Niobchlorid ist vollkommen weiss, unschmelzbar und sehr schwer flüchtig.

Wird über Tantalchlorid trocknes Ammoniakgas geleitet, so wird dasselbe davon absorbirt, aber nicht besonders lebhaft, weil sich bei der ersten Einwirkung des Gases eine feste Rinde der erzeugten Verbindung bildet, die das darunter befindliche feste Chlorid gegen die Einwirkung des Ammoniaks schützt. Wird die entstandene Verbindung erhitzt, so wird in ihr, unter Erzeugung von Chlorammonium, Tantal reducirt. Diese Reduction geschieht indessen vollständig erst bei bedeutend hoher Temperatur. Man erhält dann zusammenhängende schwarze Rinden von Tantalmetall, die man gut vom anhängenden Chlorammonium abwaschen kann. An der Luft erhitzt, verbrennt das Metall unter starker Feuererscheinung zu weisser Tantalsäure. Von Salpetersäure und selbst von Königswasser wird es fast gar nicht angegriffen, selbst nicht beim Kochen, wie diess auch schon Berzelius bemerkt hat, wohl aber schon in der Kälte merkwürdig schnell von einer Mischung von Salpeter- und Fluorwasserstoffsäure, wie diess auch schon Berzelius hervorgehoben hat.

Niobchlorid wird durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgase gelb und erhitzt sich sehr dadurch, unstreitig wohl, weil es wegen seiner Unschmelzbarkeit dem Gase eine weit grössere Oberfläche darbietet als das Tantalchlorid. Die erzeugte Ammoniakverbindung erhitzt, wird sogleich, unter Bildung von Chlorammonium, schwarz durch reducirtes Niob; die Reduction geht schon bei einer niedrigeren Temperatur vor sich als die des Tantals. Das Niobmetall ist pulverförmig und schwarz, es wird eben so wenig wie das Tantal von Salpetersäure und Königswasser angegriffen, wohl aber leicht und schon in der Kälte von einer Mischung von Salpeter- und von Fluorwasserstoffsäure.

Nimmt man für die Tantsäure und für die Niobsäure eine gleiche atomistische Zusammensetzung an, so ist das Atomgewicht des Niobs grösser als das des Tantals.

III.

Einige Notizen über das Jodkalium.

Von

C. F. Schönbein.

Es ist eine den Chemikern wohlbekannte Thatsache, dass stark verdünnte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur das Jodkalium nicht zersetzt, d. h. kein Jod aus diesem Salze abscheidet, dass folglich Jodkaliumkleister durch verdünnte Schwefelsäure nicht gebläut wird. Wie Millon's und meine eigenen Versuche gezeigt haben, wirkt selbst Salpetersäure, wenn vollkommen von salpetriger Säure frei und hinreichend mit Wasser verdünnt, nicht zersetzend auf das erwähnte Haloïdsalz ein. Enthält aber letzteres auch nur Spuren von jodsaurem Kali, so wird dessen wässrige Lösung den Stärkekleister bläuen, wenn man derselben etwas verdünnte Schwefelsäure, Phosphorsäure, oder irgend andere etwas kräftige unorganische oder organische Säure zufügt. Versteht sich, dass die schweflige Säure eine Ausnahme macht.

Um daher in dem Jodkalium den allerkleinsten Gehalt an jodsaurem Kali zu entdecken, löst man das zu prüfende Salz in Was-