Ferrocyankalium - Eisen - Baryum	$C_2 N_2, F\frac{2}{3} K\frac{1}{3} Fe,$
lösliches Berlinerblau	$C_2 N_2, F\frac{2}{3} K\frac{1}{3} f,$
gewöhnliches Berlinerblau	$C_2 N_2, F\frac{2}{3} f\frac{1}{3} + 2 Ag,$
Ferridcyanwasserstoffsäure	$C_2 N_2, f H,$
Ferridcyankalium	$C_2 N_2, f K,$
Turnbull's Blau	$C_2 N_2, f F,$
Silber-Knallsäure (<i>Acide argentofulm.</i>)	$C_2 N X, Ag H,$
knallsaures Kali (<i>Ac. fulminate de pot.</i>)	$C_2 N X, Ag K,$
knallsaures Silberoxyd (<i>Ac. fulm. d'arg.</i>)	$C_2 N X, Ag Ag.$

Das cyansaure, knallsaure und cyanursaure Silberoxyd werden durch folgende Formeln ausgedrückt:

Derartige Formeln gestatten uns aber nicht einzusehen, warum das mittlere Glied mit Heftigkeit explodirt, während den beiden andern diese Eigenschaft abgeht.

Es ist bekannt, dass die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf organische Substanzen und welche, wie das Pyroxylin, die pikrinsauren und nitrobenzoësauren Salze, durch den Schlag oder durch Erwärmen detoniren, X_2 oder $N_2 O_4$ enthalten. Da die knallsauren Salze durch Salpetersäure und Alkohol entstehen, so kann man mit Gerhardt annehmen, dass sich der Sauerstoff darin als $N_2 O_4$ befindet. Ferner sehen wir, dass die knallsauren Salze, die zu demselben Typus wie die Paracyanüre gehören, einen Theil der Base in einem Zustande enthalten, in welchem sie durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachgewiesen werden kann.

XV.

Bemerkungen zu H. Rose's Urtheil über das Ilmenium.

Von

B. Hermann.

In Poggendorff's Annalen, 1847, Nro. 5, findet sich ein Aufsatz von H. Rose über die Zusammensetzung des Uranotantal's, in welchem der geehrte Hr. Verfasser auch das Ilmenium

berührt und dabei die Ansicht ausspricht, dass dasselbe kein eigenthümliches Metall, sondern ein Gemenge von Niobium und Wolfram sei.

Da ich bei der in diesem Journale, 1847, Nro. 8, enthaltenen zweiten Fortsetzung meiner Untersuchungen über das Ilmenium noch nicht mit der eben erwähnten Ansicht Rose's bekannt sein konnte, so sehe ich mich genöthigt, dieselbe noch nachträglich zu beleuchten.

Es ist sehr wahr, dass Niobium und Ilmenium, so wie ihre Verbindungen, grosse Aehnlichkeit mit einander haben.

Das spec. Gewicht der Säuren beider Metalle ist nahe gleich, nämlich: 3,95 und 4,1—4,3.

Beide metallische Säuren werden beim Glühen vorübergehend gelb.

Beim Glühen in Wasserstoffgas nehmen sie eine graue Farbe an.

Die Hydrate beider Säuren bilden Stücke mit glänzendem Bruche. Dieselben nehmen in Berührung mit Zink und Säuren eine blaugraue Farbe an.

Salzsäure schlägt beide Säuren aus ihren alkalischen Lösungen fast vollständig nieder.

Beide Säuren treiben beim Glühen mit kohlensaurem Natron nahe gleiche Mengen Kohlensäure aus; Ilmensäure 28,0 p. C., Niobsäure 29,4 p. C.

Dieser merkwürdige Umstand erklärt sich dadurch, dass Niobsäure 2 Atome Kohlensäure austreibt, also ein basisches Natronsalz bildet, während Ilmensäure nur 1 Atom Kohlensäure austreibt.

Die Natronsalze beider Säuren sind sich äusserlich täuschend ähnlich. Sogar ihr Wassergehalt differirt nur wenig und beträgt, da das niobsaure Natron 7 Atome, das ilmensaure Natron dagegen nur 5 Atome Wasser enthält, bei ersterem 29,6 p. C., bei letzterem 28,9 p. C.

So weit stimmen die Eigenschaften beider Säuren und ihrer Verbindungen überein; werfen wir jetzt einen Blick auf ihre Verschiedenheiten.

1) Schon das Löthrohrverhalten beider Säuren ist auffallend verschieden. Niobsäure giebt nämlich mit Phosphorsalz in der inneren Flamme ein blaues Glas. Ilmensäure dagegen giebt so-

wohl mit Borax als mit Phosphorsalz in der inneren Flamme farblose Gläser. — Ich habe zwar oft Säuren aus uranotantal-ähnlichen Mineralien und aus Pyrochlor unter den Händen gehabt, die das Phosphorsalz blau oder braun färbten, diese Säuren waren aber natürlich keine reine Ilmensäure. Sie waren Gemenge aus Ilmensäure und Niobsäure, vielleicht auch mit Pelopsäure. Durch Umschmelzen derselben mit saurem schwefelsaurem Ammoniak und Behandeln des Hydrats mit concentrirter Schwefelsäure, wie ich diess schon früher angegeben habe, konnten sie aber stets leicht dahin gebracht werden, dass sie das Phosphorsalz nicht mehr blau färbten. Schwieriger war es, durch diese Behandlung der Ilmensäure eine Substanz zu entziehen, die dem Phosphorsalze einen schwachen Stich in's Bräunliche gab und welche Substanz vielleicht Pelopsäure ist. Diese bräunliche Färbung war aber stets so unbedeutend, dass sie erst bemerkbar wurde, wenn man die Perle gegen eine weisse Unterlage hielt. Wenn man dagegen das Phosphorsalz mit Ilmensäure übersättigt und zwar auf die Weise, dass ein Theil der Säure ungelöst bleibt, so nimmt dieser ungelöste Theil in der innern Flamme eine graublaue Färbung an, eben so wie die Säure beim Glühen in Wasserstoffgas. Das diese ungelöste Säure umgebende klare Glas zeigt sich aber farblos.

Die Säure, welche Rose aus Uranotantal abschied, färbte das Phosphorsalz blau; sie enthielt also offenbar Niobsäure. Hieraus kann aber nicht gefolgert werden, dass auch reine Ilmensäure das Phosphorsalz färben müsse. Im Gegentheil ist dieses verschiedene Verhalten der einfachste und am leichtesten wahrnehmbare Beweis der Verschiedenheit beider Substanzen und der Unhaltbarkeit von Rose's Behauptung, dass die Ilmensäure ein Gemenge von Wolframsäure und Niobsäure sei. Denn wie wäre es möglich, frage ich, dass ein solches Gemenge das Phosphorsalz nicht färbe, da doch jeder der einzelnen Gemengtheile das Phosphorsalz stark färben müsste?

2) Wenn man Chlorniobium in Salzsäure löst, die Lösung mit Wasser verdünnt und sie hierauf mit Zinkblech in Berührung bringt, so färbt sich die Flüssigkeit sogleich schön blau. Erst nach längerer Einwirkung des Zinkes wird die Färbung zuerst schmutzig blau, dann braun. Zuletzt fallen braune Flocken aus der Lösung. Wenn man dagegen Chlorniobium auf dieselbe Weise

behandelt, so entsteht keine blaue Färbung der Lösung. Die Flüssigkeit wird sogleich braun, anfänglich lichtbraun, später dunkelbraun. Zuletzt fallen braune Flocken aus der Lösung. Auch diese Reaction beweist nicht allein die Verschiedenheit von Niobium und Ilmenium, sondern auch die Abwesenheit von Wolfram in der von mir untersuchten Ilmensäure.

3) Niobsäure-Hydrat, dargestellt durch Fällen von niobsaurem Natron mit Salzsäure, löst sich leicht und vollständig in concentrirter warmer Schwefelsäure auf. Diese Lösung kann bis zu einem gewissen Grade mit Wasser verdünnt werden, ohne dass sich schwefelsaure Niobsäure abscheidet.

Ilmensäure-Hydrat löst sich nicht in concentrirter warmer Schwefelsäure auf. Beim Verdünnen der sauren Masse mit Wasser bleibt die schwefelsaure Ilmensäure als durchscheinender Klumpen ungelöst.

4) Saures schwefelsaures Niobsäure-Natron löst sich in *wenig* Wasser zu einer klaren Flüssigkeit, die filtrirt werden kann. Zusatz von mehr Wasser scheidet schwefelsaure Niobsäure ab.

Saures schwefelsaures Ilmensäure-Natron wird schon durch wenig Wasser zerlegt, unter vollständiger Abscheidung der schwefelsauren Ilmensäure.

5) Schwefelsaure kalihaltige Niobsäure, dargestellt durch Schmelzen von Niobsäure mit saurem schwefelsaurem Kali und Auswaschen, löst sich im feuchten Zustande leicht und vollständig in warmer concentrirter Salzsäure auf. Diese Lösung kann mit Wasser verdünnt werden, ohne dass sich die Säure abscheidet. Zusatz von schwefelsaurem Kali scheidet schwefelsaure Niobsäure ab.

Schwefelsaure kalihaltige Ilmensäure ist auch im feuchten Zustande ganz unlöslich in concentrirter warmer Salzsäure.

Dagegen löst sich schwefelsaure Ilmensäure, dargestellt durch Schmelzen von Ilmensäure mit saurem schwefelsaurem Ammoniak und Auswaschen mit *wenig* Wasser leicht und vollständig in concentrirter warmer Salzsäure auf. War die schwefelsaure Ilmensäure zu lange gewaschen und dadurch ein zu grosser Theil in Hydrat umgewandelt worden, so verliert sie dadurch ihre Löslichkeit in Salzsäure, indem das Ilmensäure-Hydrat unlöslich ist in dieser Säure.

6) Verschieden sind die Färbungen der Niederschläge, welche Galläpfeltinctur und Kaliumeisencyanür in Lösungen von ilmensaurem und niobsaurem Natron hervorbringen. Die Niederschläge der Ilmensäure haben nämlich Nüancen, in denen die braune Farbe vorwaltet. Die Niederschläge der Niobsäure sind orange und roth. Rose erklärt freilich diese Verschiedenheit durch einen Wolframgehalt der von mir untersuchten Säure. Dem kann ich aber nicht beistimmen. Die von mir untersuchte Ilmensäure konnte keine Wolframsäure enthalten aus folgenden Gründen:

- a) Weil sie mit Phosphorsalz farblose Gläser gab;
- b) weil die Lösung ihres Chlorids durch Zink nicht blau gefärbt wurde;
- c) weil sie ein Chlorid gab, welches eine licht schwefelgelbe Farbe hatte und aus dem durch Erhitzen kein rothles Wolframchlorid abgetrieben werden konnte;
- d) weil beim Digeriren ihres Hydrats mit Schwefel-Ammonium keine Spur eines Schwefelmetalls ausgezogen wurde. Auch Aetzammoniak zog aus dem Hydrate keine Spur Wolframsäure aus.

Demnach betrachte ich die verschiedene Färbung obiger Niederschläge ebenfalls als einen Beweis der Verschiedenheit von Niobium und Ilmenium.

7) Verschieden und zwar sehr bedeutend verschieden sind endlich die Atomgewichte beider Metalle, mithin auch die quantitative Zusammensetzung aller ihrer Verbindungen. Das Atomgewicht des Ilmeniums beträgt nämlich 786,59.

Niobium aus Aeschynit, dessen absolute Reinheit jedoch vielleicht noch etwas zweifelhaft ist, da es möglicherweise Pelopium enthalten konnte, hatte ein Atomgewicht von 1251,53.

Nach Rose hat das Niobium ein noch etwas höheres Atomgewicht als Tantal; es wäre also noch etwas höher als 1331,15.

Wenn also das Ilmenium, wie Rose glaubt, wolframhaltiges Niobium wäre, so müsste sein Atomgewicht statt 786,59 über 1251,53 betragen. Es ist diess eine Differenz, die wohl auch für den Ungläubigsten etwas zu stark sein dürfte.

Chlorilmenium enthielt 53,0 p. C. Chlor; Chlorniobium nur 41,67 p. C. Ilmensaures Natron enthielt 28,39 p. C. Natron; niobsaures Natron dagegen nur 21,04 p. C.

Ich glaube, dass diese Zahlen die Verschiedenheit von Ilmenium und Niobium schon hinreichend darthun, und gehe deshalb zu einem anderen Gegenstande von Rose's Abhandlung über, nämlich zu der Zusammensetzung des Uranotantals.

Rose erhielt eine Partie dieses Minerals, die sich noch besonders dadurch auszeichnete, dass sie nicht mit Columbit vermenget war, von Hrn. v. Samarski in St. Petersburg. Dieser Uranotantal hatte ein spec. Gewicht von 5,625; 5,617; 5,614.

Die Analysen gaben:

Metallische Säuren	56,38	56,00	55,91
Talkerde	0,80	0,75	0,75
Kalkerde mit Manganoxydul	0,92	1,02	1,88
Eisenoxydul	15,43	15,90	15,94
Uranoxyd	14,16	16,70	16,77
Yttererde	9,15	11,04	8,36
Kupferoxyd	Spuren	Spuren	Spuren
	<u>96,84</u>	<u>101,41</u>	<u>99,61.</u>

Die metallischen Säuren bestanden aus Niobsäure und Wolframsäure. Rose bemerkt jedoch, dass sich diese Wolframsäure von der Niobsäure *nicht* durch Schwefel-Ammonium trennen liess (?).

Der von mir untersuchte Ytteroilmenit war dagegen gewöhnlich mit Columbit verwachsen. Sein specifisches Gewicht betrug: 5,398; 5,430; 5,450. Seine Zusammensetzung war:

Ilmensäure	61,33	57,813
Titansäure	1,50	5,901
Cer- und Lanthanoxyd	—	2,273
Yttererde	19,74	18,302
Uranoxydul	5,64	1,869
Eisenoxydul	8,06	13,613
Manganoxydul	1,00	0,330
Kalkerde	2,03	0,500
Wasser	1,66	—
	<u>101,01</u>	<u>100,601.</u>

Es fragt sich jetzt: Kann man Rose's Uranotantal für identisch halten mit meinem Ytteroilmenit?

Der Umstand, dass der von Rose untersuchte Uranotantal *nicht* mit Columbit verwachsen war, deutet auf ein verschiedenes Vorkommen desselben. Er kann nämlich nicht, wie der Ytteroilmenit, mit Columbit zusammen vorkommen. Der Uranotantal stammt daher entweder aus einer ganz anderen Grube, oder doch von einem anderen Punkte der Grube, wo sich der Ytteroilmenit und Columbit zusammen vorfinden.

Die zwar geringe, aber constante und deutlich ausgesprochene Verschiedenheit der specifischen Gewichte beider Mineralien, von 5,4 und 5,6, deutet auf eine constante Verschiedenheit ihrer Mischung. Diese Verschiedenheit findet sich denn auch in dem so verschiedenen Gehalte beider Mineralien von Uran und Yttererde.

Selbst wenn es sich, wie mir diess sehr wahrscheinlich ist, finden sollte, dass die Form beider Mineralien übereinstimmt, so würde auch dadurch noch nicht ihre Identität erwiesen sein. Wir haben an Columbit und Wolfram ein naheliegendes Beispiel, dass zwei Mineralien von gleicher Form und sehr ähnlicher äusserer Beschaffenheit und chemischer Constitution doch ganz verschiedene metallische Säuren enthalten können.

Wenn daher Rose fand, dass der Uranotantal oder Samarskit, wie er dieses Mineral gegenwärtig nennt, Niobsäure und Wolframsäure enthalte, so folgt daraus noch nicht, dass auch der Ytteroilmenit diese Säuren enthalten müsse, und noch weniger, dass das Ilmenium ein Gemenge von Wolfram und Niobium sei.

Ilmenium und Niobium stehen sich allerdings sehr nahe. Viele ihrer Eigenschaften stimmen nahe überein, andere aber nicht. Eine Hauptverschiedenheit beider Metalle beruht in ihren so verschiedenen Atomgewichten und in der daraus hervorgehenden Verschiedenheit der quantitativen Zusammensetzung ihrer Verbindungen. Ich erlaube mir daher, H. Rose zu ersuchen, die Verbindungen der metallischen Säuren aus Pyrochlor und den uranotantalähnlichen Mineralien in Vergleich mit den Verbindungen des Niobiums in quantitativer Hinsicht zu untersuchen. Wenn Rose's Ansicht noch fest steht, dass das Niobium ein grösseres Atomgewicht als das Tantal besitze, so muss er bei diesen vergleichenden Untersuchungen bedeutende Verschiedenheiten finden. Es wird damit der erste Schritt gethan sein, um Rose's Zweifel in Betreff der Existenz des Ilmeniums zu heben.