

nungen gewährt, welche die Physik als eins ihrer mühsamsten Ergebnisse erschlossen hat.

Diese Beobachtungen sind alle sehr leicht zu controliren und zu vervielfältigen. Es bedarf dazu nur des Einen, der Herstellung eines *absolut* finstern Zimmers, was am Ende doch nur eine ziemlich geringfügige Mühe in Anspruch nimmt. Jeder Professor der Naturwissenschaften hat eine Anzahl Zuhörer, die ihm folgen, und wenn er nur auf Gerathewohl ein Dutzend davon einige Stunden zu sich in die Finsterniß nimmt, so wird er immer etliche darunter finden, welche Lichterscheinungen von so geringer Intensität wahrnehmen, und das Mitgetheilte bewähren.

Noch giebt es zahlreiche Fälle von Auftreten äußerst schwachen Lichts, die ich hier, um den kostbaren Raum zu schonen, übergehe. Es wird genügen um die Angabe zu begründen, daß allen Molecularbewegungen überall auch Lichterscheinungen zur Seite gehen, ganz ebenso wie nach Hrn. Wüllner elektrische Entwicklungen sie begleiten.

Schlofs Reisenberg nächst Wien, im Februar 1861.

XII. *Ueber die Unterniobsäure;* *von Heinr. Rose.*

Die Unterniobsäure hat ungeachtet ihres geringeren Sauerstoffgehalts sehr viele Aehnlichkeit mit der Niobsäure, so daß es sehr schwer ist, sie von derselben schnell und sicher zu unterscheiden. Im ganzen Gebiete der Chemie ist kein zweites Beispiel bekannt, daß zwei Säuren desselben Radicals, mit so ähnlichen Eigenschaften ihrer atomistischen Zusammensetzung nach, zu zwei ganz verschiedenen Klassen von Säuren gehören. Es ist ferner ganz ungewöhnlich, daß beide Säuren bei der Behandlung mit den meisten Reagen-

tien ihre Zusammensetzung vollkommen behalten, und dafs dadurch nicht die eine in die andere verwandelt werden kann. Die Unterniobsäure kann durch keine Art der Oxydation zu Niobsäure oxydirt werden; und nur durch wenige reducirende Mittel kann man die Niobsäure aber nur sehr unvollständig in Unterniobsäure verwandeln.

Die Unterniobsäure wurde von mir nach folgenden zwei Methoden dargestellt:

L. Durch Zersetzung des Unterniobchlorids mittelst Wassers. Diefs war früher die alleinige Methode, durch welche ich diese Säure erhielt, indem ich sonst der Meinung war, dafs in den Columbiten die Säuren zweier Metalle enthalten seyen, (die ich nur von einander trennen konnte, indem ich sie in Chloride verwandelte), wozu mich auch die Untersuchungen mit dem Löthrohr bestimmten. Ich habe schon mehrmals bemerkt, dafs wenn man durch Mischung der Säuren des Niobs mit Kohle mittelst Chlorgas beide Chloride des Niobs erzeugt, das Niobchlorid reiner von Unterniobchlorid erhalten werden kann, als umgekehrt. Man kann indessen ein reines Unterniobchlorid erhalten, wenn man bei der Bereitung desselben die Bedingungen erfüllt, die ich früher angegeben habe ¹⁾.

2. Die Unterniobsäure ist in den Columbiten von Bodenmais in Baiern, von Nordamerika und von Grönland enthalten, und man erhält sie als solche, wenn man dieselben mit saurem schwefelsaurem Kali schmelzt, und die Säure daraus absondert, wie ich es später bei der Zerlegung der Columbite ausführlich angeben werde. Ist dann die Unterniobsäure von den Spuren von Wolframsäure und von Zinnoxid vollkommen gereinigt, so ist sie rein, und nicht in Niobsäure verwandelt worden. Nur in den Columbiten ist die Unterniobsäure als die einzige Säure mit Basen (Manganoxydul und Eisenoxydul) verbunden. In dem Samarskit und in dem Tyrit ist noch Uranoxyd, im Euxenit Titansäure und im Fergusonit Zirkonsäure als elektronegativer Bestandtheil neben der Unterniobsäure enthalten.

1) Pogg. Ann. Bd. 90, S. 469,

Während es nicht glückt, die Unterniobsäure unmittelbar in Niobsäure zu verwandeln, kann letztere durch reducirende Mittel zwar in Unterniobsäure verwandelt werden, aber nur sehr unvollständig. Das wirksamste Mittel in dieser Hinsicht ist das *saure schwefelsaure Ammoniak*. Schmelzt man mit diesem Salze die Niobsäure lange und anhaltend, so nimmt sie an Gewicht ab, und verwandelt sich, aber nur zum Theil, in Unterniobsäure. 1,425 Grm. Niobsäure mit 10 Grm. schwefelsaurem Ammoniak gemengt und nach Hinzufügung einer hinreichenden Menge von concentrirter Schwefelsäure damit lange geschmolzen, darauf nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, vollständig ausgewaschen und zuletzt in einer Atmosphäre von kohlelsaurem Ammoniak geglüht, wogen 1,410 Grm. Diese nochmals mit der sechsfachen Menge von saurem schwefelsaurem Ammoniak bis zu einem klaren Syrup geschmolzen, der nach dem Erkalten, und nach Umschütteln zu einer milchweißen Masse erstarrte, hinterließen nach der Behandlung mit Wasser 1,388 Grm. Der ganze Gewichtsverlust der Niobsäure betrug also 0,037 Grm. oder 2,60 Proc. Wäre die Niobsäure vollständig in Unterniobsäure verwandelt worden, so hätte sie 6,17 Proc. an Gewicht verlieren müssen. Man sieht also, daß die Reduction nur schwierig und sehr unvollkommen von statten geht.

Diese Reduction ist nur die Folge der reducirenden Kraft des Ammoniaks. Die Versuche wurden oft wiederholt, und nur bei dem Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak konnte ein Gewichtsverlust bemerkt werden. Nie war dies der Fall, wenn die Niobsäure mit saurem schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen wurde. Ich will hier nur ein Beispiel davon anführen. 2,716 Grm. Niobsäure mit der sechsfachen Menge des sauren schwefelsauren Kalis lange und anhaltend geschmolzen, wogen nach der Behandlung der geschmolzenen Masse mit kochendem Wasser, und nachherigem Glühen in einer Atmosphäre von kohlelsaurem Ammoniak genau wieder 2,716 Grm. Die Behandlung mit saurem schwefelsaurem Kali wurde noch ein-

mal wiederholt, und genau wiederum dieselbe Gewichtsmenge von Niobsäure erhalten. Nun aber wurde diese Quantität mit saurem schwefelsaurem Ammoniak zusammengeschmolzen und 2,640 Grm. erhalten. Es hatte also ein Verlust von 0,076 Grm. oder von 2,80 Proc. stattgefunden.

Andere ammoniakalische Salze scheinen eine noch schwächere reducirende Einwirkung auf die Niobsäure auszuüben. Durch kohlenensaures Ammoniak findet bei der Niobsäure keine Gewichtsverminderung statt, und man kann deshalb ohne Nachtheil die Niobsäure, wenn man sie vorher mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen und darauf mit Wasser behandelt hat, mit etwas kohlensaurem Ammoniak glühen, um sie leichter von den Spuren von Schwefelsäure zu befreien.

Mengt man Niobsäure mit oxalsaurem Ammoniak und setzt das Gemenge einer vorsichtig nach und nach bis zu einer starken Rothglühhitze gesteigerten Temperatur aus, so findet eine sehr geringe Reduction statt. 1,041 Grm. Niobsäure zweimal mit dem ammoniakalischen Salze gemengt und geglüht, verloren dadurch nur 0,014 Grm. oder 1,34 Proc.

Es wurden, um die Einwirkung des Schwefelammoniums auf Niobsäurehydrat zu untersuchen, 2,101 Grm. Niobsäure mit der fünffachen Menge von saurem schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, und die ausgewaschene Niobsäure zwei Tage hindurch mit Schwefelammonium digerirt, darauf filtrirt, ausgewaschen, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, wiederum ausgewaschen und geglüht. Es wurden 2,072 Grm. Niobsäure erhalten. Aber die Lösung gab nach Abdampfen und Verflüchtigung der ammoniakalischen Salze noch 0,030 Grm., also im Ganzen 2,102 Grm. Niobsäure. Es hatte also keine Reduction der Säure stattgefunden, aber bemerkenswerth ist die, wenn auch nur geringe Löslichkeit der Säure im Schwefelammonium.

Dagegen erleidet durch oft wiederholtes Glühen mit Chlorammonium die Niobsäure eine theilweise Reduction. 0,925 Grm. der Säure verloren durch fünfmaliges Glühen

mit Salmiak 0,030 Grm. oder 3,24 Proc. an Gewicht. Da indessen, wie ich weiter unten zeigen werde, auch die Unterniobsäure einen freilich weit geringeren Gewichtsverlust durchs Glühen mit Salmiak (wohl durch Bildung von Chlorid) zeigt, so kann vielleicht auch bei der Niobsäure dadurch ein Gewichtsverlust entstehen.

Wird die Niobsäure mit *Cyankalium* gemengt und geschmolzen, so findet beim Schmelzen eine lebhaft Gasentwicklung statt, dann aber fließt die Masse rubig. Die erkaltete Masse war an einzelnen Stellen gelb, an anderen grau. Sie wurde mit heissem Wasser ausgewaschen; der unlösliche Rückstand hatte eine graue Farbe. Wurde derselbe mit saurem schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen, so konnte man deutlich in der geschmolzenen Masse fein vertheiltes Platin wahrnehmen. Sie wurde mit Wasser behandelt, und der ausgewaschene unlösliche Rückstand mit Königswasser digerirt, um das Platin daraus zu entfernen. Der Versuch gab eine große Gewichtsverminderung, aber er war mit so vielen Schwierigkeiten verknüpft und hatte der wahrscheinlichen Fehlerquellen so viele, daß ich sehr wenig Gewicht auf ihn lege.

Wird die Niobsäure mit Quecksilbercyanid gemengt, und damit geglüht, so findet kein Gewichtsverlust statt, wenn man auch mehrmals mit derselben Säure den Versuch wiederholt.

Durch die stärkste Weißglühhitze erleidet die Niobsäure keinen Gewichtsverlust; nur manchmal einen sehr unbedeutenden, wenn eine theilweise Reduction zu einer niedrigen Oxydationsstufe stattgefunden, und sich eine braune Säure erzeugt hat. Ich habe übrigens gewöhnlich die Säure, welche ich dem Feuer des Porcellanofens aussetzte, vorher und nachher gewogen, um mich davon zu überzeugen, daß sie auch während der langen Dauer des Versuchs ihr Gewicht unverändert behält. Aber auch mehrere Versuche, bei welchen ich die Säure der Weißglühhitze aussetzte, welche durch ein kleines Gebläse hervorgebracht

wurde, eine viertel Stunde und eine halbe Stunde hindurch, geben ebenfalls keinen Gewichtsverlust.

Andererseits habe ich auch die Unterniobsäure ähnlichen Untersuchungen unterworfen, um sicher feststellen zu können, das sie hinsichtlich mancher, namentlich hinsichtlich einiger reducirender Reagentien, wesentlich anders sich verhält als die Niobsäure.

Es wurden 2,974 Grm. Unterniobsäure (aus dem Unterniobchlorid erhalten) mit der sechsfachen Menge von saurem schwefelsaurem Ammoniak behandelt. Durch längeres Schmelzen wurde ein vollkommen klarer Syrup erhalten, der auch während des Erkaltens klar blieb, aber dann sogleich zu einer undurchsichtigen milchweissen Masse erstarrte, als er mit einem Spatel umgerührt wurde. Durch Wasser und durchs Erhitzen wurde die Säure abgeschieden. Sie wog 2,976 Grm.

Die Säure, welche aus dem Columbit durchs Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali erhalten worden war, wurde einem ähnlichen Versuche unterworfen. 1,637 Grm. davon mit saurem schwefelsaurem Ammoniak geschmolzen, gaben nach der Behandlung mit Wasser 1,635 Grm. der Säure.

Wird indessen die Unterniobsäure zu wiederholten Malen mit Salmiak gemengt, geglüht, so erleidet sie einen geringen Gewichtsverlust durch Bildung von etwas Unterniobchlorid, 2,840 Grm. der Unterniobsäure (aus dem Chlorid erhalten) zu wiederholten Malen mit Salmiak gemengt der Rothglühhitze unterworfen, gaben nach jedem erneuten Glühen einen Gewichtsverlust von wenigen Milligrammen. Nach sechs Glühungen zeigte sich endlich ein Gewichtsverlust von 0,038 Grm. oder von 1,34 Proc. Der Versuch wurde nicht weiter fortgesetzt, aber gewiss würde durch erneutes Mengen mit Salmiak und durch Glühen des Gemenges noch ferner ein geringer Gewichtsverlust erhalten worden seyn; gewiss aber ein immer kleinerer, weil die Säure durch das oft wiederholte Glühen mit Salmiak eine immer gröfsere Dichtigkeit erlangt, welche sie unempfindlicher gegen die Einwirkung des Salmiaks macht.

Auch durch starke Weifsglühhitze erleidet die Unterniobsäure keine Gewichtsveränderung, wenn nicht während des Glühens reducirende Gasarten mit derselben in Berührung kommen. Die Säure, welche dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt wurde, wurde oft vor und nach dem Versuch gewogen, und keine Gewichtsveränderung bemerkt. Auch wenn die Unterniobsäure der Weifsglühhitze, welche durch ein Gebläse hervorgebracht wurde, ausgesetzt wird, so bleibt sie an Gewicht unverändert, und nur bisweilen nimmt sie um wenige Milligramme an Gewicht ab, wenn reducirende Stoffe einwirken können.

Sowohl die Unterniobsäure, als auch die Niobsäure werden grauschwarz, wenn sie bei Rothglühhitze der Einwirkung des Wasserstoffgases ausgesetzt werden; aber erstere stärker als letztere. Aber beide erleiden dabei selbst durch die höchsten Temperaturen nur einen sehr unbedeutenden Gewichtsverlust. Ich habe die Niobsäure oft der Einwirkung des Wasserstoffgases ausgesetzt, und die Versuche mannichfaltig verändert, aber immer ohne besonderen Erfolg.

2,672 Grm. der Niobsäure wurden in einer Kugelhöhre bei nicht sehr bedeutender Rothglühhitze in einem Strome von Wasserstoffgas geblüht. Bei der ersten Einwirkung zeigte sich eine sehr geringe Menge von Wasser, die vielleicht in der Säure schon enthalten war, und während des Eintragens in die Glasröhre aufgenommen seyn konnte. Während eines halbstündigen Glühens bildete sich kein sichtliches Wasser mehr; die Säure hatte sich aber dunkelgrau gefärbt, und 0,008 Grm. oder 0,31 Proc. am Gewicht verloren. Eine kleine gewogene Chlorcalciumröhre hatte um 0,030 Grm. zugenommen, was einem größeren Sauerstoffgehalte entspricht; indessen hatte das Chlorcalcium auch das Wasser aufgenommen, was beim Eintragen in die Glasröhre absorbiert worden war. Das Glühen im Wasserstoffgasstrome wurde wiederholt; es zeigte sich anfangs wiederum eine Spur von Wasser, später aber nicht, und das Gewicht der Säure war unverändert geblieben.

Der Versuch wurde auf die Weise wiederholt, daß

1,287 Grm. Niobsäure in einem Platintiegel mittelst des Gebläses bis zur Weißglühhitze erhitzt wurden, während in den Tiegel ein Strom von Wasserstoffgas geleitet wurde. Nach dem Glühen während einer Viertelstunde hatte die Substanz um 0,014 Grm. oder um 1,05 Procent abgenommen. Dieselbe war bläulich schwarz geworden. Der Tiegel wurde darauf noch drei Mal, jedes Mal eine Viertelstunde hindurch, der Weißglühhitze und der Einwirkung des Wasserstoffgases ausgesetzt, ohne dafs er dabei einen neuen Gewichtsverlust erlitt. Nun endlich wurde die Substanz im Tiegel, mit oxalsaurem Ammoniak gemengt, der Weißglühhitze und dem Wasserstoffgase während einer Viertelstunde ausgesetzt, aber auch dadurch veränderte sich ihr Gewicht nicht. Es entwickelte sich bei dieser Operation ein starker Geruch nach Cyan.

Als die Substanz aus dem Tiegel geschüttet wurde, fand man, dafs derselbe sehr rauh, und sehr stark angegriffen war. Er hatte um 0,270 Grm. an Gewicht abgenommen, und dieses Platin hatte sich mit der Niobsäure gemengt.

Es scheint, dafs bei der Einwirkung des Wasserstoffgases in der Rothglühhitze und in der Weißglühhitze sich bei der Niobsäure die äufserste Oberfläche in Niob verwandelt, dafs aber dasselbe die übrige Säure so vollkommen gegen die fernere Einwirkung des Wasserstoffgases schützt, dafs dann keine fernere Reduction mehr stattfindet.

Ganz ähnlich wie die Niobsäure verhält sich die Unterniobsäure gegen Wasserstoffgas bei erhöhter Temperatur; nur wird dieselbe mehr noch geschwärzt, als die Niobsäure. 1,581 Grm. der Unterniobsäure wurden in einem Porcellanschiff, in einem Porcellanrohre, der Weißglühhitze eines gut ziehenden Windofens ausgesetzt. Sie hatte sich dadurch grau gefärbt und 0,024 Grm. oder 1,52 Proc. an Gewicht verloren. Eine angebrachte gewogene Chlorcalciumröhre hatte mehr an Gewicht zugenommen, als diesem Gewichtsverluste entsprach.

In einem andern Versuche wurden 0,728 Grm. Unterniobsäure in einem Platintiegel der Weißglühhitze mittelst eines Gebläses ausgesetzt, während Wasserstoffgas hineingeführt wurde. Der Gewichtsverlust war 0,006 Grm. oder 0,82 Proc. Als die Operation zweimal auf dieselbe Weise wiederholt wurde, fand keine fernere Gewichtsveränderung statt. Aber der Tiegel war dadurch angegriffen worden, hatte auf der innern Seite eine raue Oberfläche bekommen, und war um 0,075 Grm. leichter geworden.

Wird indessen die Unterniobsäure nur einer Rothglühhitze ausgesetzt, so wird sie zwar auch grauschwarz, ohne dafs indessen eine wahrnehmbare Gewichtsverminderung dabei bemerkt werden kann. Zum Theil aber rührt die Schwärzung der Säure von den geringen Mengen von fremden Beimengungen des Wasserstoffgases her, wenn man dasselbe mittelst käuflichen Zinks aus verdünnter Schwefelsäure entwickelt. Denn als ich das Wasserstoffgas sorgfältig reinigte, und es zuerst durch eine Lösung von Quecksilberchlorid leitete, dann durch eine concentrirte Lösung von Kalihydrat, ferner durch concentrirte Schwefelsäure und durch eine lange Röhre von Chlorcalcium, sodann endlich über die Unterniobsäure, welche der Rothglühhitze eines Kohlenfeuers ausgesetzt war, so war die Veränderung in der Farbe eine bei weitem geringere.

Durch die, wenn auch nur im höchsten Grade unvollständige, Reduction der Niobsäure und der Unterniobsäure durch Wasserstoffgas und andere reducirende Gasarten unterscheiden sich beide Säuren wesentlich von der Tantal säure. Man kann dies benutzen, um mit leichter Mühe die Säuren schnell von einander zu unterscheiden. Bringt man eine kleine Menge der Säure in einen kleinen Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge zum Glühen, aber so, dafs die Alkoholflamme den Tiegel von allen Seiten umgiebt, und über demselben noch hervorragt, und dafs die nicht ganz verbrannten Gase der Flamme den Tiegel ganz umgeben, die atmosphärische Luft aber nicht in denselben dringen kann, so wird die Säure auf

der Oberfläche grau, aber sogleich gelblich (und beim Erkalten weifs), wenn man ein kaltes Platinblech an den Rand des Tiegels legt, wodurch atmosphärische Luft hinzutreten und Oxydation bewirken kann. Die Unterniobsäure, welche mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen worden, thut dies etwas weniger, als die aus dem Chlorid dargestellte, mit saurem schwefelsaurem Ammoniak geschmolzene. Tantsäure hingegen, sie mag aus dem Chlorid bereitet oder vorher mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen worden seyn, zeigt diese Erscheinung nicht, oder in einem so auferordentlich geringen Maafse, dafs man sie nur bei der grössten Aufmerksamkeit beobachten kann. — Zu diesen Versuchen mufs ein sehr kleiner Platintiegel mit gerad aufsteigenden Wänden angewandt werden, und man kann den Erfolg nicht wahrnehmen, wenn er etwas breit ist, so dafs die Alkoholflamme ihn nicht von allen Seiten umgeben kann. Man kann die Erscheinung auch nicht gut beobachten, wenn man den Versuch über den gewöhnlichen Gaslampen macht, in denen das Gas mit atmosphärischer Luft gemengt ist.

Ich habe noch mehrere reducirende Substanzen angewandt, um die Niobsäure in Unterniobsäure zu verwandeln, aber ohne Erfolg. In einer Kugelhöhre wurde Niobsäure in einem Strome von Schweflichtsäuregas bis zur Rothglühhitze erhitzt, und die entweichenden Gase in eine mit Chlorwasserstoffsäure versetzte verdünnte Auflösung von Chlorbaryum geleitet. Dieselbe blieb anfangs vollständig klar. Nachdem aber die Niobsäure bis zur Rothglühhitze erhitzt worden, zeigten sich nach einiger Zeit in der Röhre zwischen der Niobsäure und der Chlorbaryumlösung ölige Tropfen, und als diese durch die Erhitzung weiter getrieben worden, trübte sich die Chlorbaryumlösung sehr stark. Diese Tropfen rauchten stark an der Luft, und bestanden aus rauchender Schwefelsäure. Die Niobsäure war aber in ihrem äufseren Ansehen während des Glühens und nach dem Erkalten unverändert geblieben. Nach dem Erkalten wurde das Schweflichtsäuregas

durch trockne atmosphärische Luft aus dem Apparate getrieben; das Gewicht der Niobsäure war ganz unverändert geblieben.

Bei Wiederholung des Versuchs traten ganz dieselben Erscheinungen ein. Ich bemerkte aber, wie beim ersten Versuch, daß die Tropfen sich nur anfangs bildeten, und beim fortgesetzten Glühen und Darüberleiten des Gases sich nicht mehr zeigten. Die Bildung der Schwefelsäure beruhte wohl unstreitig darauf, daß im Apparate anfangs noch etwas atmosphärische Luft enthalten war, deren Sauerstoff bei erhöhter Temperatur durch Vermittlung der pulverförmigen feuerbeständigen Niobsäure sich mit schweflichter Säure zu Schwefelsäure verband. Nie zeigte sich bei der Niobsäure, wenn sie nachher mit etwas kohlen-saurem Ammoniak geglüht worden, eine Gewichtsveränderung.

Eben so wie die Versuche, die Niobsäure durch reducirende Mittel in Unterniobsäure zu verwandeln, theils gänzlich fehlschlügen, oder nur sehr unvollkommen gelangen, waren die, die Unterniobsäure durch oxydirende Mittel in Niobsäure zu verwandeln, ohne Erfolg. Die Unterniobsäure wurde zu wiederholten Malen mit chlorsaurem Kali geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser ausgewaschen, und der unlösliche Rückstand, der aus unveränderter Säure mit etwas Kali bestand, mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen. Es wurde die angewandte Menge der Unterniobsäure wieder erhalten, und gewöhnlich etwas weniger, weil durch die heftige Sauerstoffentwicklung des Gemenges wohl etwas davon fortgerissen worden.

Es wurden 2,830 Grm. Unterniobsäure mit 10 Grm. chlorsaurem Kali und eben so vielem kohlen-saurem Natron gemengt, und das Gemenge im Platintiegel geschmolzen. Anfangs geschah das Schmelzen bei gelinder, dann bei starker Rothglühhitze, endlich wurde die Hitze durch ein Gebläfs verstärkt. Die Masse wurde dabei sehr flüssig, aber bildete keine klare Auflösung, sondern man sah deutlich das unterniobsaure Natron in den alkalischen Chlorometallen

schwimmen. Nach dem Schmelzen wurde noch einige Male chlorsaures Kali hinzugefügt, aber nur so lange erhitzt, daß noch ein großer Theil vom chlorsauren Kali unzersetzt blieb. Die Masse wurde mit vielem Wasser aufgeweicht, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis zum Kochen erhitzt, das Unlösliche filtrirt und vollständig mit kochendem Wasser ausgewaschen; es wog 3,113 Grm. Mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, wurden aus der geschmolzenen Masse 2,827 Grm. Unterniobsäure erhalten, also sehr nahe die angewandte Menge.

Auch auf unserem Wege mißlang die Oxydation der Unterniobsäure zu Niobsäure vollkommen. 8,033 Grm. der Unterniobsäure wurden mit kohlsaurem Kali-Natron geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser aufgeweicht, chlorsaures Kali hinzugefügt, das Ganze in einem Kolben mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und länger als 24 Stunden auf einem Sandbade digerirt. Das Ganze wurde in einer Porcellanschale beinahe bis zur Trockniß abgedampft, unter stetem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, bis sich kein Chlor mehr entwickelte, der Rückstand mit heißem Wasser behandelt. Das Ungelöste wog 9,714 Grm. Mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, wurden 7,964 Grm. Unterniobsäure erhalten, also 0,87 Proc. weniger als angewandt worden war.

Durchs Schmelzen der Unterniobsäure mit salpetersaurem Kali konnte dieselbe ebenfalls nicht in Niobsäure verwandelt werden; auch nicht wenn über unterniobsaures Natron ein Strom von Sauerstoffgas bei Rothglühhitze geleitet wurde.

Der einzige Weg daher, die Unterniobsäure in Niobsäure und letztere wiederum in Unterniobsäure zu verwandeln, bleibt also der, die Säuren mit Kohle zu mengen und das Gemenge mit Chlorgas zu behandeln. Dann hat man es in seiner Gewalt, wie ich dies früher ausführlich erörtert habe ¹⁾, Niobchlorid oder Unterniobchlorid darzustellen, und durch Zersetzung mittelst Wassers die den beiden Chloriden entsprechenden Säuren zu erhalten.

1) Pogg. Ann. Bd. 90, S. 456.

Durch reducirende Mittel wird im Ganzen die Unterniobsäure schneller, wenn auch gewöhnlich nur theilweise, reducirt als Niobsäure.

Erhitzt man unterniobsaures Natron mit *Cyankalium*, so erhält man eine schwarze ungeschmolzene Masse, die nach der Behandlung mit Wasser und nach dem Auswaschen einen schwarzen Rückstand ungelöst läßt. Es unterscheidet sich hierdurch das unterniobsaure Alkali wesentlich von dem niobsauren (S. 472). Aber der ausgewaschene Rückstand giebt mit Kalihydrat zusammengesmolzen kein Ammoniak. Es hatte sich also nicht Stickstoff- oder Cyanniob gebildet.

Wird die Lösung eines unterniobsauren Alkalis mit Chlorwasserstoffsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure oder mit beiden versetzt, und legt man dann *metallisches Zink* hinein, so zeigen sich ähnliche Erscheinungen, wie bei Anwendung von niobsaurem Alkali¹⁾. Aber immer erfolgt unter sonst gleichen Umständen die blaue Farbe bei der Unterniobsäure weit früher, als bei der Niobsäure. Es wurden gleiche Mengen von reinstem krystallisirten niobsaurem und von unterniobsaurem Natron (0,200 Grm.) mit gleichen Theilen Wasser übergossen, erwärmt, und aufgelöst (letzteres Salz ist weit auflöslicher als ersteres). Zu beiden ganz erkalteten Lösungen wurden dieselben Mengen von Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, wodurch in beiden eine ganz ähnliche Trübung entstand, und in beide Zinkstangen von gleicher Länge und gleichem Gewichte gelegt. Nach einer viertel Stunde fing in der Lösung des unterniobsauren Natrons die Wasserstoffgasentwicklung an, und es schied sich ein bräunliches Pulver ab, aber erst nach dreiviertel Stunden traten dieselben Erscheinungen bei der Lösung des niobsauren Natrons ein.

Im Allgemeinen erhält man leichter und reiner eine blaue Farbe vermittelst Zinks durch die Unterniobsäure als durch die Niobsäure. Ist erstere blau geworden, und hat sich durch längere Einwirkung des Zinks in einer mit Chlor-

1) Pogg. Ann. Bd. 107, S. 416.

wasserstoffsäure versetzten Lösung des unterniobsauren Natrons ein brauner Niederschlag und eine braune Flüssigkeit gebildet, so kann man die braune Lösung abfiltriren; sie wird aber leicht farblos. Durch Ammoniak erhält man einen braunen Niederschlag.

Auch bei der Unterniobsäure erhält man die reinste blaue Farbe und dieselbe am schönsten, wenn man die möglichst concentrirte Lösung des Natronsalzes mit Chlorwasserstoffsäure, dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, und das Zink hinzufügt. Durch verdünnte Schwefelsäure allein wird die blaue Farbe später hervorgerufen, als wie durch Chlorwasserstoffsäure, aber sie ist reiner blau.

Wenn man unterniobsaures Natron durch Schmelzen in saurem schwefelsaurem Ammoniak auflöst, in den erhaltenen Syrup metallisches Zink legt, und erhitzt, so findet zwar eine Wasserstoffentwicklung statt, aber die blaue Farbe zeigt sich nicht. Erhitzt man zu lange, so entweicht endlich Schwefel mit Wasserdämpfen. Wurde dann zu dem Syrup noch Schwefelsäure hinzugefügt, so konnte auch dadurch die blaue Farbe nicht hervorgerufen werden, aber sehr bald erschien sie durchs Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure.

Ich habe in der syrupartigen Lösung des unterniobsauren Natrons in saurem schwefelsaurem Ammoniak auch durch einen Zusatz von Wasser nach Hinzufügung von metallischem Zink keine blaue Farbe erhalten können, wohl aber sogleich durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure.

Aehnlich wie das Zink verhält sich das metallische Zinn gegen Unterniobsäure. Wird das Hydrat dieser Säure, sowohl das, welches unmittelbar aus den Columbiten durchs Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali erhalten, als auch das, welches durchs Schmelzen mit kohlen-saurem Natron und Schwefel gereinigt, und darauf mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzt worden war, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen, und wird dann metallisches Zinn hinzugefügt, so erhält man nach einiger Zeit, wenn man von Zeit zu Zeit erwärmt, eine grün blaue Lösung,

die auch nach dem Filtriren diese Farbe behält, und durch Verdünnung mit etwas Wasser schön blau wird. Die Erzeugung dieser blauen Lösung ist indessen von Umständen abhängig, die man nicht immer hervorzubringen im Stande ist. Denn oft färbt sich das Hydrat der Unterniobsäure, oder das niobsaure Natron durchs Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und Zinn blau, ohne eine blaue Lösung zu geben, und oft erhält man eine schmutzig grüne Lösung, die durchs Verdünnen mit Wasser nicht blau wird. Eine besonders schön gefärbte Lösung erhält man, wenn die Unterniobsäure Spuren von Wolframsäure und von Uranoxyd enthält.

Die verschiedenen Unterniobsäuren, sie mögen aus den Columbiten von Bodenmais und von Nordamerika, oder aus dem Samarskit bereitet worden seyn, verhalten sich in dieser Hinsicht nach meinen Versuchen vollkommen gleich, und es ist nicht möglich irgend einen Unterschied zwischen ihnen aufzufinden. Ich mache hierauf besonders aufmerksam, weil v. Kobell eine blaue Lösung durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und Zinn nur bei der Säure des Euxenits, des Aeschynits, des Samarskits, und des sogenannten Tantalits von Tamela hervorgebracht hat, während die Säuren aus dem Columbit von Baiern und des Tantalits von Kimito durch diese Behandlung nur blau gefärbt werden, ohne eine blaue Lösung hervorzubringen. v. Kobell hält wegen dieser einzigen Reaction die Säure in den zuerst genannten Mineralien für eine eigenthümliche, und nennt sie *Diansäure*, und das Radical derselben *Dian*, so wie das Mineral, aus welchem er zuerst diese Säure ausschied, den Tantalit (Columbit) von Tamela in Finnland, *Dianit* ¹⁾.

1) Ich erlaube mir hierbei zu bemerken, daß N. Nordenskiöld schon vor längerer Zeit in Finnland Columbit gefunden hat, der von A. Nordenskiöld analysirt worden ist (*Beskrifning öfver de in Finland funna Mineralier*, S. 39). Er hat ganz die Zusammensetzung eines Columbits von Bodenmais, der etwas zersetzt ist, und besteht nach der Untersuchung aus Niobsäure (Unterniobsäure) verbunden mit Eisenoxydul und Manganoxydul, so wie mit Spuren von Wolframsäure und Zinnoxid. Sein specifisches Gewicht ist wie das anderer Columbite und

Ich habe, um diesen Gegenstand aufzuklären, eine große Menge von Versuchen angestellt. Ich besaß eine bedeutende Menge von Samarskit; aus diesem wurde die Unterniobsäure dargestellt, und sorgfältig von allem Uranoxyd befreit. Nach v. Kobell ist die Säure des Samarskits Diansäure und nicht Unterniobsäure. Aber alle vergleichende Versuche, welche mit großer Sorgsamkeit angestellt wurden, konnten keinen Unterschied zwischen den Säuren des Columbits von Bodenmais und des Samarskits nachweisen. Es wurden immer gleiche Mengen von beiden Säuren der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und von Zinn zu gleicher Zeit ausgesetzt. 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 schmutzig grüne Lösung. Es hängt dieß von der Concentration der Chlorwasserstoffsäure, von dem metallischen Zinn und von der Art der Erhitzung ab. Aber wenn mit denselben Reagentien durch die eine Art der Unterniobsäure ein Resultat erhalten wurde, so war dieß dem durch die andere Art der Säure zu gleicher Zeit gewonnenen vollkommen gleich. Gewöhnlich wandte ich die krystallisirten Natronsalze der beiden Säuren an, oft aber auch befolgte ich streng die Vorschrift, welche v. Kobell zur Dar-

wechselt von 5,4 bis 6,7. Je weniger er durch den Einfluß der Atmosphäre zersetzt ist, desto geringer wird, wie bei den Tantaliten, seine Dichtigkeit seyn. Durch dieses niedrige specifische Gewicht unterscheidet sich dieser Columbit von den Tantaliten von Kimito und Tamela, deren Dichtigkeit nie unter 7 geht, und gerade der Tantalit von Tamela hat eine größere Dichtigkeit als der von Kimito. Es findet sich der Columbit in Finnland nach Nordenskiöld nur an einer einzigen Stelle, und zwar zu Björkskar im Kirchspiel Pojo, in einem Albitgranit. Wahrscheinlich ist der Dianit dasselbe Mineral wie dieser Columbit, obgleich v. Kobell Tamela als den Fundort des Dianits angiebt. Es ist indessen auch möglich, daß zu Tamela neben den Tantaliten auch Columbite vorkommen; Nordenskiöld erwähnt ihrer indessen nicht. Der Dianit hat nach v. Kobell das specifische Gewicht 5,5, während die Tantalite von Tamela eine Dichtigkeit haben, die nach Nordenskiöld zwischen 7,311 bis 7,943 schwanken kann.

stellung der blauen Lösung der Diansäure gegeben hat, nach welcher man die Säure mit Kalihydrat im Silbertiegel schmelzen, die filtrirte Lösung der geschmolzenen Masse darauf durch Chlorwasserstoffsäure etwas übersäuern, dann mit Ammoniak neutralisiren, die gefällte Säure mit etwas Ammoniak digeriren und dann auswaschen muß.

Durch ein Metall, welches das Wasser unter Wasserstoffgasentwicklung nicht zersetzt, wie Kupfer, kann auch die Unterniobsäure nicht in die blaue Modification verwandelt werden.

Bei den vielen Untersuchungen, die ich mit den Verbindungen der Unterniobsäure angestellt habe, erhielt ich oft eine schön gefärbte Säure, ohne sicher angeben zu können, auf welche Weise sie entstanden war. Als ich einst unterniobsaures Natron, das Papierfasern vom Filtrum gemengt enthielt, mit concentrirter Schwefelsäure erhitze, war die Masse an den Rändern schön blau geworden. Ich fügte nun wenige Tropfen Alkohol hinzu und erhitze wiederum, wodurch das Ganze zwar braun wurde, aber durch Zusetzen von etwas Wasser und vorsichtiges Abdampfen konnte eine ganz blaue Säure erhalten werden, die durch vieles Wasser so von der Schwefelsäure getrennt werden konnte, daß endlich das Waschwasser durch Chlorbaryum nicht mehr getrübt wurde. Auch nach dem Trocknen behielt die Säure ihre schöne blaue Farbe; bis zum Glühen an der Luft erhitzt, wurde sie gelblich und nach dem Erkalten weiß.

Ich habe später nicht wieder eine Säure von dieser schönen blauen Farbe erhalten können, sowohl wenn ich dasselbe Verfahren anwandte, als auch dasselbe mannichfaltig modificirte. Sehr oft zwar erhielt ich die Säure dann bläulich, oft bläulichbraun gefärbt, aber nie schön blau.

Ich hoffte, sicherer die blaue Modification der Unterniobsäure zu erhalten, wenn ich die Lösung des neutralen Natronsalzes dieser Säure der Einwirkung der Volta'schen Säule aussetzte. Ich wandte eine ziemlich starke Grove'sche Säule von sechs Elementen an. Die Lösung des neu-

tralen unterniobsauren Natrons, welche das Lackinuspapier bläut, wurde sowohl mit dem positiven als auch mit dem negativen Pole, welche beide aus dünnem Platinblech bestanden, in Berührung gebracht, und durch einen Thoncyylinder, der in ein Becherglas gestellt wurde, konnte die Wirkung der beiden Pole auf die getrennten Flüssigkeiten untersucht werden. Der Thoncyylinder und das Becherglas waren beide ungefähr bis zur Hälfte mit der Lösung des unterniobsauren Salzes angefüllt. Es schied sich in der Lösung des positiven Poles sogleich dicke breiartige Unterniobsäure aus, und die Lösung wurde sehr schwach sauer, durch Bildung eines sauren Salzes der Unterniobsäure. Die Flüssigkeit am negativen Pole wurde sehr stark alkalisch, und das Platinblech des Pols wurde blau und schwarz von reducirtem Niob. Die Menge desselben war indessen sehr gering, und der Versuch mußte unterbrochen werden, weil die Wanderung nach dem negativen Pole so stark war, wie ich sie bei der Zersetzung keines anderen Salzes mittelst der Säule wahrgenommen hatte. Denn die am positiven Pole sich ausgeschiedene Säule wurde endlich fast ganz trocken und alle Flüssigkeit ging in das Gefäß des negativen Pols. Die alkalische Flüssigkeit dieses Pols gab mit Chlorwasserstoffsäure und mit verdünnter Schwefelsäure dicke Niederschläge von weißer, und nicht wie ich erwartet hatte, von bräunlicher Farbe.

(Schluß folgt.)