

zersetzt es sich ebenso, und die in Lösung gegangene Säure giebt mit Silbersalz dasselbe braune Silbersalz. Die Analyse führte zu der Formel $\dot{\text{A}}\ddot{\text{g}}\ddot{\text{A}}\text{s}_2$.

Phosphorige Säure in wässriger Lösung wird am zweckmässigsten durch Behandeln von 3 Aeq. krystallisirter Oxalsäure mit 1 Aeq. Phosphorchlorür erhalten. Verdampft man die Lösung neben Kalihydrat im Vacuo, so erstarrt sie zu farblosen Krystallen $\ddot{\text{P}} + 3\ddot{\text{H}}$, die jedoch nicht immer leicht gewonnen werden. Sie zerfliessen allmählich an der Luft, schmelzen bei 74°C . und zersetzen sich weiterhin wie bekannt.

Arsenige Säure und Phosphorchlorid, PCl_5 , zerlegen sich gegenseitig in Phosphoroxychlorid und Arsenchlorür ($2\ddot{\text{A}}\text{s}$ und $3\text{PCl}_5 = 3\text{PO}_2\text{Cl}_3$ und 2AsCl_3), selbst wenn ein Ueberschuss von arseniger Säure angewendet wird. Durch Erhitzen von Arsenchlorür und arseniger Säure bis 130° erhält man abdestillirendes Arsenchlorür und im Rückstand eine glasige Masse, der Wallace die Formel $\text{AsClO}_2 + 2\ddot{\text{A}}\text{s}$ giebt. Die Verf. haben sie nicht näher untersucht.

Wenn wasserfreie Arsensäure mit Phosphorchlorid erhitzt wird, so entstehen ebenfalls nur Phosphoroxychlorid und Arsenchlorür, indem Chlor frei wird: $2\ddot{\text{A}}\text{s} + 5\text{PCl}_5 = 2\text{AsCl}_3, 5\text{PO}_2\text{Cl}_3$ und 4Cl . Etwa vorhandene überschüssige Arsensäure bleibt in der Retorte zurück.

XIX.

Ueber die Verbindungen des Unterniobs mit Chlor und Fluor.

Von
H. Rose.

(A. d. Ber. d. königl. Acad. d. W. zu Berlin. Aug. 1859.)

Mit dem Namen *Unterniob* belegt der Verfasser die allotropic Modification des Niobs, die mit Sauerstoff

sich zu einer metallischen Säure, der Unterniobsäure, verbindet, in welcher weniger Sauerstoff als in der Niobsäure enthalten ist; diese Säure kann aber auf keine Weise durch irgend ein Mittel der Oxydation in Niobsäure verwandelt werden. Nur sehr mittelbar kann diese Umänderung auf die Weise erfolgen, dass man die Unterniobsäure in Niobchlorid verwandelt, aus welchem man durch Zersetzung vermittelt Wassers Niobsäure erhalten kann.

Mit dem Chlor, Fluor und Schwefel bildet das Unterniob Verbindungen, welche der Unterniobsäure analog zusammengesetzt sind, und sich durch diese verschiedene Zusammensetzung wesentlich von den Verbindungen des Niob unterscheiden.

Das *Unterniobchlorid* ist früher vom Verfasser unter dem Namen von Niobchlorid beschrieben worden. Die Zusammensetzung desselben wurde vermittelt Zersetzung durch Wasser gefunden, indem die erzeugte Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber, und die Unterniobsäure als solche bestimmt wurde. Ein Mittel aus zehn Versuchen ergab 48,21 Chlor und 61,83 Unterniobsäure.

Wird indessen das Unterniobchlorid in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas erhitzt, so verwandelt es sich zwar unter Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure in Unterschweifelnio; es erzeugt sich dabei aber immer etwas Wasser, dessen Bildung nicht wahrgenommen werden kann, wenn auf dieselbe Weise Tantal- und Niobchlorid zersetzt werden. Es ist daher das Unterniobchlorid keine reine Chlorverbindung, sondern es enthält etwas Sauerstoff, selbst wenn dasselbe mit der grössten Aufmerksamkeit dargestellt worden ist.

Erhitzt man Unterniobchlorid daher in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoff, so wird es schwarz, und es bildet sich etwas Unterschweifelnio, während Tantal- und Niobchlorid durch Schwefelkohlenstoffdampf nicht zersetzt werden. Aber es verflüchtigt sich dabei weisses Unterniobchlorid mit den Dämpfen des Schwefelkohlenstoffs, während Unterschweifelnio zurückbleibt. Es ist diess ein Beweis, dass es ein sauerstofffreies Unterniobchlorid giebt,

dessen Darstellung jedenfalls mit Schwierigkeiten verknüpft sein muss.

Es wird später gezeigt werden, dass der Sauerstoff der Unterniobsäure, welche durch Zersetzung des Unterniobchlorids mittelst Wassers entsteht, sich zu dem der Niobsäure wie 3 : 4 verhält. Das sauerstofffreie Unterniobchlorid muss daher im Hundert bestehen aus

Niob	47,86
Chlor	52,14
	<hr/> 100,00

und seine Zusammensetzung wird durch Nb Cl_3 ausgedrückt.

Das Hydrat der Unterniobsäure löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Leichtigkeit in *Fluorwasserstoffsäure* auf, besonders wenn dieselbe rauchend ist. Die Lösung setzt aber keine Krystalle eines Fluorids ab. Erhitzt entwickelt sich aus derselben Fluorwasserstoffsäure, und behutsam zur Trockniss abgedampft, stösst die trockne Masse beim stärkeren Erhitzen und beim Glühen dicke weisse Dämpfe von Fluorid aus, und es bleibt Unterniobsäure zurück. — Die geglühte Säure löst sich zwar nicht in Fluorwasserstoffsäure auf; sie verbindet sich aber zum Theil mit derselben. Destillirt man darauf das Ganze in einer Platinretorte, und leitet die Dämpfe in Wasser, so verflüchtigt sich nur Fluorwasserstoffsäure, und das Wasser enthält keine Unterniobsäure, auch wenn man in der Retorte das Ganze bis zur Trockniss destillirt. Wird aber geglühte Unterniobsäure in einer Platinretorte mit Fluorwasserstoffsäure übergossen, und setzt man dann concentrirte Schwefelsäure hinzu, so entwickeln sich schon ohne äussere Erhitzung Dämpfe von Unterfluornio. So wie aber das Ganze erhitzt wird, so hört die Entwicklung des Unterfluorniobs vollständig auf, und es destillirt nur Fluorwasserstoffsäure über. Durch den Einfluss der Schwefelsäure wird also beim Erhitzen das Fluorid zersetzt. Es unterscheidet sich hierdurch die Unterniobsäure von der Kieselsäure, indem Fluorkiesel durch concentrirte Schwefelsäure nicht zerzetzt wird.

Das Unterniobfluorid verbindet sich wie das Tantal- und Niobfluorid mit anderen Fluormetallen. Es sind nur die mit Fluorkalium und mit Fluornatrium dargestellt worden.

Das Fluorkalium verbindet sich mit dem Unterniobfluorid zu der Verbindung $2\text{KF} + \text{NbF}_3$; welche indessen gewöhnlich mit Fluorkalium gemengt erhalten wurde. Das Fluornatrium bildet die Verbindung $\text{NaF} + \text{NbF}_3$, welche indessen immer mit $\text{NaF} + \text{HF}$ gemengt oder verbunden dargestellt wurde.

Diese Verbindungen sind im Wasser löslich; die Lösungen röthen das Lakmuspapier. Schwefelsäure bringt in ihnen keinen Niederschlag hervor; erst wenn die Lösung abgedampft und die Schwefelsäure sich zu verflüchtigen anfängt, scheidet sich Unterniobsäure aus. Wird die Verbindung des Unterniobfluorids mit Fluorkalium im Platinlöffel geschmolzen, so bleibt sie länger im geschmolzenen Zustand unzersetzt als die analogen Tantal- und Niobverbindungen; nach langer Zeit wird sie unschmelzbar und blau. Befeuchtetes Lakmuspapier wird dann von ihr gebläut. Die Verbindung mit Fluornatrium schmilzt nicht im Platinlöffel, und wird auch nicht blau.

XX.

Ueber ein Oxysulphuretsalz von Molybdän mit Schwefelammonium.

Von

Louis Bodenstab aus Hameln.

Bei Bereitung reiner Molybdänsäure erhielt ich ein Doppelsalz von Schwefelmolybdän mit Schwefelammonium, welches Sauerstoff enthielt. Anfangs glaubte ich, es sei ein Doppelsalz eines drei- oder vierfach Schwefelmolybdäns mit Schwefelammonium, wie solche in Gmelin's Handbuche beschrieben sind. Die Farbe jedoch, noch mehr aber die Reactionen mit verschiedenen Reagentien wichen