

**361. Gerhard Krüss und L. F. Nilson: Ueber das Product der Reduction von Niobfluorkalium mit Natrium.\*)**

(Eingegangen am 27. Mai.)

Nachdem Heinrich Rose 1844 das Niobium entdeckt hatte, suchte er während seinen vieljährigen Arbeiten über dessen Chemie auch das neue Element selbst zu isoliren<sup>1)</sup>. Aber da es ihm, der emsigsten Forschungen ungeachtet, niemals gelang, das Verhältniss klar zu legen, in welchem das weisse »Unterniobchlorid« zu dem gelben Niobchlorid stand — das Erstere ist nach Blomstrand<sup>2)</sup> Nioboxychlorid, das Letztere das eigentliche Niobchlorid — und da er zur Darstellung des Metalles theils dieses weisse Oxychlorid wählte, theils und vorzugsweise ein, wie Marignac<sup>3)</sup> zeigte, sauerstoffhaltiges Doppelfluorid, nämlich Nioboxyfluorkalium, dazu verwendete, so gewann er in dem schwarzen Pulver, welches bei der Reduction mittelst Natrium im offenen Eisentiegel unter einer schützenden Decke von Chlorkalium entstand, in der That nichts anderes, als eine niedere Sauerstoffverbindung des Niobiums. Zwar löste sich sein Präparat in Salzsäure und Fluorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Wasserstoff; beim Verbrennen an der Luft oder in Sauerstoff ergab es ihm aber eine Gewichtszunahme von nur 20.61—22.16 pCt., während das wirkliche Niobmetall 42.5 pCt. Sauerstoff aufnehmen muss, um in Niobsäure überzugehen. Da nun Niobmonoxyd beim Verbrennen eine Gewichtszunahme von 21.82 pCt. zeigt, so ist daraus ersichtlich, dass in dem Rose'schen Niobmetall, das ausserdem beim Glühen in Chlorgas das weisse Oxychlorid ergab, nichts andres vorlag, als eben Niobmonoxyd.

Marignac<sup>4)</sup>, welcher ebenfalls versuchte das Niobmetall darzustellen, benutzte zu seinen Experimenten dagegen das sauerstofffreie Niobfluorkalium. Nach der Beobachtung, dass die Reaction beim directen Erhitzen dieses Salzes mit Natrium viel zu heftig vor sich ging, suchte Marignac dieselbe durch vorhergehendes Zusammenschmelzen des Doppelfluorides mit saurem Fluorkalium zu mässigen und nahm die Reduction dieser Masse mittelst Natrium unter einer schützenden Chlornatriumschicht ebenfalls im offenen Eisentiegel vor. Nachdem die Reaction unter Feuerphänomen stattgefunden, blieb ein

\*) Oefvers. af k. Svenska Vetenskaps Akademiens Förhandlingar 1887, No. 5. Der k. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm in der Sitzung vom 11. Mai 1887 mitgetheilt.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 104, 312 (1858).

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 97, 37 (1866).

<sup>3)</sup> Arch. des scienc. phys. et nat. 1866.

<sup>4)</sup> Ibid. 1868.

geschmolzener Rückstand, welcher ihm nach Behandlung mit warmem Wasser unter schwacher, aber stetiger Wasserstoffentwicklung ein schweres, unlösliches Pulver ergab, das er schliesslich mit etwas fluorwasserstoffhaltigem Wasser wusch, um demselben dadurch einen Gehalt von Niobsäure zu entziehen. In concentrirter oder warmer verdünnter Fluorwasserstoffsäure löste es sich unter stürmischer Entwicklung von Wasserstoff, wurde dagegen von Salzsäure, Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen; concentrirte warme Schwefelsäure nahm es leicht auf, ebenso schmelzendes saures Kaliumsulfat. Beim Erhitzen an der Luft, oder im Sauerstoff verbrannte es mit intensiver Lichterscheinung schon vor der Rothglühhitze zu Niobsäure unter gleichzeitiger Bildung einer geringen Wassermenge und enthielt demzufolge ausser Niobium auch Wasserstoff. Der Wasserstoffgehalt betrug etwa 1 pCt., und der Verbrennungsrückstand 35—38.2 pCt. mehr an Gewicht als die eingewogene Substanz. Eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{HNb}$  enthält 1.06 pCt. Wasserstoff und ergibt verbrannt 141.05 pCt. Niobsäure. Marignac's Präparat bestand demzufolge aus Niobwasserstoff mit einem geringen Gehalt von Niobsäure, welche ungeachtet der Behandlung mit Fluorsäure doch im Präparate geblieben war. Ein Niobwasserstoff konnte nur dadurch entstanden sein, dass bei der Reduction Niob sich mit Natrium verbunden hatte, und dass diese Legirung bei Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser sich in Natriumhydrat und Niobwasserstoff zerlegt hatte, ein Hydrür von ganz ungewöhnlichem Interesse wegen seiner grossen Beständigkeit; es lässt sich nämlich in einer Atmosphäre von Wasserstoff weissglühen, ohne dabei verändert zu werden.

Da wir mit Recht annehmen konnten, dass Marignac bei seinem Versuche überschüssiges Natrium angewandt hatte — eine Annahme die bestätigt wurde, sowohl durch die genannte Wasserstoffentwicklung beim Behandeln der Schmelze mit Wasser, als auch durch die Angabe, dass *une partie de sodium suffit pour deux de fluoniobate*, während in der That 1 Theil Natrium 2.65 Theile des Doppelfluorides zu reduciren vermag — und da wir der Meinung waren, dass das Entstehen von Marignac's Reductionsproduct eben durch diesen Natriumüberschuss bedingt sein könnte, so schien es uns von Interesse, diese Reductionsversuche wieder aufzunehmen, um dabei genau die theoretisch berechneten Gewichtsmengen von Niobfluorkalium und Natrium auf einander einwirken zu lassen.

Zu unserem Versuche benutzten wir einen mit übergreifendem Schraubendeckel verschliessbaren schmiedeeisernen Apparat der zum ersten Male bei Darstellung von Berylliummetall<sup>1)</sup> angewandt worden

<sup>1)</sup> L. F. Nilson und Otto Pettersson: Diese Berichte (1878).

war, nachher zum Reduciren mehrerer anderer seltenen Metalle gedient hatte. Auf den Boden des Apparates wurde zuerst eine genügende Quantität reines wasserfreies, pulverförmiges Chlornatrium gelegt, dann 9.5 gr Natriummetall, das durch Zusammenschmelzen unter Petroleum in einem Glasrohr von ungefähr demselben Durchmesser wie derjenige des Hohlraums des Apparates, zu einem einzigen Stück vereinigt und vorher durch Fliesspapier von Naphta befreit worden war.

Das Natrium wurde sofort mit etwas Chlornatrium umgeben und bedeckt, dann 25.18 g Niobfluorkalium — dasselbe reine Präparat welches wir nach der im vorhergehenden Aufsatze mitgetheilten Methode aus dem Fergusonite gewonnen hatten — eingetragen und hierauf noch eine Quantität wasserfreies Kochsalz. Die Masse wurde nun durch kräftiges Hämmern auf einen dem Apparate anpassenden Eisenpiston sehr hart und fest zusammenstampft und die Luft dadurch möglichst aus der Masse entfernt. Nachdem der Apparat auf diese Weise mit so viel Chlornatrium gefüllt worden war, als sich darin eintragen liess, um den mittlerweile erhitzten Schraubendeckel noch aufschrauben zu können, wurde derselbe bis zum Rothglühen in einem Perrot'schen Ofen erhitzt, der schon glühend bereit gehalten wurde. Die Reaction hatte sich in 10 Minuten vollzogen. Dass dieselbe sehr gewaltsam war, ist daraus ersichtlich, dass in dem Augenblicke, in welchem der glühende Apparat aus dem Ofen geholt wurde, ein Theil des Inhaltes aus demselben herausgepresst wurde, wobei mitfolgendes Natrium Feuer fing und verbrannte. Der Apparat, mehrmals benutzt, schloss nicht mehr vollkommen dicht; trotzdem liess er sich nach dem Erkalten nur mit Schwierigkeit wieder öffnen, denn die Schraubengänge waren mit geschmolzenem Chlornatrium gefüllt.

Der Inhalt des Apparates wurde versuchsweise zuerst mit ein wenig kaltem Wasser übergossen; da aber dadurch eine heftige Wasserstoffentwicklung verursacht wurde, so füllte man denselben statt mit Wasser, mit Alkohol, und erst nachdem der Letztere einige Zeit eingewirkt hatte, goss man warmes Wasser in den Apparat. Die Schmelze löste sich unter Wasserstoffentwicklung, die zwar schwach aber constant war, und es blieb dabei ein schwarzer pulverförmiger Rückstand ungelöst, von welchem die geschmolzene Masse ganz durchgesetzt war. Durch Schlemmen mit Wasser in Bechergläsern liessen sich die feinsten und leichtesten Theile dieses Rückstandes, welche längere Zeit in der Flüssigkeit aufgeschlemmt blieben und viel Niobsäure enthielten, von den gröberen und schwereren Theilen ab scheiden, welche sich bald wieder auf dem Boden der Gefässe absetzten. Das letztere Präparat wusch man mit Wasser völlig chlorfrei, behandelte es dann mit Alkohol und schliesslich mit Aether und trocknete zuletzt bei 100° im Luftbad, wobei es keine Veränderung erlitt.

Die Ausbeute von anwendbarem Materiale war nicht besonders gut und betrug bei Weitem nicht die Hälfte des theoretisch Berechneten. Das Reductionsproduct bestand aus einem feinen, für das unbewaffnete Auge schwarzem, mattem Pulver. Unter dem Mikroskope zeigte es sich zusammengesetzt aus kleinen, metallisch glänzenden, schlackenähnlichen, rauhen Massen von grauweisser bis silberweisser, bisweilen gelblicher Farbe; auch liessen sich einige isolirte, sehr glänzende Pünktchen (Krystalle?) in den Präparaten wahrnehmen. An der Luft nimmt die Substanz begierig Feuchtigkeit auf; sie enthielt nämlich nach der oben erwähnten Behandlung und nachdem sie einige Zeit an der Luft aufbewahrt war, etwa 1 pCt. hygroskopisches Wasser. Erhitzt man das Pulver in einem kleinen sehr engen Proberöhrchen über freier Flamme, so wurde diese Feuchtigkeit ausgetrieben und setzte sich in dem kalten Theile des Röhrchens tropfenförmig ab, ohne dass die Substanz übrigen sich veränderte; steigerte man die Hitze bis zum gelinden Glühen, so nahm die Substanz langsam Sauerstoff auf und bildete Niobsäure, ohne Feuer zu fangen. Auf dem Platinblech geglüht, verbrannte das Pulver momentan mit lebhaftem Glanze und wenn man dasselbe in die Flamme eines Gasbrenners einstreute oder einblies, so entstand durch unzählige kleine leuchtende Punkte ein schöner Feuerregen.

Von Salzsäure und Salpetersäure scheint die Substanz gar nicht angegriffen zu werden, weder in der Kälte, noch in der Hitze; ebenso wenig wird sie von Königswasser und verdünnter Schwefelsäure gelöst. Concentrirte Schwefelsäure und schmelzendes saures Kaliumsulfat greifen dieselbe leicht an; concentrirte Flusssäure löst die Substanz unter lebhafter Wasserstoffentwicklung. Beim Erhitzen im Chlorgas verbrennt sie zu leichtflüchtigem gelben Chlorid und in Schwefeldämpfen unter schwacher Feuererscheinung zu schwarzem feuerfestem Schwefelniob. Salzsäure wirkt, wie schon erwähnt, auf dem nassen Wege nicht ein; erhitzt man aber das Präparat in trockenem Chlorwassergase, so verbrennt dasselbe schon vor dem Rothglühen und diese Reaction, welche in einem Glasrohre mit luftfreiem Chlorwasserstoff vorgenommen wurde, veranlasste die Entstehung von nicht weniger als vier verschiedenen Chloriden des Niobs. Unter diesen sind zwei im Clorwasserstoff leicht flüchtig, die andern zwei sehr schwer flüchtig. Die beiden ersteren, das eine gelb und das zweite weiss, wurden sehr leicht in die vorderen Theile des Rohres verflüchtigt, die beiden letzteren setzten sich auch bei voller Gasflamme unmittelbar vor und über die Stelle, an welcher die Chloride gebildet waren, ab und bildeten das eine einen braunen Anflug auf dem Glasrohre, das andere dagegen ein sehr feines Gewebe von kleinen, glänzenden weissen Schuppen mitten im Rohre. Das Hauptproduct der genannten Reaction bestand augenscheinlich aus dem weissen

leichtflüchtigen Chloride, welches eine wollähnliche Masse bildete, und unmittelbar vor demselben setzte sich das gelbe Niobchlorid ab.

Als wie 0.2550 g des fraglichen, von hygroscopischer Feuchtigkeit vorher sorgfältig befreiten Reductionsproductes aus Niobfluorkalium und Natrium in ein Porzellanschiffchen eintrugen, um es mittelst trockenem Sauerstoff in einem Glasrohre zu verbrennen, beschlug sich zu unserer Ueberraschung das Rohr mit einer geringen Menge Wasser und ergab einen feuerfesten Verbrennungsrückstand von 0.3349 g. Die Gewichtszunahme oder 0.0799 g, entsprechend 31.33 pCt. der eingewogenen Substanz. Es war demnach einleuchtend, dass die Verbindung, der Hauptsache nach, analog mit Marignac's Reductionsproduct war, mit dessen Eigenschaften dieselbe auch, insofern jene von Marignac angegeben wurden, gut übereinstimmte.

Die nähere Zusammensetzung des Präparates wurde durch folgende Bestimmungen entschieden:

1) 0.2068 g sorgfältig getrocknete Substanz ergab beim Verbrennen in Sauerstoff 0.0146 g Wasser, das in einem mit porösem Chlorkalium gefüllten Röhrchen aufgenommen und gewogen wurde, und 0.00162 g oder 0.78 pCt. Wasserstoff enthält. Der Verbrennungsrückstand wog 0.2737 g, die Gewichtszunahme betrug demnach 0.0669 g oder 32.35 pCt. vom Gewicht der eingewogenen Substanz.

2) 0.2382 g trockne Substanz ergab 0.0177 g Wasser = 0.00197 g oder 0.83 pCt. Wasserstoff und einen Verbrennungsrückstand von 0.3139 g; Gewichtszunahme also = 0.0757 g oder 31.78 pCt.

3) 0.9170 g von dem in den vorigen Verfahren erhaltenen Verbrennungsrückstand wurde in einem Platintiegel mit 5—6 mal so viel saurem Kaliumsulfat geschmolzen, wobei eine dunkelgelbe, klare, flüssige Schmelze sich bildete, die nach dem Erkalten zu einem schönen, gelbfarbigen, stark lichtbrechenden und durchscheinenden Glase erstarrte. Dasselbe wurde eine Zeit lang mit Wasser in einer Platinschaale gekocht, dabei ausgeschiedene Niobsäure abfiltrirt und gewaschen, das Filtrat mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgesüsst, dann in Salzsäure gelöst, die Lösung wieder mit Ammoniak gefällt, das Ferrihydrat vollkommen chlorfrei gewaschen; dasselbe lieferte nach dem Glühen 0.0089 g oder 0.97 pCt. Eisenoxyd.

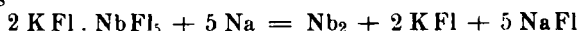
Nach diesen Bestimmungen bestand das von uns dargestellte Reductionsproduct aus:

Niobwasserstoff, $\text{HNb}$	. . . . .	77.50 pCt.
Niobsäure, $\text{Nb}_2\text{O}_5$	. . . . .	21.53 »
Eisenoxyd, $\text{Fe}_2\text{O}_3$	. . . . .	0.97 »
		100.00 pCt.

Man berechnet, dass das so zusammengesetzte Präparat 0.82 pCt. Wasserstoff enthält und in seinem feuerfesten Verbrennungsrückstand

31.81 pCt. Sauerstoff aufnehmen muss, während die analytischen Bestimmungen als Mittel ergaben 0.81 pCt. Wasserstoff und eine Gewichtszunahme von 31.79 pCt.

Dass dieses Reductionsproduct sich unter den bei unserem Versuche obwaltenden Umständen bilden konnte, ist sehr bemerkenswerth. Das Vereinigungsbestreben zwischen Niobium und Natrium muss sehr lebhaft sein, da Niobnatrium generirt wurde, obwohl nicht mehr Natrium vorhanden war, als genau die Quantität, welche nach der Gleichung:



berechnet war, um aus dem Niobfluorid metallisches Niob zu isoliren.

Es erübrigt noch zu erwähnen, dass wir die Molecularwärme nicht nur des Niobwasserstoffes, sondern auch der reinen Niobsäure ermittelt haben. Die Einzelheiten dieser Arbeit werden demnächst in »Zeitschrift für physikalische Chemie« veröffentlicht; wir beschränken uns hier darauf, nur das Hauptresultat dieser Untersuchung anzuführen:

	100-0°	210.5-0°	301.5-0°	440-0°
Molecularwärme des Niobwasserstoffs	9.3	8.8	8.3	7.9
» der Niobsäure	31.7	31.8	33.3	36.1.

Mit steigender Temperatur nimmt also dieser Werth für Niobwasserstoff merkwürdigerweise ab, derjenige für Niobsäure jedoch ganz regelmässig zu. Analoge Werthe für andere Wasserstoffverbindungen und Pentoxyde liegen bis jetzt nicht vor.

Stockholm, im Mai 1887.

### 362. Gerhard Krüss und L. F. Nilson: Ueber Kaliumgermanfluorid\*).

(Eingegangen am 22. Mai.)

Da fast alle vierwerthigen Elemente wie Silicium, Titan, Zirkonium, Zinn, Blei, Thorium in der Natur zusammen mit Niob und Tantal vorkommen, so richteten wir bei der oben mitgetheilten Verarbeitung des Fergusonites von Arendal unser Augenmerk auch darauf, ob in dem Gemisch der aus dem Minerale erhaltenen Kaliumdoppelfluoride sich auch Kaliumgermanfluorid vorfand. Wenn die Anwesenheit des Letzteren

\*) Oefvers. af k. Swenska Vetenskaps Akademiens Förhandlingar 1887, No. 5. Der k. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm in der Sitzung vom 11. Mai 1887 mitgetheilt.