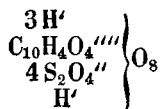
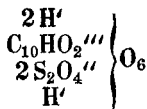


dahin gestellt lassen, doch dürfte die Annahme zweier verschiedener organischer Radicale in diesen Säuren nicht zu gewagt erscheinen :



Thiochronsäure



Euthiochronsäure.

15. März 1860.



Ueber eine eigenthümliche Säure, Diansäure, in der Gruppe der Tantal- und Niobverbindungen;

von *Fr. v. Kobell**).



Bei Bearbeitung einer neuen Auflage meiner mineralogischen Tafeln suchte ich unter andern auch möglichst unzweideutige chemische Kennzeichen für die bekannten Tantalate und Niobate zu gewinnen, und gelangte nach mancherlei Versuchen zu der Ueberzeugung, dafs in mehreren dieser Verbindungen eine Säure vorkomme, welche von der ächten Tantalsäure, wie sie z. B. im Tantalit von Kimito anerkannt, und auch von der Unterniobsäure des Niobits von Bodenmais verschieden sei. Da die bisherigen Arbeiten von H. Rose, Hermann, Wöhler u. A. gezeigt haben, dafs bei Beurtheilung dieser Säuren leicht Verwechslungen vorkommen können, weil die Reactionen je nach der Art der Behandlung und der Qualität der gebrauchten Reagentien

*) Aus den Bulletins der K. Bayr. Acad. d. Wissenschaften (II. Classe); Sitzung vom 10. März 1860.

mehr oder weniger verschieden ausfallen, so habe ich einen hieraus möglicherweise entspringenden Fehler zunächst dadurch zu beseitigen gestrebt, daß ich sämmtliche Proben genau in derselben Weise behandelte, wie ich hiermit ausführlich angebe.

Es wurden von jeder Probe 1,5 Grm. mit 12 Grm. Kalihydrat im Silbertiegel geschmolzen und die ruhig fließende Masse noch 7 Minuten im Flusse erhalten, mit heißem Wasser ausgelaugt, verdünnt, daß die Flüssigkeit 20 Cubikzoll maßt, und nach dem Erkalten filtrirt. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, dann wieder mit Ammoniak neutralisirt, der Niederschlag sedimentirt und decantirt. Hierauf wurde der Niederschlag, der öfters etwas von Mangan gefärbt war, mit Aetzammoniak geschüttelt und filtrirt. Ich hatte vom Ammoniak etwas mehr genommen als nöthig gewesen wäre bei einem Gehalt von 10 pC. Wolframsäure, diese aus dem Niederschlag zu extrahiren. Durch diese Behandlung war ein etwaiger Gehalt an Wolfram- oder Molybdänsäure, der die unten angegebene Reaction hätte veranlassen können, entfernt.

Um nun möglichst gleiche Quantitäten der Niederschläge, welche frisch gefällt gebraucht werden müssen, bei den Versuchen anzuwenden, machte ich mir Trichter von Stanniol, die ich wie ein Filtrum von 1 Zoll Seitenlänge zuschnitt und in einem kleinen Porcellantrichter formte. Ein solcher Trichter wurde mit dem frisch filtrirten dickbreiigen Niederschlag mittelst einer Spatel vollgestrichen, dann in eine Porcellanschale gelegt, der Stanniol auseinander gefaltet und 1 Cubikzoll concentrirte Salzsäure von 1,14 spec. Gewicht aufgegossen, zum Kochen erhitzt und dieses 3 Minuten fortgesetzt, dabei das Blech in der Flüssigkeit fleißig umgerührt.

Bei solcher Behandlung zeigte sich folgende Erscheinung :

1) Die Säure des *Tantalits von Kimito* und die des *Niobits von Bodenmais* färbten die Flüssigkeit bläulich (smalteblau), auf Zusatz von $\frac{1}{2}$ Cubikzoll Wasser in ein Glas gegossen zeigte sich die Farbe *schnell verschwindend*, das Präcipitat senkte sich *ungelöst*, beim Filtriren ging die Flüssigkeit *farblos* durchs Filtrum, das anfangs bläulich gefärbte Präcipitat wurde durch mehr aufgegossenes Wasser schnell weiß.

2) Die Säuren eines sogenannten *Tantalits von Tammela* von schwarzgrauem Pulver, die des *Euxenits*, *Aeschynits* und *Samarskits* lösten sich beim Kochen mit Salzsäure und Stanniol wie oben angegeben in 2 bis 3 Minuten zu einer dunkelblauen trüben Flüssigkeit, welche mit $\frac{1}{2}$ Cubikzoll Wasser oder etwas mehr verdünnt *vollkommen klar mit tief saphirblauer Farbe* erschien und sich ebenso filtrirte. Bei starkem Verdünnen mit dem doppelten oder dreifachen Vol. Wasser erscheint die Farbe indigblau, bläulichgrün, und nach einiger Zeit in offenen Gefäßen olivengrün und hält sich so mit allmähigem Bleichen mehrere Stunden. Die Lösung bleibt dabei vollkommen klar. In einer verschlossenen Flasche hält sich die Farbe wochenlang. Sowohl bei den Proben von 1) als bei denen von 2) setzte ich das Kochen auch länger, bis zur ziemlichen Concentration der Flüssigkeiten fort, setzte dann die Hälfte Wasser zu und goß das Ganze in ein Glas; die Erscheinungen blieben dieselben, die Säuren von 1) blieben ungelöst und filtrirten farblos, die von 2) waren klar mit blauer Farbe gelöst und filtrirten ebenso. Vom Euxenit bekam ich einmal bei solchem Einkochen eine, übrigens klare, olivengrüne Flüssigkeit, auf Zusatz von concentrirter Salzsäure und nach abermaligem Kochen mit Stanniol wurde sie wieder blau. Wenn man eine grün erhaltene Flüssigkeit dieser Art mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt und dann langsam bis zur Trübung eindampft und nun die gehörige Menge concentrirter Salzsäure zugießt und einige Minuten mit Stanniol kocht, so er-

hält man auf Zusatz von etwas Wasser immer die blaue Farbe der Lösung.

Es scheint überflüssig, zu sagen, daß eine klare blaue Flüssigkeit auch mit dieser Farbe filtrire und doch kommt der Fall vor, daß eine solche Flüssigkeit nur von einer höchst fein suspendirten Substanz gefärbt ist und das Filtrat farblos erscheint. So verhält sich nämlich die Wolframsäure, wenn man sie aus wolframsaurem Kali mit Salzsäure fällt und den Niederschlag mit concentrirter Salzsäure und Stanniol kocht. Ich erhielt so eine dunkelblaue Flüssigkeit, welche stark verdünnt vollkommen klar und hell saphirblau erschien, aber sowohl die dunkelblaue als die verdünnte hellblaue Flüssigkeit filtrirten farblos und sich selbst überlassen wurden sie ebenfalls farblos, wenn sich das suspendirte blaue Wolframoxyd, welches dabei seine Farbe behält, abgesetzt hatte.

Aus der erwähnten blauen Lösung der fraglichen Säure ist das Zinn leicht durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu entfernen und aus dem Filtrat die Säure wieder zu gewinnen, indem man sie mit Ammoniak fällt. Der Niederschlag giebt durch Kochen mit Salzsäure und Stanniol wieder die blaue Lösung. Wenn man die vom Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit (welche wegen der nöthigen Verdünnung farblos ist) langsam eindampft, so trübt sie sich bei starker Concentration. Auf Zusatz von etwas Wasser löst sich die Trübung wieder und nun bringt zugesetzte concentrirte Salzsäure einen weißen Niederschlag hervor. Hat man die Salzsäure in gehöriger Menge zurückgesetzt und kocht nun mit Einlegung eines Stanniolblechs, so zeigt sich die besprochene Erscheinung. Die Flüssigkeit wird tief blau und zeigt sich in ein Glas gegossen trübe, auf Zusatz von der Hälfte Wasser aber hellt sie sich auf und steht wie ein klarer Saphir im Glase. Man kann den ersten Niederschlag aus der Kalilösung durch Kochen mit etwas Salzsäure von einigem Mangangehalt reinigen

und mit mäßig starker Schwefelsäure kochen, ohne daß er die Eigenschaft, sich mit Salzsäure und Stanniol zu lösen, verliert. Eine so gereinigte Säure ist weiß, nimmt beim Glühen eine sehr blaß gelbliche Farbe an, die sie nach dem Erkalten wieder verliert, und sieht porcellanartig aus.

Vor dem Löthrohr löst sie sich in Borax und Phosphorsalz, ohne das Glas weder im Oxydations- noch im Reductionsfeuer zu färben. Ist das Boraxglas gesättigt, so bleibt es bei gutem Feuer nach dem Erkalten klar, bei abermaligem Anwärmen wird es dann trüb und emailartig.

Wenn man die erwähnte Säure statt mit Zinn, mit Zink und Salzsäure kocht, so erhält man die blaue Lösung nicht, das Präcipitat der Säure wird zwar blau, filtrirt aber farblos und entfärbt sich mit Wasser ohne merklich gelöst zu werden. Nur mit sehr viel Salzsäure und Zink konnte ich eine schmutzgrünliche Lösung erhalten, die aber mit der Hälfte Wasser verdünnt sich schnell bleichte, schwach grünliche Farbe zeigte und opalisirte.

Wenn man gleiche Quantitäten von der fraglichen Säure, von der Tantalsäure und der Unterniobsäure mit concentrirter Salzsäure ohne Zinn, in einem Trichter von Platinblech gemessen, in dem Verhältniß wie oben angegeben 3 Minuten lang kocht und dann in ein Glas ausgießt, so geben alle drei gelbliche milchige Flüssigkeiten; setzt man dann Wasser zu, so klärt sich schon mit einer sehr geringen Quantität die fragliche Säure vollkommen, während die Tantal- und Unterniobsäure auch bei Zusatz der vier- und fünffachen Quantität Wasser ungelöst bleiben.

Wenn man die erwähnte Metallsäure frisch gefällt mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte Säure, 5 Vol. Wasser) zum Kochen erhitzt, die trübe Flüssigkeit in ein Glas gießt und Körner von destillirtem Zink hineinwirft, so färbt sich nach einigen Minuten die vorher weißse Säure

ziemlich stark smalteblau, auch dunkelblau, und behält diese Farbe bei Zusatz von Wasser ziemlich lange, filtrirt übrigens farblos. In diesem Verhalten hat sie Aehnlichkeit mit der Unterniobsäure, während die Tantalsäure in gleicher Weise behandelt nur blafsblau gefärbt wird und auf Zusatz von Wasser diese Farbe sogleich verliert. Dieses verschiedene Verhalten von Tantalsäure und Unterniobsäure ist schon von H. Rose als charakteristisch erwähnt worden; als ich den Versuch, nämlich durch Anwendung der Siedehitze, abänderte, ging die Wirkung nur viel rascher vor sich und wurde der Unterschied der Farben merklicher. Ich halte diese Reaction zur Unterscheidung der Tantalsäure von den ähnlichen anderen Säuren für die sicherste, wenn man nämlich nicht auf das Verhalten der Chloride u. s. w. eingehen will. Für die qualitative Prüfung wäre daher die Untersuchung einer Säure damit zu beginnen, sie aus der Kalilösung wie angegeben zu fällen und mit dem frisch gefällten Präcipitat unter Berücksichtigung der oben angegebenen Masse die Löslichkeit mit Salzsäure und Stanniol zu untersuchen. Löst sich die Säure nicht zur blauen Flüssigkeit, wenn nach drei Minuten Kochen $\frac{1}{2}$ oder 1 Cubikzoll Wasser zugegossen wird, so ist sie Tantalsäure oder Unterniobsäure, und der Versuch mit Schwefelsäure und Zink wird hier weiter entscheiden. Ich glaube wenigstens, dafs damit die Bestimmungen in Beziehung auf Richtigkeit mindestens dieselbe Wahrscheinlichkeit haben werden, als mit andern Mitteln, die bisher angewendet wurden, und, wie die mehrfach wechselnden Deutungen der Säuren des Euxenits, Yttertantals, Samarskits u. s. w. zeigen, keine ganz verlässigen Resultate gegeben haben.

Was nun die von mir aufgefundene Säure betrifft, welche sich mit Salzsäure und Zinn so merkwürdig leicht zu der erwähnten blauen Flüssigkeit löst, so ist sie durch dieses Verhalten sicher und leicht sowohl von der Tantalsäure als von

der Unterniobsäure zu unterscheiden, und offenbar weit schärfer als Tantal- und Unterniobsäure unter sich, und scheint mir die oben beschriebene Art ihrer Darstellung und die Vergleichung mit ähnlichen unter ganz gleichen Umständen den Gedanken an eine etwaige Allotropie oder an eine bisher nicht beachtete Oxydationsstufe des Tantals oder Niobs auszuschließen und die Säure als eine eigenthümliche anzusprechen zu sein. Bekanntlich hat schon Hermann vor längerer Zeit im Samarskit (dem früheren Uranotantal) eine eigenthümliche Säure angenommen, die er Ilmensäure nannte, es fehlten ihm aber die Mittel, diese Säure scharf genug zu characterisiren, und konnte H. Rose damals Punkt für Punkt für seine Niobsäure (jetzt Unterniobsäure) nachweisen, was Hermann für die Ilmensäure als eigenthümlich geltend machen wollte, so daß Hermann seine Säure zuletzt dem Niob zugeordnet und als eine niobig-niobsaure Verbindung erklärt hat*). Daß die von mir gefundene Säure ein Oxyd des Niobs sei, ist nach den bestehenden Erfahrungen nicht anzunehmen; denn wäre sie ein niedereres Oxyd als die vorkommende Unterniobsäure, so müßte sie beim Schmelzen mit Kali in einem offenen Tiegel in diese Unterniobsäure übergehen, da nach H. Rose das Niob selbst durch kochendes Kali zu unterniobsaurem Kali aufgelöst wird, wäre sie aber ein höheres Oxyd als die Unterniobsäure, so müßte sie bei der Reduction mit Zinn ebenfalls in diese übergeführt werden und sich daher weder in Salzsäure unter den erwähnten Verhältnissen auflösen, noch der Lösung die blaue Farbe ertheilen, wie es doch der Fall ist. Gleiches gilt, wenn man sie als ein Oxyd des Tantals betrachten wollte, sie müßte bei der erwähnten Behandlung immer zur bekannten Tantalsäure werden und

*) Nach Hermann färbt sie vor dem Löthrohr das Phosphorsalz dunkelbraun.

sich daher auch wie diese verhalten, was nicht stattfindet. Es hat seiner Zeit H. Rose gezeigt, daß die Metallsäure des Bodenmaiser Tantalits verschieden sei von der einiger finnländischen Tantalite und hat sie zum Unterschied Niobsäure (gegenwärtig Unterniobsäure) genannt und den bis dahin sogenannten Tantalit als Niobit bezeichnet; nach meinen Versuchen findet nun derselbe Fall statt mit den Säuren des Tantalits von Kimito und des von mir untersuchten von Tammela, ich will daher die Säure von diesem, welche die Verschiedenheit zunächst anzeigte, nach der Diana taufen und *Diansäure* nennen, das Radical *Dian*, *Di*, und das diese Säure enthaltende Mineral von Tammela — *Dianit*.

Außer den angegebenen Mineralien scheint diese Säure ebenfalls, doch weniger rein, im Tantalit aus Grönland, im Pyrochlor vom Ilmengebirg und im braunen Wöhlerit (den gelben habe ich nicht untersucht) enthalten zu sein, doch konnte ich von diesen Mineralien nur kleine Quantitäten anwenden und die nöthigen Untersuchungen nicht vollständig genug anstellen. Ein kleines Stück von schwarzem Yttertantal, angeblich von Ytterby, gab die Reaction der Diansäure, eine zweite Probe aber aus der Leuchtenberg'schen Sammlung, deren spec. Gewicht ich bestimmen konnte und 5,55 fand, liefs die Säure als Tantalsäure erkennen. Die erstere Probe ist also eine andere Species, deren spec. Gewicht ich nicht bestimmen konnte.

Wenn derlei Verbindungen zugleich Titansäure enthalten, so findet sich diese in dem von der Kaliauslaugung bleibenden Rückstand und kann darin leicht aufgefunden werden, selbst wenn dieser Rückstand noch einen kleinen Antheil Diansäure enthält. Man kocht den Rückstand mit concentrirter Salzsäure, filtrirt und kocht das Filtrat mit Einlegung eines Stanniolblechs weiter. Ist keine Diansäure, aber Titansäure vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit beim Concentriren schön viol-

blau und diese Farbe ändert sich sehr characteristisch beim Verdünnen mit Wasser in *rosenroth*. Letztere Farbe behält die Flüssigkeit mehrere Tage und länger. Enthält die Lösung neben der Titansäure noch etwas Diansäure, so dominirt die blaue Farbe der letztern, beim Verdünnen aber kommt in einem offenen Glase nach einigen Stunden die Rosenfarbe der Titansäure zum Vorschein, weil die Färbung der Diansäure allmählig verschwindet. Auf diese Weise erkannte ich den Gehalt an Titansäure (wie er auch auf anderem Wege nachgewiesen ist) im Aeschynit, Pyrochlor und Euxenit.

Ob die genannten Species in allen Varietäten und von allen Fundorten meine Diansäure enthalten, kann ich natürlich nicht sagen, bei den Tantaliten von Tammela ist sogar erwiesen, daß vielleicht die Mehrzahl Tantal säure enthält. Das spec. Gewicht dürfte wohl dabei besonders zu beachten sein. Das von mir untersuchte Mineral von Tammela, der Dianit, hat nämlich ein spec. Gewicht von 5,5, während die von H. Rose, Weber, Jacobson, Brooks, Wornum und Nordenskiöld analysirten Tantalite von daher 7,38 bis 7,5 und mehr zeigten; auch der Tantalit von Kimito, aus welchem ich die zur Untersuchung gebrauchte Tantal säure darstellte, hat ein Gewicht von 7,06. Das Strichpulver des Dianits ist ferner, wie schon gesagt, schwarzgrau, während es bei den von Jacobson analysirten Tantaliten von Tammela dunkelbraunroth angegeben wird, wie beim Tantalit von Kimito.

Uebrigens hat der Dianit ganz das Aussehen der finnländischen Tantalite. Die untersuchte Probe wurde von einem gegen zwei Zoll großen tafelförmigen zerbrochenen Krystall genommen, an welchem aber nur zwei Flächen vorhanden sind. Ihr Neigungswinkel zu einander, mit dem Anleggoniometer gemessen, beträgt nahezu 151° ; ob das die Flächen t und r bei Naumann (Tantalit), oder t und q sind, oder andere, ist natürlich nicht zu bestimmen. Vor dem Löthrohr

zeigt der Dianit gegen den Tantalit von Kimito verglichen keine merkliche Verschiedenheit.

Der von mir untersuchte Samarskit ist vom Ilmengebirg; ich gebrauchte ganz reine frische Stücke mit muschligem Bruch und starkem, etwas metallähnlichem Glasglanz. Der Euxenit ist von Alva bei Arendal (von Krantz bezogen), der Aeschynit vom Ilmengebirg aus der Leuchtenberg'schen Sammlung.

Während ich Obiges niederschrieb, schickte ich etwas von der Säure des erwähnten Dianits an Herrn Prof. H. Rose und theilte ihm das Wesentliche des Aufsatzes mit, indem ich ihn bat, mir seine Ansicht über den Fall auszusprechen. Professor Rose hatte die Güte, das Chlorid dieser Säure darzustellen und schrieb mir, daß er dabei eine Spur von Wolframsäure gefunden habe, daß von dieser wohl die von mir beschriebenen Reactionen herrühren könnten, und er rathe zunächst, die Säure nach seiner Methode durch Schmelzen mit kohlen saurem Natron und Schwefel u. s. w. zu reinigen. Der Fall sei ähnlich dem, welcher Hermann getäuscht habe.

Ich hatte nun wohl an der so leichten Auflöslichkeit der Diansäure in Salzsäure ceteris paribus verglichen mit der ächten Tantal- und Unterniobsäure ein charakteristisches Kennzeichen für jene erkannt, aber nachzuweisen, daß auch das Blaufärben mit Salzsäure und Zinn der fraglichen Säure angehöre und nicht von Wolframsäure herrühre, war zu ihrer Charakteristik wenigstens ebenso wesentlich zu achten. Bei der angegebenen Behandlung mit Ammoniak konnte freilich nur wenig Wolframsäure die Diansäure verunreinigen, aber gleichwohl konnte man das Blaufärben dieser zuschreiben. Der Plan, hierüber klar zu werden, war bald gemacht. Ich versuchte zunächst die nichtfärbende Tantal- und Unterniobsäure durch Zusatz von Wolframsäure zum Färben zu bringen

und dann zu sehen, in wie weit eine so gemischte Säure durch Ammoniak, wie ich in meinen ersten Versuchen gethan, zu reinigen sei. Ich bereitete wolframsaures Kali von bestimmtem Gehalt und mischte es mit Lauge von Tantalsäure in solchem Verhältniss, dafs auf 84 Theile Tantalsäure 16 Theile Wolframsäure kamen, gleichsam der Kalilösung eines Tantalits entsprechend, der nur aus Tantal- und Wolframsäure bestand. Das Gemisch wurde zu gleichen Theilen (mit einem graduirten Glase gemessen) in zwei Portionen getheilt und mit Salzsäure gefällt. Der Niederschlag der einen Portion wurde decantirt und filtrirt, und dann ein Stannioltrichter von 1 Zoll Seitenlänge damit gefüllt, wie oben beschrieben mit 1 Cubikzoll Salzsäure von 1,14 sp. G. 3 Minuten gekocht, $1\frac{1}{2}$ Cubikzoll Wasser zugegossen und filtrirt. Das Filtrat war grünlichgelb, auf Zusatz von noch 1 Cubikzoll Wasser war die Flüssigkeit gelblich, das Präcipitat *nicht gelöst* und nach 24 Stunden setzte die abgegossene Flüssigkeit ein dunkelblaues Präcipitat ab. Derselbe Versuch ebenso mit derselben Quantität mit der Unterniobsäure angestellt, gab ein olivengrünes Filtrat, nach 24 Stunden nicht viel verändert. Neu eingekocht färbte es sich blau und filtrirte auch so. Die Unterniobsäure war dabei eben so wenig gelöst worden, als die Tantalsäure bei dem ähnlichen Versuch. Als ich aber die Niederschläge der gemischten Säuren mit Ammoniak (es war durch einen Versuch ausgemittelt worden, wieviel etwa nöthig sei, das enthaltene Quantum Wolframsäure zu lösen) schüttelte, sedimentirte, decantirte und filtrirte, verhielten sich die so behandelten Präcipitate, in derselben Weise mit Salzsäure und Stanniol 3 Minuten gekocht und mit $\frac{1}{2}$ Cubikzoll Wasser verdünnt, fast ganz wie die unmittelbar aus den betreffenden Mineralien erhaltenen, die Flüssigkeit der Tantalsäure ging farblos durch's Filtrum, die der Niobsäure mit einem schwachen Stich ins Grünliche.

Diese Versuche beweisen, daß die Tantal- und Unterniob-säuren, auch wenn sie sehr viel Wolframsäure enthalten, durch Ammoniak wenigstens in so weit gereinigt werden können, um die tiefblaue Farbe der Diansäure *nicht* hervorzubringen, daß ferner ein Gehalt dieser Säuren an Wolframsäure ihre Auflöslichkeit in Salzsäure unter den gegebenen Verhältnissen *nicht* erhöht. Letzteres Ergebniss, obwohl vor-auszusehen, war mir noch wichtiger als das Fehlen der blauen Farbe, denn daß die Trennung der Wolframsäure mit Am-moniak nur eine unvollkommene ist, davon habe ich mich bei derlei Versuchen wohl überzeugt. Um aber die letzten Zweifel über etwa mitwirkende Wolframsäure bei erwähntem Blaufärben zu beseitigen, wurde die Säure des Dianits von Tammela auch nach der von H. Rose vorgeschriebenen Me-thode auf's sorgfältigste gereinigt. Es wurde die filtrirte Säure so lange getrocknet, bis sie sich wohl zerreiben liefs; ich nahm 0,5 Grm., rieb sie mit 1,5 Grm. kohlensaurem Natron zusammen und rieb noch 0,5 Schwefel dazu. Ich schmolz das Gemenge in einem bedeckten Porcellantiegel über der Gaslampe, löste dann mit Wasser auf, decantirte u. s. w. und brachte die rückständige Säure mit Schwefel-ammonium in ein verschließbares Glas, schüttelte fleissig um und liefs sie so 24 Stunden, dann decantirte ich zweimal, kochte mit verdünnter Salzsäure, wusch aus und schlofs endlich die Metallsäure mit Kalihydrat im Silbertiegel wieder auf, fällte mit Salzsäure und filtrirte. Mit der vollkommen farblosen Säure wurde wie oben beschrieben ein Stanniol-trichter gefüllt, 1 Cubikzoll concentrirte Salzsäure zugegossen und 3 Minuten die Flüssigkeit im Sieden erhalten. Hierauf in ein Glas gegossen zeigte sie sich tiefblau und trübe, auf Zusatz der nöthigen Wassermenge aber gab sie eine pracht-voll saphirblaue, vollkommen klare Lösung, ohne eine Spur ungelösten Präcipitats. Somit ist kein Zweifel, daß nicht

nur die so sehr verschiedene Löslichkeit *ceteris paribus* in Salzsäure die Diansäure von der Tantal- und Niobsäure unterscheidet, sondern daß ihr auch die Eigenschaft des Blaufärbens unter den angeführten Verhältnissen angehört, welche den anderen Säuren fehlt.

In gleicher Weise reinigte ich die Säure des Euxenit und Samarskit, und sie verhielten sich ganz wie ich es beobachtet habe, als ich einen etwaigen Gehalt an Wolframsäure einfach durch Schütteln mit etwas Ammoniak zu entfernen gesucht hatte. Die blaue Lösung war beim Dianit und Samarskit besonders tief gefärbt, fast schwarz, und mußte das doppelte und dreifache an Wasser zugesetzt werden, um die blaue Farbe deutlich zu erkennen und zu sehen, daß die Lösung vollkommen klar sei. In einem verschlossenen Glase hielt sich die Farbe wochenlang ganz unverändert.

Die Säure des Aeschynits habe ich nicht weiter gereinigt als durch Schütteln mit Ammoniak, und da sie sich bei zwei Versuchen, abgesehen von der blauen Farbe, ebenso vollkommen löslich zeigte wie die des Dianits u. s. w., so habe ich keinen Zweifel, daß sie Diansäure sei. Die angegebenen Versuche sind alle mehrmals wiederholt worden, besonders die mit der ächten Tantalsäure, Unterniobsäure und Diansäure des Dianits von Tammela.

Das oben erwähnte sehr seltsame Verhalten der Diansäure zum Zink gegenüber dem Zinn und gegenüber der Salzsäure für sich, veranlaßte mich, noch einige Versuche zu machen. Wenn man die mit viel Salzsäure und Zink erhaltene Lösung mit etwa dem dreifachen Volum Wasser verdünnt, so hat sie eine schmutzig-gelbliche Farbe und ist momentan ziemlich durchsichtig, nach einigen Minuten aber trübt sie sich und wird undurchsichtig von einem fein vertheilten, grünlichgrauen, sich ausscheidenden Niederschlag. Nach einiger Zeit senkt sich dieser bei Zusatz von mehr

Wasser und kann decantirt werden. Die Probe mit Salzsäure und Stanniol zeigt, dafs es Diansäurehydrat ist, denn das Präcipitat löst sich, in der öfters angegebenen Weise behandelt, zur charakteristischen klaren saphirblauen Lösung. Wenn man diese blaue Lösung mit Zink einige Minuten kocht, so wird mit dem Zinn auch die Diansäure ausgefällt, das Präcipitat senkt sich über dem mit schwammigem Zinn belegten Zink leicht in lichtgrauen Flocken und die überstehende Flüssigkeit ist klar und farblos. Filtrirt man den die Flocken enthaltenden Theil und kocht die dadurch gesammelte Säure mit Salzsäure und Stanniol, so erhält man auf Zusatz von etwas Wasser wieder die blaue Lösung. So verhielten sich vollkommen gleich die Säuren des Dianits von Tammela und des Samarskits vom Ilmengebirg. Zink und Zinn verhalten sich also bei den besprochenen Lösungen der Diansäure in nicht zu erwartender Weise ganz verschieden, man kann sagen entgegengesetzt.

Wer die beschriebenen Untersuchungen wiederholen will, möchte zweckmäfsig die von mir angegebenen Mafse einhalten oder im Verhältnifs gebrauchen, denn ohne diese Vorsicht können die Eigenschaften möglicherweise nicht so klar hervortreten, als es bei Einhaltung derselben geschieht.

Ueber Chelidoninsäure, eine neue Säure aus Chelidonium majus; von *Constantin Zwenger*.

Vor mehreren Jahren liefs ich durch Herrn C. Heidenreich in meinem Laboratorium Chelidonsäure nach einer ähnlichen Methode, wie sie schon von Probst *) vorge-

*) Diese Annalen XXIX, 117.