

## Sitzung vom 9. November.

---

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Der Präsident macht die Mittheilung, dass No. 17 der „Berichte“ mit No. 18 zusammen erscheinen wird.

Es werden gewählt:

1) zu einheimischen Mitgliedern:

die Herren

Heinr. Buff, Dr. phil., Assistent

R. Meyer, Dr. phil.

V. Meyer, Dr. phil.

} Berlin,

2) zu auswärtigen Mitgliedern:

die Herren

W. Hittorf, Professor, Münster,

Carl Schmidt, Professor, Dorpat,

C. Schorlemmer, Dr. phil., Manchester.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Prof. Dr. Max Zängerle: Lehrb. der Chemie, II. Abthlg.,  
1. Lief.

---

## Vorträge.

### 80. C. Rammelsberg: Ueber die Verbindungen des Tantal und Niobs.

Zu den größten und mühevollsten Arbeiten im Gebiete der Chemie gehört die Reihe von Untersuchungen, welche Heinrich Rose über das Tantal und Niob angestellt, und denen er die letzten zwanzig Jahre seines Lebens gewidmet hat. Immer wird die Geschichte der Wissenschaft dieser ruhmvollen Arbeiten gedenken, schon deswegen, weil die Entdeckung eines neuen Elements, des Niobs, daraus hervorgegangen ist, und weil es kaum eine andere giebt, welche umfangreicher, aber auch schwieriger und mühevoller

gewesen wäre. Sie war dies nicht allein wegen der Seltenheit der Materialien, von denen sie ausging, sondern auch wegen der wenig hervortretenden charakteristischen Unterscheidungsmerkmale höchst ähnlicher Körper, die erst durch eine lange und allseitige Prüfung und nach vielen vergeblichen Versuchen festzustellen waren, so daß der Forscher leicht getäuscht werden konnte, und seine Schlüsse erst nach langer reiflicher Erwägung fassen und aussprechen durfte.

Es ist eine eigenthümliche Fügung des Schicksals, daß bald nach dem Tode H. Rose's gewisse Hauptpunkte dieser Arbeit als Irrthümer erkannt wurden. Aber es ist gleichzeitig ein Beweis der Genauigkeit und Zuverlässigkeit in den numerischen Bestimmungen, daß diese gerade jetzt, nach Erkenntniß der Irrthümer, zu welchen H. Rose sich verleiten ließ, oft besser den Voraussetzungen entsprechen, als zuvor, und darum glaube ich, es ist unumgänglich nöthig, die von H. Rose gefundenen Thatsachen auf die durch Marignac's und Deville's Arbeiten gegebene Grundlage zu beziehen, und somit festzustellen, in wie weit der Inhalt jener grossen Zahl von Abhandlungen, in denen der Verfasser seine Resultate niedergelegt hat, diesen Grundlagen entspricht, und also auch jetzt und in Zukunft für die Wissenschaft Geltung hat. Im Nachfolgenden will ich versuchen, diese Aufgabe zu lösen, und beginne mit einer historischen Darlegung des Gegenstandes.

Hatchett entdeckte 1801 in einem schwarzen Mineral aus Massachusetts eine neue Metallsäure, die er Columbiumoxyd nannte, wonach das Mineral den Namen Columbit erhielt.

Im folgenden Jahre fand Ekeberg in einem Mineral von Kimito in Finnland (Tantalit) und in einem anderen von Ytterby in Schweden (Yttrotantalit) ein Tantaloxyd, und Klaproth bestätigte die Eigenthümlichkeit des Körpers, den er Tantalerde nannte. Gehlen erkannte den Tantalit von Bodenmais in Baiern, während vorher schon Wollaston behauptet hatte, daß Columbium und Tantal identisch wären.

Gahn und Eggertz, besonders aber Berzelius verdanken wir specielle Untersuchungen des Tantals, Analysen der schwedischen und finnländischen Tantalzerze, die Kenntniß der Fluorverbindungen, eines Chlorids und der Säure, welche nun als Tantalsäure bezeichnet wurde. Berzelius, Thomson, Wöhler, Hartwall, Hermann, Scheerer und N. Nordenskiöld haben das Vorkommen des Tantals in den Mineralien weiter verfolgt, indessen kann man auch heute noch behaupten, daß das Tantal zu den seltensten Elementen gehört, und an keinem Orte grössere Mengen vorgekommen sind.

Schon Breithaupt hatte darauf aufmerksam gemacht\*), und

---

\*) J. f. pr. Chem. Bd. 4. S. 268.

G. Rose hatte durch genaue Messungen bewiesen\*), daß der Tantalit aus Baiern und Nordamerika isomorph ist mit dem Wolfram. Ferner hatte Wollaston hervorgehoben, daß die Tantalite an sich und die aus ihnen abgeschiedene Tantalsäure im Volumgewicht oft sehr verschieden sind. Diese Umstände bewogen H. Rose zu einer näheren Untersuchung der Tantalsäure, deren Anfänge in das Jahr 1840 fallen. Er wandte zur Abscheidung der Säure die Methode an, welche Berzelius zuerst benutzt hatte: das Schmelzen mit saurem Kalisulfat, und er befreite sie von Zinnsäure und Wolframsäure, welche oft in kleiner Menge sie begleiten, durch Digestion mit Schwefelammonium.

Zunächst kam er zu dem Resultat, daß die Säure des finnländischen und schwedischen Tantalits, also diejenige, auf welche allein Berzelius' Angaben sich beziehen, nur eine Substanz sei, für welche der Name Tantalsäure beibehalten werden musste. Dagegen fand er, daß im Tantalit aus Baiern und Nordamerika zwei Säuren enthalten sind, eine, welche mit der Tantalsäure sehr große Aehnlichkeit hat, und eine zweite, welche er Niobsäure nannte.

Diesen im Jahre 1844 veröffentlichten Angaben folgte zwei Jahre später eine ausführlichere Mittheilung, in welcher H. Rose die neben Niobsäure im bairischen Tantalit (Columbit) enthaltene Säure als eine eigenthümliche, von der Tantalsäure verschiedene erklärt, und sie Pelopsäure nennt. Er hatte nämlich die Säuren, mit Kohle gemengt, in Chlor erhitzt und dadurch in Chloride verwandelt. Unter diesen Umständen gaben die Säuren des bairischen Tantalits zwei Chloride, ein flüchtigeres, schmelzbares gelbes und ein minder flüchtiges, unschmelzbares weißes. Wurde das weiße Chlorid durch Wasser zersetzt, und die abgeschiedene Säure wiederum mit Kohle in Chlor behandelt, so erzeugten sich abermals beide Chloride, und dies war auch bei wiederholter Zersetzung des weißen Chlorids der Fall. Endlich aber gelangte er dahin, aus dem weißen Chlorid, nachdem es durch Erhitzen von einem nicht flüchtigen Rückstande getrennt worden, eine Säure zu erhalten, die bloß das weiße Chlorid lieferte: dies war Niobchlorid, die Säure Niobsäure.

Vergleichende Versuche mit der Säure des finnländischen Tantalits zeigten, daß bei Ausschluß aller Luft bloß ein gelbes Chlorid erhalten wird, welches dem aus dem bairischen Tantalit (Pelopchlorid) sehr ähnlich ist. H. Rose hebt ausdrücklich hervor, daß die Chloride von Tantal und Pelop und die ihnen entsprechenden Säuren einander so ähnlich seien, wie sonst kaum die Verbindungen zweier Elemente, und daß er erst nach einer langen und gründlichen Prüfung von ihrer Verschiedenheit überzeugt worden sei. Nach einer Darlegung des Verhaltens der drei Säuren äussert er, man könnte leicht verleitet

\*) Pogg. Ann. Bd. 64. S. 171.

sein, zu glauben, daß die Pelopsäure nichts als ein Gemenge von Tantsäure mit etwas Niobsäure sei, weil ihre Eigenschaften zwischen denen dieser beiden liegen, dem widersprechen aber die quantitativen Untersuchungen der Verbindungen aller dieser Stoffe.

Später fand er, daß der amerikanische Columbit sich dem bairischen gleich verhält, nur weniger Pelopsäure liefert.

Mit dem Jahre 1853 tritt die Geschichte dieser Körper in ein neues Stadium. H. Rose hatte sich inzwischen immer mehr von der Verschiedenheit der Tantal- und Pelopsäure überzeugt, allein er hatte nun einen merkwürdigen und unerwarteten Zusammenhang zwischen der Pelop- und Niobsäure gefunden.

Als nämlich eine möglichst reine Niobsäure mit einer großen Menge Kohle in Chlor gelinde erhitzt wurde, gab sie anstatt des erwarteten weißen unschmelzbaren Niobchlorids ausschließlich gelbes, schmelzbares Pelopchlorid, und wenn aus diesem die Säure dargestellt, und diese mit weniger Kohle und bei stärkerer Hitze behandelt wurde, so kamen wieder beide Chloride zum Vorschein. Hieraus folgte, daß in ihnen sowie in den aus ihnen dargestellten Säuren dasselbe Metall enthalten sei; beide Säuren können aber nicht isomere Modificationen sein, weil das gelbe (Pelop-) Chlorid mehr Chlor enthält, als das weiße (Niob-) Chlorid.

Erst fünf Jahre später, 1858, entschließt sich H. Rose, das gelbe Chlorid und dessen Säure, die frühere Pelopsäure, nun Niobchlorid und Niobsäure zu nennen, das weiße Chlorid aber, und dessen Säure, früher mit jenen Namen belegt, jetzt als Unterniobchlorid und Unterniobsäure zu bezeichnen. Analog der Tantsäure, welche Berzelius als  $Ta^2 O^3$ , H. Rose aber als  $Ta O^2$  annahm, setzte er die Niobsäure =  $Nb O^2$ , und die Unterniobsäure =  $Nb^2 O^3$ .

H. Rose erkannte sehr bald, daß beide Säuren des Niobs nicht direct in einander verwandelt werden können, und daß einzig und allein ihre Verwandlung in Chloride ein Mittel dazu ist\*). Er hob mehrfach diesen merkwürdigen Umstand hervor, der in der Chemie ohne Beispiel ist. Nach seiner Ansicht ist in den niobhaltigen Mineralien (Columbit etc.) nicht Niobsäure, sondern Unterniobsäure enthalten.

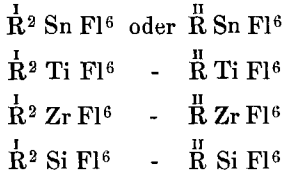
Bis zu diesem Punkte hat H. Rose seine Arbeiten geführt. Ihr schließliches Resultat war also: der schwedische und finnländische Tantalit, und der Yttrotantalit enthalten Tantsäure; der bairische, russische, amerikanische, grönländische Columbit, der Samarskit etc. enthalten Unterniobsäure.

Marignac, dem wir eine Reihe sehr wichtiger Arbeiten über

---

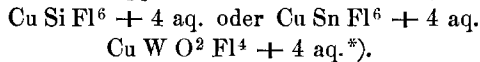
\*) Nur beim Schmelzen mit saurem Ammoniaksulfat erhielt er, wie er wenigstens glaubte, eine partielle Reduction der Niobsäure.

die Form und Zusammensetzung der Doppelfluorüre des Zinns, Titans, Zirkoniums und Siliciums verdanken, aus denen namentlich die gleiche Zusammensetzung der entsprechenden Säuren ( $\text{SnO}^2$ ,  $\text{TiO}^2$ ,  $\text{ZrO}^2$ ,  $\text{SiO}^2$ ) folgt, insofern die Salze



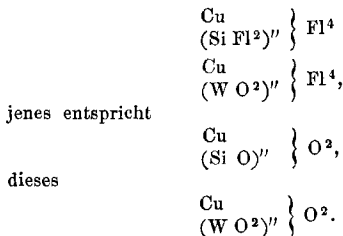
unter sich, entweder wasserfrei oder bei gleichem Krystallwassergehalt isomorph sind, untersuchte auch die analogen Wolframverbindungen. Schon Berzelius hat gezeigt, daß beim Wolfram solche Doppelfluorüre nicht darzustellen sind, sondern daß beim Behandeln eines Oxywolframiats mit Fluorwasserstoff nur die Hälfte des Sauerstoffs durch Fluor ersetzt wird. Man hat die entstehenden Salze (Fluoxywolframate) als Verbindungen von wolframsauren Salzen mit Doppelfluoriden betrachtet.

Marignac zeigte nun, daß auch diese Körper isomorph sind jenen sauerstofffreien Doppelfluoriden von Zinn etc., also z. B.:



Marignac dehnte diese Untersuchungen auf das Niob aus, und fand, daß H. Rose's Unterniobsäure, bei Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure und einem Fluormetall, eine Reihe von Verbindungen giebt, welche mit den vorhergenannten gleichfalls isomorph sind. Er überzeugte sich zugleich, daß diese Salze, analog denen des Wolframs, sauerstoffhaltig, d. h. Fluoxyniobate sind, daß sie aus Fluorüren und einem Nioboxyfluorid bestehen, und erst durch ein Uebermaß von Fluorwasserstoffsäure in Doppelfluoride verwandelt werden, welche dann durch Wasser wieder in jene beiden zerfallen. Die Analyse lehrte nun, daß das Fluorid des Niobs =  $\text{Nb Fl}^5$ , das Oxyfluorid =  $\text{Nb O Fl}^3$  ist, und daraus folgte, daß die sogenannte Unterniobsäure aus 2 Atomen Niob und 5 Atomen Sauerstoff besteht\*\*). Als

\*) Der Grund scheint in der Existenz zweierthiger Radikale zu liegen:



\*\*) Compt. rend. Séance du 30. Janvier 1865. Bibl. univ. T. XXIII.

Marignac die Säuren aus dem Columbit von Bodenmais, Nordamerika und Grönland mit Fluorwasserstoff und Fluorkalium behandelte, erhielt er zuerst das sehr schwerlösliche Kaliumtantalfuorid, und sodann das zehnmal leichter lösliche Kaliumnioboxyfluorid. Mit vollem Recht hat Marignac für H. Rose's Unterniobsäure den Namen Niobsäure beibehalten.

Nicht minder wichtig ist die Entdeckung Marignac's, daß das Kaliumtantalfuorid isomorph ist mit dem Kaliumniobfluorid, daß beide  $= K^2 Ta F_{17}$  und  $K^2 Nb F_{17}$  sind, denn daraus folgt unmittelbar, daß die Tantalsäure, analog der Niobsäure,  $Ta^2 O_5$  ist. Die natürlichen Verbindungen beider Säuren sind vortreffliche Beweise für ihre Isomorphie.

Diese ebenso neuen wie einfachen Resultate, wonach die Columbite Niob- und Tantalsäure enthalten, beweisen mithin, daß H. Rose's Niobsäure eine Gemenge war, und daß sein gelbes Niobchlorid aus Niob- und Tantalchlorid bestand.

Inzwischen hatten Deville und Troost die Dampfdichte des weißen sogenannten Unterniobchlorids bestimmt\*), und ganz in Uebereinstimmung mit Marignac daraus gefolgert, daß dieser Körper ein dem Oxyfluorid analoger, ein Oxychlorid,  $Nb O Cl^3$  sei. Das gelbe Niobchlorid H. Rose's aber ergab eine Dichte, welche der Zusammensetzung  $Nb Cl^5$ , nicht aber der angenommenen  $Nb Cl^4$  entspricht, und nun zeigte Marignac durch die Analyse, daß dieser Schluss vollkommen begründet ist, und daß die reine (tantalfreie) Niobsäure identisch ist mit der Unterniobsäure.

Alle diese unerwarteten Entdeckungen werfen ein klares Licht auf H. Rose's große Arbeit. Denn man sieht nun, daß er im Anfange seiner Untersuchungen ganz richtig erkannt hatte, wie der Columbit eine besondere Säure enthält (Niobsäure, später Unterniobsäure) neben einer anderen, die er anfänglich für Tantalsäure hielt, später für eine besondere Säure (Pelopsäure, dann Niobsäure) erklärte, die aber, aus dem gelben Chlorid erhalten, in der That bloß ein Gemenge von Tantal- und Niobsäure war. H. Rose's Irrthum nahm also seinen Anfang, als er aus seiner Niobsäure durch viel Kohle und in gelinder Hitze bloß ein gelbes Chlorid erhielt, und nun glaubte, dasselbe sei identisch mit dem aus der rohen Säure erhaltenen, welches, wie wir jetzt begreifen, ein Gemenge von Niob- und Tantalchlorid sein mußte. Dieser für den ganzen weiteren Verlauf seiner Arbeiten verhängnißvolle Irrthum war allerdings ein höchst verzeihlicher, da die Schmelzpunkte beider Chloride nur um  $9^0$ , ihre Siedepunkte um  $14^0,5$  (Deville) differiren. Kein Chemiker wäre aber fähig gewesen, die Gegenwart des Tantalchlorids in diesem Ge-

\*) Compt. rend. Séance du 12. Juin 1865.

menge zu erkennen, und erst das Studium der Fluorverbindungen hat ein Mittel geliefert, die Gegenwart des Tantals unzweifelhaft zu constatiren.

Die Sache steht also heute so:

Es giebt zwei ähnliche Säureanhydride, deren Zusammensetzung eine analoge ist,  $Ta^2 O^5$  und  $Nb^2 O^5$ . Jenes enthält 18, dieses nahe 30 pCt. Sauerstoff. Jenes hat ein Volumgewicht von fast 8,0, dieses höchstens 4,5. Der Tantalensäure entspricht ein gelbes Chlorid, dessen Siedepunkt =  $241^0,6$  ist. Der Niobsäure entspricht ein ganz ähnliches gelbes, bei  $226^0$  siedendes Chlorid, aber gleichzeitig bildet sich ein weißes unschmelzbares, erst bei  $400^0$  flüchtiges Oxychlorid,  $Nb O Cl^3$ , welches direct erhalten werden kann, wenn man die Dämpfe des  $Nb Cl^5$  über glühende  $Nb^2 O^5$  leitet ( $Ta^2 O^5$  wird durch  $Ta Cl^5$  nicht verändert).

Die Tantalensäure wird durch  $HFl$  in  $Ta Fl^5$  verwandelt, und dies verbindet sich mit  $KFl$  zu dem äußerst schwerlöslichen Doppelfluorid  $K^2 Ta Fl^7$ . Niobsäure aber giebt mit  $HFl$  ein Oxyfluorid, welches sich mit  $KFl$  zu einem leicht löslichen Kaliumnioboxyfluorid,  $K^2 Nb O Fl^5$  vereinigt. Durch freie  $HFl$  wird dasselbe in ein Doppelfluorid  $K^2 Nb Fl^7$  verwandelt, dem Tantal Salz isomorph, aber mit Wasser wieder das Oxyfluorid erzeugend.

Tantalit und Columbit enthalten beide Säuren, jener ist aber reicher an Tantalensäure, und das Volumgewicht dieser Mineralien ist um so größer, je mehr sie von derselben enthalten.

H. Rose, der Entdecker der aus Metallsäuren entstehenden Oxychloride des Chroms, Molybdäns und Wolframs, verkannte also die Natur des Nioboxychlorids, er nahm es für ein reines Chlorid (Unterniobchlorid), gleichwie Berzelius das ganz ebenso zusammengesetzte Vanadinoxchlorid verkannte, was die schöne Arbeit von Roscoe erwiesen hat. Tantal, Niob und Vanadin bilden gleich dem Phosphor die Säureanhydride  $R^2 O^5$ , und die Oxychloride von Niob, Vanadin und Phosphor sind  $R O Cl^3$ , während die Säureanhydride aus Chrom, Molybdän und Wolfram =  $R Q^3$ , und ihre Oxychloride  $R O^2 Cl^2$  sind.

Die Atomgewichte von  $Mo$  und  $W$ , 92 und 184, sind = 1 : 2; die von  $Nb$  und  $Ta$ , vorläufig = 94 und 182 angenommen, sind fast dieselben; ein sehr bemerkenswerther Umstand.

Ich hebe hier nicht weiter die schönen Arbeiten von Marignac über die Verbindungen des Tantals und Niobs hervor; ich will nur hinzufügen, daß es ihm glückte, im Columbit, neben der längst bekannten Zinn- und Wolframsäure, auch die Gegenwart der Titansäure nachzuweisen, und eine Methode zu finden, sie von Niob- und Tantalensäure auf indirecte Weise zu trennen.

Ebenso begnüge ich mich, darauf hinzuweisen, daß Blomstrand bei seinen Untersuchungen in diesem Gebiete zu den nämlichen Re-

sultaten gelangt ist, wie Marignac, und daß dieser auch das Verdienst hat, gezeigt zu haben, daß die von Hermann in Moskau behauptete Ilimensäure, wie schon H. Rose eigentlich bewiesen hatte, nichts als Niobsäure ist, die Diansäure v. Kobell's aber eben auch nichts anderes ist, als Niobsäure, aus Columbit und ähnlichen Verbindungen, welche vorherrschend diese Säure enthalten.

Die ursprüngliche Veranlassung zu dem Gedanken, H. Rose's zahlreiche Untersuchungen auf Grundlage der späteren Erfahrungen kritisch zu revidiren, gab ein angeblich neues schwarzes Mineral von Eydland bei Lindesnäs in Norwegen, welches ein Volumgewicht = 5,103 hat, v. d. L. unschmelzbar ist, und sich als ein Niobat und Titanat von Uran und Yttrium, mit kleinen Mengen Eisen, Cer, Calcium und Wasser herausstellte. Die Analyse ist von meinem Assistenten, Hrn. Behrend, theils mittelst saurem Kalisulfat, theils durch saures Fluorkalium mit großer Sorgfalt ausgeführt worden, und es sind dabei die neueren Erfahrungen, insbesondere Marignac's benutzt worden, einmal in Betreff der Auffindung von Tantal, welche durchaus negative Resultate ergab, andererseits hinsichtlich der Bestimmung von Niob und Titan. Die von dem Genannten zuletzt vorgeschlagene indirecte Methode besteht bekanntlich darin, daß ein gegebenes Gewicht beider Säuren mit saurem Fluorkalium geschmolzen und die Auflösung unter Zusatz von HCl und Abschluß der Luft in der Kälte mit Zink behandelt wird, welches allein die Titansäure (zu  $Ti^2 O^3$ ) reducirt, worauf man den Sauerstoffverlust durch eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali bestimmt.

Als Mittel dreier Analysen wurden gefunden:

Niobsäure	31,98
Titansäure	19,17
Uranoxydul	19,52
Yttererde	18,23
Ceroxydul	2,84
Eisenoxydul	4,77
Kalk	1,19
Alkalien	0,82
Wasser	2,40
	<hr/>
	100,92.

In einer nächstfolgenden Mittheilung werde ich die Constitution dieses Minerals, welches Euxenit ist, und seine Stellung in der Tantalitgruppe ausführlicher behandeln.