

Sitzung vom 14. December.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

No. 19 der „Berichte“ wird von der Versammlung genehmigt.

Es werden zu auswärtigen Mitgliedern gewählt:

die Herren

Greiff, Dr. phil., Cöln,
 Reinh. Hoffmann, Dr. phil., Marienberg bei Bensheim,
 A. Holdmeyer, Dr. phil., Bonn,
 Juncker, Director, Saarau i. Schlesien,
 R. Nagel, Dr. phil., Elbing,
 R. Suchsland, Swansea,
 Aug. Weyermann, Fabrikbesitzer, Elberfeld.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

C. W. Blomstrand, Die Chemie der Jetztzeit vom Standpunkte der elektro-chemischen Auffassung (ingesandt von der Winter'schen Verlagsbuchhandlung).

Arm. Fumouze, De la cantharide officinale (thèse de pharmacie).

Vorträge.

87. C. Rammelsberg: Ueber das Niob und seine Verbindungen.

Nach dem, was ich in einem früheren Vortrage*) dargelegt habe, ist für die Geschichte des Niobs aus den zahlreichen Untersuchungen H. Rose's nur dasjenige Material zu verwerthen, welches die von jenem Chemiker als Unterniobverbindungen bezeichneten Körper in sich schließt, während seine Niobverbindungen, wie wir jetzt wissen, Gemenge von Tantal- und Niobverbindungen sein müssen. Alle Pro-

*) Diese Berichte No. 17 und 18, Seite 224.

dukte des weissen unschmelzbaren Nioboxychlorids sind deshalb hier auf Grund der späteren von Marignac und Deville gemachten Erfahrungen in Betracht zu ziehen, und ihre analytischen Resultate stimmen, wie wir sehen werden, in corrigirter Form sehr gut mit den theoretischen Voraussetzungen überein.

Niob.

Das von H. Rose aus Nioboxyfluorid durch Natrium reducirte schwarze Pulver ist nicht Niob, sondern, wie wir weiterhin sehen werden, ein Oxyd NbO.

Auch Marignac ist die Darstellung des Niobs nicht gelungen, doch hat er bei dieser Gelegenheit einige interessante Verbindungen erhalten. Aus Kaliumniobfluorid und Natrium bildet sich nach der Behandlung mit Wasser ein graues Pulver, welches etwa 1 pCt. Wasserstoff enthält, und vielleicht HNb ist. Versucht man die Reduction mit Magnesium, so tritt eine heftige Detonation ein, während Aluminium genau wie beim Tantal eine Legirung $Nb^2 Al^3$ bildet. Es ist mithin das Niob zur Zeit ebenso unbekannt wie das Tantal, falls sich nicht Blomstrand's Angabe bestätigt, daß das Chlorid in Wasserstoff ein spiegelndes Metall giebt.

Atomgewicht.

Die von Marignac aus Analysen des Kalium-Nioboxyfluorids erhaltene Zahl ist 94.

H. Rose hat den Chlorgehalt des Oxychlorids $NbOCl^3$ in 10 Versuchen bestimmt. Legt man das Mittel zu Grunde, so erhält man $Nb = 98,45$, allein der Versuch mit dem höchsten Chlorbetrag giebt genau Marignac's Zahl 94.

Niobchlorid.

Die Verbindung $NbCl^5$ ist eine gelbe krystallinische Masse, nach Deville bei 194^0 schmelzend (212^0 nach H. Rose für die tantalhaltige) und bei $240^0,5$ siedend. Das Gas-V. G. ist von Deville bei $350^0 = 158$ gefunden, und da $NbCl^5 = 271,5$, so würde der berechnete Werth $= 135,75$ sein, und der Versuch wohl einer Wiederholung bedürfen.

Das Niobchlorid wird gleich dem Tantalchlorid durch Wasser vollständig zersetzt. Zu Alkohol verhält es sich ähnlich dem letzteren. Durch Kochen mit HCl und nachherigen Zusatz von Wasser entsteht eine klare Auflösung, die durch Kochen nicht und auch von Schwefelsäure in der Kälte nicht gefällt wird. Hierin liegt ein Unterschied vom Tantalchlorid.

Nioboxychlorid.

Es entsteht neben dem Chlorid beim Erhitzen eines Gemenges von Niobsäure und Kohle in Chlor, und ist H. Rose's weißes Unterniobchlorid. Leitet man die Dämpfe von Niobchlorid über erhitzte Niobsäure, so verschwindet diese durch Bildung des flüchtigen Oxychlorids vollständig (Tantalchlorid ist ohne Wirkung auf Tantalsäure). Es ist ein weißer seidglänzender Körper, der ohne zu schmelzen sich verflüchtigt. H. Rose's und Deville's Analysen stimmen unter sich und mit der Formel NbOCl^3 , welche durch das von Letzterem gefundene Gas-V. G. = 113,7 (bei 440°) vollkommen bestätigt wird, da die Hälfte des Mol.-G. 216,5 = 108,25 ist. Das Oxychlorid verhält sich zu Wasser wie des Chlorid; durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und nachherigen Zusatz von Wasser entsteht nach H. R. auch hier eine klare Auflösung, die jedoch von Schwefelsäure schon in der Kälte gefällt wird. In Kalilauge ist es unauflöslich (das Niobchlorid größtentheils, das Tantalchlorid theilweise. H. R.)

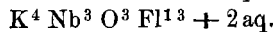
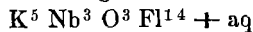
Niobfluorid und Verbindungen.

Niobsäure löst sich im ungeglühten Zustande in Fluorwasserstoffsäure auf. Durch Zusatz von alkalischen Fluorüren entstehen Doppelfluorüre $\text{R}^2 \text{NbFl}^7$.

Niobsaure Alkalien werden durch Fluorwasserstoffsäure jedoch in Fluoxyniobate verwandelt, ja diese bilden sich sogar im ersten Fall, wenn nicht ein Ueberschufs von HFl vorhanden ist.

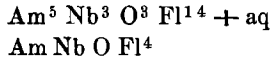
Die reinen Doppelfluoride werden durch Wasser in HFl und Fluoxyniobate zersetzt.

Kalium-Nioboxyfluorid existirt in mehreren Verhältnissen zwischen KFl und NbOFl^3 . Am häufigsten bildet sich $\text{K}^2 \text{NbOFl}^5 + \text{aq}$, in zwei und eingliedrigen Krystallen, isomorph nicht bloß mit dem entsprechenden Wolframsalz, $\text{K}^2 \text{WO}^2 \text{Fl}^4 + \text{aq}$, sondern auch mit dem reinen Doppelfluoride $\text{K}^2 \text{TiFl}^6 + \text{aq}$. — Durch Zusatz von Fluorkalium entsteht $\text{K}^3 \text{NbOFl}^6$, bei gleichzeitigem Ueberschufs von HFl bildet sich ein zwei- und eingliedriges $\text{HK}^3 \text{NbOFl}^7$, welches mit dem entsprechenden Zinnsalze $\text{HK}^3 \text{SnFl}^8$ isomorph ist. — Außerdem existiren die Verbindungen

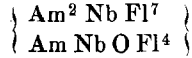


Das reine Doppelfluorid $\text{K}^2 \text{NbFl}^7$ ist zweigliedrig, isomorph mit $\text{K}^2 \text{TaFl}^7$.

Ammonium-Nioboxyfluorid. Auch hier entsteht vorzugsweise $\text{Am}^2 \text{NbOFl}^5$, zweigliedrig und isomorph mit $\text{Am}^2 \text{WO}^2 \text{Fl}^4$, aber außerdem beschreibt Marignac die Salze $\text{Am}^3 \text{NbOFl}^6$, regulär und isomorph mit $\text{Am}^3 \text{ZrFl}^7$, so wie



Versucht man aus dem ersterwähnten Oxyfluorid und HFl, das reine $\text{Am}^2 \text{Nb Fl}^7$ darzustellen, so erhält man doch nur ein Doppelsalz



H. Rose hat auch Natriumsalze untersucht, deren Selbstständigkeit indessen Zweifel erregt.

Marignac verdanken wir die Kenntnifs des sechsgliedrigen $\text{Zn Nb O Fl}^5 + 6 \text{ aq.}$, isomorph mit $\text{Zn R Fl}^6 + 6 \text{ aq.}$, wo $\overset{\text{iv}}{\text{R}} = \text{Si}$ oder Sn oder Ti, und des zwei und eingliedrigen $\text{Cu Nb O Fl}^5 + 4 \text{ aq.}$, welches die Form des Wolframsalzes $\text{Cu W O}^2 \text{Fl}^4 + 4 \text{ aq.}$, aber auch die des Titansalzes $\text{Cu Ti Fl}^6 + 4 \text{ aq}$ besitzt.

Niobsäure.

Sie gleicht in vieler Hinsicht der Tantalsäure, ist aber in der Hitze gelb, und löst sich nach dem Glühen, falls dasselbe nicht allzustark war, in Schwefelsäure auf. Gemäfs der Formel $\text{Nb}^2 \text{O}^5$ enthält sie 29,85 pCt. Sauerstoff.

H. Rose hatte sehr viele Versuche über ihr V. G. angestellt, und als Minimum 4,5, als Maximum 5,9 erhalten. Marignac fand 4,4 — 4,5.

Zersetzt man die Chloride des Niobs durch Wasser, so schlägt sich eine amorphe Säure nieder; ziehen jene aber allmähig Wasser an, so ist die Abscheidung krystallinisch. Beide Säuren, sowie die durch HCl gefällte, zeigen beim Erhitzen eine Feuererscheinung, was bei der durch Schwefelsäure abgeschiedenen nicht der Fall ist. Alle diese Körper sind Hydrate, sie geben nach dem Trocknen bei 100^0 6—9,5 pCt. Wasser, wenn man sie glüht, was auf die Existenz von $\text{Nb}^2 \text{O}^5 + \text{aq.}$ und $2\text{Nb}^2 \text{O}^5 + 3\text{aq.}$ deutet.

Niobsaure Salze.

Eine Vergleichung der Arbeiten H. Rose's und Marignac's führt zu folgenden Resultaten:

Niobsaures Kali. Niobsäure löst sich auf nassem und trockenem Wege in Kali auf, und Marignac erhielt aus solchen Lösungen ein krystallisiertes Dreiviertel-Niobat, $\text{K}^8 \text{Nb}^6 \text{O}^{19} + 16 \text{ aq.}$, welches beim Umkrystallisiren in Kali und ein zweigliedriges Siebenachtel-Niobat, $\text{K}^{16} \text{Nb}^{14} \text{O}^{43} + 32\text{aq.}$ zerfällt. Auf Zusatz von Kalilauge erhält man aus diesen Salzen ein zweigliedriges Zweidrittel-Niobat, $\text{K}^6 \text{Nb}^4 \text{O}^{13} + 13\text{aq.}$, während Kalibicarbonat aus dem Kaliumfluoxyniobat ein schwerlösliches dreifach-saures Salz $2\text{K Nb}^3 \text{O}^8 + 5\text{aq.}$ niederschlägt.

Niobsaures Natron. Niobsäure verhält sich gegen Natron ganz gleich der Tantalsäure, d. h. das Natronsalz ist in überschüssiger Basis unlöslich. Einfach niobsaures Natron, $\text{Na Nb O}^3 + 3 \text{ aq.}$ ist nach H. Rose eines der ausgezeichnetsten unter den Salzen des Tantal und Niobs. Es bedarf 200 Th. Wasser zur Lösung. Einmal wurde ein Zweidrittel-Niobat, $\text{Na}^6 \text{ Nb}^4 \text{ O}^{13} + 24 \text{ aq.}$ erhalten. — Schmilzt man die Säure mit kohlensaurem Natron, und kocht mit Wasser, so bleiben krystallinische saure Salze zurück, unter denen besonders ein Fünfviertel-Niobat, $\text{Na}^8 \text{ Nb}^{10} \text{ O}^{29} + 40 \text{ aq.}$ sich auszeichnet. — Kohlensäure schlägt aus Na Nb O^3 alle Niobsäure in Form des vierfach sauren Salzes $\text{Na}^2 \text{ Nb}^8 \text{ O}^{21} + 5 \text{ aq.}$ nieder.

Reines niobsaures Ammoniak ist nicht bekannt.

Die Salze Ag Nb O^3 , $\text{Mg Nb}^2 \text{ O}^6 + 4 \text{ aq.}$, $\text{Cu Nb}^2 \text{ O}^6 + 2 \text{ aq.}$, $\text{Hg Nb}^2 \text{ O}^6 3 \text{ aq.}$ sind von H. R. durch Fällung mittelst Na Nb O^3 dargestellt worden.

Niedere Oxyde des Niobs.

Eine Arbeit von Marc Delafontaine hat sie zum Gegenstand. Derselbe fand, daß Niobsäure in heftiger Hitze in Wasserstoff nahe 6 pCt. verliert (Tantalsäure ist im gleichen Fall unveränderlich) und ein schwarzes Oxyd $\text{Nb O}^2 = \text{Nb}^2 \text{ O}^4$ bildet, welches von Säuren und Alkalien nicht angegriffen wird und dem braunen Ta O^2 entspricht.

Niobchlorid, Oxychlorid oder alkalische Niobate gleichwie die Fluorverbindungen geben, mit HCl oder $\text{H}^2 \text{ SO}^4$ und Zink oder Zinn eine blaue Färbung, welche häufig in eine braune übergeht. Maignac hat neuerlich mittelst übermangansauren Kalis gefunden, daß die braune Flüssigkeit $\text{Nb}^3 \text{ O}^5$ enthält. Auch v. d. L. erhält man blaue und braune Gläser. Diese Bildung gefärbter niederer Oxyde scheint dem Niob eigenthümlich zu sein, und bei reiner Tantalsäure nicht einzutreten.

H. Rose, Deville und Delafontaine haben aus den Fluoriden des Niobs durch Natrium ein schwarzes Pulver erhalten, welches nicht metallisches Niob, sondern nach dem Letzteren $\text{Nb O} = \text{Nb}^2 \text{ O}^2$ ist. Vielleicht sind die glänzenden Krystalle, die Deville aus Niobchlorid und Magnesium erhielt, dasselbe Oxyd.

Schwefelniob.

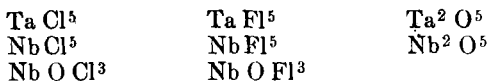
H. Rose's Versuche wurden wie beim Tantal angestellt. Von dem aus der Säure und Schwefelkohlenstoff entstehenden schwarzen Produkt liegt keine Schwefelbestimmung vor, es ist daher zweifelhaft, ob es $\text{Nb}^3 \text{ S}^5$ oder, was wahrscheinlicher ist, Nb O S ist.

Stickstoffniob.

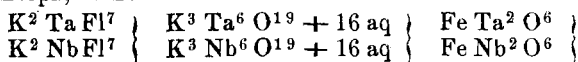
Erhitzt man Niobsäure in Ammoniak, so entsteht unter Wasser-

bildung ein schwarzer Körper, der, wenn wasserstofffrei, $Nb^5 O^6 N^4$ zu sein scheint, vielleicht aber das Nitrid von NbO ist. Aus Niobchlorid und Ammoniak bildet sich eine gelbe Verbindung, welche in der Hitze in Salmiak und eine schwarze Stickstoffverbindung zerfällt.

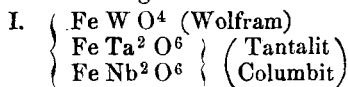
Die Fünferthigkeit des Tantal und Niob folgt aus den Verbindungen



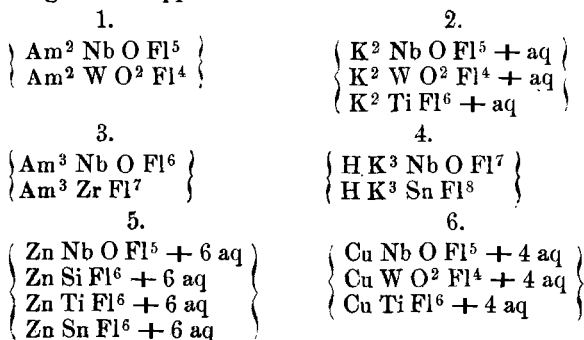
Tantal- und Niobverbindungen von gleicher Zusammensetzung sind isomorph, z. B.



Für die Constitution der Tantalate und Niobate sind, aber diejenigen Fälle von Isomorphie von besonderer Wichtigkeit, welche bei ungleicher Zusammensetzung stattfinden.



II. Folgende Gruppen:



Es sind also isomorph Verbindungen von sechswerthigen (W), fünfwerthigen (Nb) und vierwerthigen (Si, Ti, Sn, Zr) Elementen, und es sind die differenten Theile der betreffenden Moleküle:

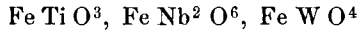


Außerdem kommen im Wolfram, gleichwie im Tantalit und Columbit fast immer Ti und Sn vor*); es ist daher wahrscheinlich, daß auch $Fe Ti O^3$ und $Fe Sn O^3$ darin als isomorphe Verbindungen ent-

*) Ueber die Isomorphie natürlicher Tantalate und Niobate mit Titanaten und Zirkoniaten behalte ich mir weitere Mittheilungen vor.

halten seien, dafs also auch Ti O^3 oder Sn O^3 als differente Theile der Mol. gelten müssen.

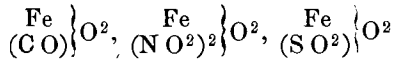
Handelt es sich darum, für die Salze



eine analoge Constitution anzunehmen, so bieten sich die entsprechenden

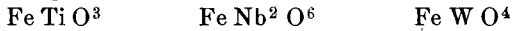


dar, welche man als

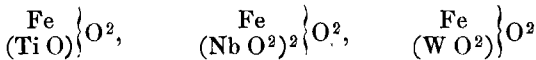


betrachtet, d. h. als Radikale enthaltend sich denkt, aus sechswerthigem Schwefel, fünfwerthigem Stickstoff und vierwerthigem Kohlenstoff entstanden, und von denen S O^2 und C O zweiwerthig sind, N O^2 einwerthig ist.

Nach Analogie denken wir uns die Salze

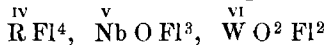


als

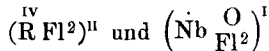


d. h. als zweiwerthige, resp. einwerthige Radikale des vierwerthigen Titans, des fünfwerthigen Niobs und des sechswerthigen Wolframs enthaltend.

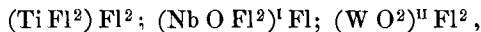
Eine analoge Constitution der isomorphen Fluorverbindungen



läßt sich unter Annahme der entsprechenden Radikale

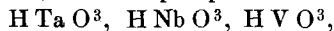


erhalten,



während andererseits bei den Tantal-Niob- und Vanadinverbindungen die Existenz eines dreiwerthigen Radikals VO , Ta O , Nb O , gleichwie PO beim Phosphor Vieles für sich hat.

Die wahre Tantal- und Niobsäure würden, gleich der Vanadinsäure der Salpetersäure, der Metaphosphorsäure etc. analog sein



doch sind alle diese Wasserstoffglieder der entsprechenden Salzreihen bis jetzt noch unbekannt.

88. C. Marignac: Ueber die Verdampfungswärme des Salmiaks.

(Mitgetheilt von Hrn. C. Rammelsberg.)

Deville hatte gefunden, dafs Chlorwasserstoffgas und Ammoniakgas, beide auf 360^0 erhitzt, bei ihrem Zusammentreten eine gewisse Menge Wärme entwickeln. Da hierin der Beweis einer chemischen