

letztere in einer alkoholischen Lösung des Trinitroanisols sofort einen Niederschlag von Picramid erzeugt), offenbar deshalb, weil das Picramid in Wasser so gut wie unlöslich ist (daher wohl auch die Angabe von Cahours, dass das Trinitroanisol von wässrigem Ammoniak nicht verändert wird).

Dann aber findet bei denjenigen Körpern, welche auch in der Carboxylgruppe Alkoholreste enthalten, insofern ein Unterschied statt, als bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak diese letzteren unangegriffen bleiben, während das wässrige Ammoniak wenigstens einem Theil der Verbindung auch das in der Seitenkette befindliche  $\text{OCH}_3$  oder  $\text{OC}_2\text{H}_5$  entzieht, welches dann jedoch nie durch  $\text{NH}_2$ , sondern stets durch  $\text{ONH}_4$  ersetzt wird. Das Ammoniak wirkt hier also gleichzeitig einerseits als  $\text{NH}_3$  amidirend, andererseits als  $\text{NH}_4\text{OH}$  verseifend.

Ich beabsichtige, die besprochene Reaction weiter auszudehnen.  
Universitäts-Laboratorium zu Königsberg, den 12. Nov. 1871.

## 256. C. Rammelsberg: Ueber die Zusammensetzung der tantal- und niobhaltigen Mineralien.

(Vorgetr. vom Verf.)

Ich habe schon früher einige vorläufige Resultate einer grösseren Reihe von Untersuchungen mitgetheilt, welche jetzt so ziemlich zum Abschluss gelangt sind, und die chemische Natur dieser Mineralien darlegen. Die wichtigsten Punkte bei dieser Arbeit sind folgende:

1) Die Trennung der Säuren von Tantal und Niob. Sie erfolgte durch Verwandlung in Kaliumdoppelfluorüre und Auskrystallisiren des schwerlöslichen Tantalsalzes.

2) Die Trennung der Säuren von Niob und Titan. Die Lösung der Doppelfluorüre beider mit Kalium wurde mit Chlorwasserstoffsäure und Kupfer gekocht, welches nur das Titansalz reducirt.

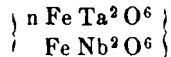
3) Die Trennung der Cer- und Yttriummetalle. Sie geschah zunächst mittelst schwefelsauren Kalis unter gewissen Vorsichtsmassregeln, so dass blos die Doppelsulfate der ersten gefällt wurden. Das Gemenge der durch Aetzkali abgeschiedenen Hydroxyde von Cer, Lantban, Didym wurde mit Chlor behandelt, wobei Cerhydroxydoxydul zurückbleibt, die beiden anderen in Lösung gehen.

Die Metalle der Yttriumgruppe sind immer als Oxalate gefällt und nach starkem Glühen als Oxyde gewogen worden. Meine eigenen Erfahrungen bestätigen die Annahme von Bunsen und Bähr, dass es ihrer zwei sind, Yttererde und Erbinerde, deren relative Menge durch die Synthese der Sulfate ermittelt wurde unter der Annahme, dass  $\text{Y} = 61,7$ ,  $\text{Er} = 112,6$  sei.

4) Zirkonsäure habe ich seltener gefunden, als man sonst wohl angiebt. Sie ist durch ihre Löslichkeit in Schwefelsäure von Tantal- und Niobsäure, und durch die in Oxalsäure von den Yttrium- und Cermetallen zu trennen.

5) Thorsäure ist mir nur in gewissen Pyrochloren vorgekommen. Sie findet sich nach dem Aufschliessen mit Schwefelsäure oder saurem Kalisulfat in dem wässerigen Auszug und folgt bei der Analyse den Cermetallen, von welchen sie durch unterschwefligsaures Natron annähernd geschieden wurde.

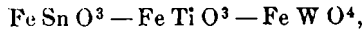
I. Tantalit und Niobit (Columbit). Ich habe sechs finländische und schwedische Tantalite untersucht, und darin gegen 1 At. Niob 6—4—3—2 und 1 At. Tantal gefunden. Alle sind



In den Niobiten (Columbiten) nimmt die Menge des Niobats zu, und die grönländischen Krystalle enthalten am wenigsten Tantal.

Es sind isomorphe Mischungen, deren V. G. im Verhältniss mit dem Tantalgehalt wächst.

Manche von ihnen enthalten ausserdem gewisse Mengen der mit jenen isomorphen Salze



welches letztere als Wolfram bekanntlich mit dem Tantalit und Niobit isomorph ist.

II. Tapiolit von Tammela in Finland hat die Zusammensetzung eines Tantalits. Nb:4Ta, ist aber ein viergliedrig krystallisirtes Mineral.

III. Polykras und Euxenit. Diese norwegischen Mineralien sind Niobate und Titanate von Y, Er, Ce, U, Fe, nur der krystallisirte Polykras enthält 4 pCt. Tantalensäure. Sie sind nur als isomorphe Mischungen verschieden:



Ein Wassergehalt von 2,5 bis 4 pCt. scheint ursprünglich ihnen fremd zu sein.

IV. Fergusonit und Yttrotantalit. Der krystallisirte Fergusonit aus Grönland enthält 1 At. Ta gegen 12 At. Nb. Er ist ein Niobat von den zuvor genannten Metallen, stellt aber die Verbindung

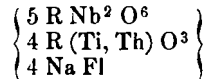


dar. Ganz dieselben Zusammensetzungen habe ich an den gelben und braunschwarzen Yttrotantaliten von Ytterby, so wie an den als Tyrit und Bragit bezeichneten Substanzen aus Norwegen gefunden, so dass es sich hier wohl nur um ein Mineral handelt, dessen schwan-

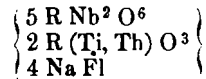
kender Wassergehalt von 1 bis 6 pCt. wohl nur eine sekundäre Erscheinung sein dürfte.

V. Pyrochlor. Dieses regulär krystallisirte Mineral hat eine wechselnde Zusammensetzung, bei welcher niobsaurer Kalk und Ceroydul und Fluornatrium allein beständig wiederkehren.

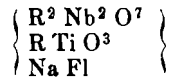
Der Pyrochlor von Mias enthält ausserdem Titan und Thorium und ist



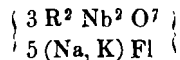
Der Pyrochlor von Brevig zeichnet sich durch das Hinzutreten des U aus; er ist



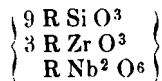
Der Pyrochlor von Fredriksvärn enthält kein Th und U neben viel Fe; sein Niobat ist basischer:



Der Pyrochlor vom Kaiserstuhl enthält weder Ti, Th noch U, aber neben Na auch K. Eine Analyse von Hrn. Knop in Carlsruhe, welche ich bestätigen konnte, giebt



VI. Wöbllerit, ein zweigliedrig krystallisirtes gelbes Mineral aus dem Zirkonsyenit Norwegens, ist ein kiesel-, niob- und zirkonsaures Salz von Natrium und Calcium, welche = 1:2 At. sind. Setzt man  $2 Na = Ca$ , so ist die Formel



Ich behalte mir vor, den Zusammenhang zwischen der Form und Mischung dieser Mineralien und ihre Beziehungen zu einander später nachzuweisen.