

Die Zahl 231.869 ist kleiner als das Minimum 231.933, welches bei Berechnung mit scheinbaren Gewichten erhalten wurde, und es ist deshalb die Reduction der Gewichte auf den luftleeren Raum als eine nothwendige Correction zu betrachten.

Hiernach ergiebt sich für das Atomgewicht des Thoriums der Werth  $\text{Th}^{\text{IV}} = 231.87$ .

Stockholm, im April 1887.

---

**360. Gerhard Krüss und L. F. Nilson: Ueber die Erden und die Niobsäure des Fergusonites\*).**

(Eingegangen am 27. Mai.)

Ueber die im Fergusonit vorkommenden seltenen Erden und Säuren besitzen wir nur wenige Angaben mehrerer Mineralanalytiker<sup>1)</sup>. Da diese Autoren ihre Beobachtungen nur mit sehr unbedeutendem Materiale anstellen konnten, so ist auch unsere Kenntniss über die seltenen Elemente im Fergusonit bisher eine sehr beschränkte geblieben.

Um die Bestandtheile dieses Minerals näher kennen zu lernen, nahmen wir deshalb eine Quantität von 3.5 kg in Arbeit, nämlich 2 kg Fergusonit aus Arendal in Norwegen und 1.5 kg aus Ytterby in Schweden, das Material von jedem Fundorte für sich behandelnd.

Das Mineralpulver wurde durch Schmelzen mit vier mal seines Gewichts Kaliumhydrosulfat in einer grossen Platinschaale aufgeschlossen, in welcher 400 gr Fergusonit auf einmal zersetzt werden konnten. Auf's feinste zerstossen, wurde die Schmelze dann in grossen Glaszylinern mit kaltem Wasser ausgelaugt und decantirt, bis Ammoniak keinen Niederschlag im Waschwasser mehr gab. Der unlösliche Rückstand enthielt die Hauptquantität der im Minerale vorhandenen Metallsäuren. Die Lösung wurde mit überschüssigem Ammoniak gefällt, die entstandenen Hydrate auf Leinwandtüchern mit heissem Wasser so lange gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser keine merkbare alkalische Reaction zeigte. Dann löste man dieselben in Salpetersäure und kochte die gewonnene Lösung mehrere Tage in grossen

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

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Ch. II, 2, 61. (1876).

Porzellanschaalen unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Dadurch entstand ein Niederschlag, der den grössten Theil der mit in Lösung gegangenen Metallsäuren enthielt. Man filtrirte denselben ab, wusch mit Wasser aus, vereinigte diese Säuren mit den zuerst gewonnenen Metallsäuren und hatte somit die basischen und die sauren Bestandtheile des Fergusonites, welche näher untersucht werden sollten, durch die erwähnten Operationen der Hauptsache nach von einander getrennt.

1. Die seltenen Erden des Fergusonits. Die klare, noch überschüssige Salpetersäure enthaltende Lösung der Erden wurde mit Oxalsäure vollständig gefällt, der Niederschlag, bis jede Spur von Eisen entfernt war, ausgewaschen, die Oxalate getrocknet, geäugt und das entstandene Gemisch der seltenen Erden mit Wasser ausgekocht, um es von Alkalicarbonaten zu befreien, welche aus den mit den Oxalaten niedergeschlagenen Alkalidoppelsalzen herrührten. Auf diese Weise erhielt man aus dem Arendalsmineralen 575 und aus dem Fergusonit von Ytterby 315 gr Erden.

Für die folgende Untersuchung wurde nur die aus dem norwegischen Minerale gewonnene Erdquantität benutzt, die Erde des Ytterbyminerales untersuchten wir nur spectralanalytisch<sup>1)</sup>.

Die genannte rohe Erde löst man in Salpetersäure und dampft die Lösung in einer grossen Platinschaale ab, bis das Gewicht der Nitrate gerade das Doppelte der Erde, oder 1150 gr betrug; in den letzten Stadien dieser Operation entwickelten sich reichliche nitröse Dämpfe. Nach dem Erkalten erstarrte der Rückstand zu einer glasigen, durchsichtigen, röthlichen Masse, die mit kochendem Wasser theils eine klare Lösung und theils einen Niederschlag basischer Nitrate ergab.

Der so entstandene Niederschlag kann überhaupt nur schwache und zwar die schwächsten Basen des Erdgemisches enthalten, deren Nitrate schon durch ein so gelindes Abtreiben, wie das oben erwähnte, zersetzt werden, das heißt, hauptsächlich Ceroxyd und Thorerde und ausserdem kleine Mengen von noch in der fraglichen Lösung vorkommenden Metallsäuren, ferner Eisen und Mangan, welche immer mit den Erdoxalaten spurenweise niedergerissen werden.

Um über die Anwesenheit der beiden genannten Erden Aufschluss zu erhalten, löst man die basischen Nitrate in Chlorwasserstoffsäure, dampft die Lösung zur völligen Trockniss ein, zieht den Rückstand mit warmen Wasser aus und filtrirt die durch diese Operation abgeschiedenen Metallsäuren ab. Das Filtrat wurde mit Oxalsäure gefällt. Rein gewaschen, getrocknet und geäugt liefert das Oxalat eine Erde, deren Lösung in Salpetersäure intensiv gelb gefärbt war. Entfärbte man eine Probe derselben mit ein wenig schwefliger Säure und kochte

<sup>1)</sup> Siehe unsere Abhandlung »über die Componenten einiger seltenen Erden«.

dann die Flüssigkeit mit Bleisuperoxyd, so trat die gelbe Farbe wieder hervor. Die Anwesenheit des Cers war dadurch sicher erwiesen. Um nun das Cer grössttentheils aus der Lösung zu entfernen, verdünnte man dieselbe mit ziemlich viel Wasser, wobei basisches Cerinitrat sich als gelber Niederschlag ausschied, welches sich mit salpetersäurehaltigem Wasser gut auswaschen liess. Durch Abdampfen des Filtrats und nachheriges Abtreiben mit überschüssiger Schwefelsäure führte man die Erden dann in neutrale Sulfate über; dieselben lösten sich vollständig in Eiswasser. Diese Lösung wurde mit Natriumsulfat gesättigt, dadurch alles noch in Lösung befindliche Cer als Natriumdoppelsalz niedergeschlagen und abfiltrirt. Das von Cer somit völlig befreite Filtrat wurde nun durch Kochen mit überschüssigem Ammoniak gefällt, das Hydrat mit heissem Wasser rein gewaschen, dann in Salpetersäure gelöst und die völlig neutrale Lösung mit Natriumhyposulfit gekocht. Es schied sich dabei ein Niederschlag ab, der zwar Schwefel, aber keine feuerfeste Substanz enthielt. Die Anwesenheit der Thorerde in dem untersuchten Fergusonit war hiermit erwiesen.

Was die nach dem oben erwähnten, gelinden Abtreiben der Erdnitrate gewonnene wässrige Lösung anbetrifft, so enthält dieselbe die Gesammtmenge der stärker basischen Erden und ist also auf alle anderen seltenen Erden, ausser auf Ceroxyd und Thorerde zu prüfen.

Betreffend des Vorkommens der Yttererde, so dürfte man aus einer Molekulargewichtsbestimmung des Erdgemisches zuerst hierüber Aufschluss erhalten können. Ein zu diesem Zwecke vorgenommener Versuch, wobei sorgfältig gereinigte Erde in Salpetersäure gelöst, durch Schwefelsäure in neutrales wasserfreies Sulfat überführt wurde, ergab  $RO = 89.8$ , ein Resultat, aus welchem man, da die Molekulargrösse aller übrigen bekannten Erden, ausser der Scandinerde, höher ist, als die gefundene Zahl, mit Sicherheit auf die Anwesenheit der Yttererde schliessen kann, sofern nämlich Scandium sich in dem Erdgemisch nicht vorfindet. Wie unten näher mitgetheilt werden soll, ist die Scandinerde wirklich im Fergusonit nicht vorhanden, und es ist durch diese Molekulargewichtsbestimmung also völlig constatirt, dass die Yttererde ein Hauptbestandtheil der Fergusoniterden ist.

Um die Anwesenheit der übrigen seltenen Erden zu entdecken, wurde die Nitratlösung mehrmals sehr stark abgetrieben, die jedesmal durch Auskochen mit Wasser erhaltenen basischen, unlöslichen Nitrate wieder in Salpetersäure gelöst und von Neuem derselben Behandlung unterworfen. Auf diese Weise wurden die Erden in 12 verschiedene, immer farbloser werdende Fractionen vertheilt. Die nähere Bestimmung der Wellenlänge für die Absorptionsstreifen, welche in den Spectren der Lösungen der einzelnen Fractionen zu beobachten waren, — eine Untersuchung, die wir zunächst in einer besonderen Abhand-

lung veröffentlichten wollen —, zeigte, dass der Fergusonit auch Erbium, Samarium, Thulium und die verschiedenen Componenten nicht nur von Didym, sondern auch von Soret's Erde X enthält.

Die letzte, oder zwölftes Fraction der betreffenden Nitratlösungen war beinahe farblos, zeigte nur sehr schwache Absorptionsstreifen und konnte, früher gewonnener Erfahrung gemäss, ausser Ytterbin auch die im Minerale möglicherweise vorkommende Scandinerde enthalten.

Um die Lösung auf einen Gehalt dieser beiden Erden zu prüfen, wurde sie abgedampft und durch Abtreiben mit Schwefelsäure in neutrales Sulfat übergeführt. Die Wasserlösung des Sulfats ergab mit Kaliumsulfat gesättigt keinen Niederschlag. Daraus geht die Abwesenheit des Scandiums deutlich hervor, denn Kaliumscandiumsulfat ist, wie früher angegeben wurde<sup>1)</sup>, in gesättigter Kaliumsulfatlösung ganz unlöslich.

Nachdem die Lösung sich als scandiumfrei erwiesen hatte, blieb es noch übrig zu entscheiden, ob dieselbe Ytterbin enthielt. Zu diesem Zwecke wurde die mit Kaliumsulfat gesättigte Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak siedend gefällt, das Hydrat ausgewaschen, nach Lösen in Salzsäure wieder mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgesüsst, dann als Chlorid mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat vom Schwefelmetall mit reiner Oxalsäure gefällt. Von der aus diesem Oxalate dargestellten, reinen Erde ergaben:

0.4368 g beim Auflösen in Salpetersäuren und Abtreiben mit Schwefelsäure 0.7044 g wasserfreies Sulfat.

Daraus berechnet sich das Atomgewicht für  $\bar{R} = 171.9$ , ein Werth der sehr nahe demjenigen des Ytterbiums  $\bar{Yb} = 173$  kommt. Da nun unter den bekannten seltenen Erden nur Ytterbin- und Thorerde hohen Atomgewichtszahlen entsprechen, Thorerde aber dem oben Angeführten zufolge im Fergusonit nicht anwesend ist, so dürfte damit erwiesen sein, dass die Ytterbinerde unter den Fergusoniterden vorkommt<sup>2)</sup>.

2. Die Metallsäuren des Fergusonits. Ebenso wenig wie über die Erden, liegen in grösserem Maassstabe ausgeführte Untersuchungen über die Säuren des Fergusonites vor, und es war deshalb von grossem Interesse, eine erheblichere Quantität dieser Säuren in Arbeit zu nehmen, um somit nach der von Marignac<sup>3)</sup> angegebenen

<sup>1)</sup> L. F. Nilson, diese Berichte XIII, 1446 (1880).

<sup>2)</sup> Hrn. K. A. Wallroth, der vor einigen Jahren im Universitätslaboratorium zu Upsala bei der Untersuchung der Fergusoniterden behülflich war, sage ich hier für seine werthvolle Hülfe meinen herzlichen Dank. L. F. N.

<sup>3)</sup> Arch. des sc. phys. et nat. 1865 et 1866.

Methode wirklich reine Producte gewinnen zu können. Für folgende Untersuchung ist daher ungefähr die Hälfte der auf oben angegebene Weise aus dem norwegischen Minerale gewonnenen Mineralsäuren benutzt. Um dieselben von noch anhaftenden basischen Bestandtheilen möglichst zu befreien, wurden sie mehrmals mit verdünnter Salzsäure gekocht, der Rückstand, zum Ausziehen von Zinn- und Wolframsäure, mit Ammoniak neutralisiert und mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelammonium auf dem Wasserbade bei gelinder Hitze längere Zeit digerirt und schliesslich ausgewaschen. Die rückständigen Säuren waren indessen von ausgeschiedenen Schwefelmetallen grau gefärbt und wurden deshalb noch einmal mit verdünnter Salzsäure erhitzt. Durch diese Behandlung wurden sie so fein zerheilt, dass es nicht mehr möglich war, dieselben durch Decantation mit Wasser zu waschen, ehe man das Ganze eingetrocknet hatte; hierauf liessen sich die Mineralsäuren auf dem Saugfilter vollständig mit Wasser auswaschen.

Auf diese Weise gereinigt, lösten die Säuren sich beinahe vollständig und sehr leicht in concentrirter Flussäure; es blieb nämlich nur ein ziemlich unbedeutender Rückstand, welcher aus den Fluoriden der den Säuren noch anhaftenden Erden bestand. Nachdem man diesen Rückstand abfiltrirt und die Lösung etwas erhitzt hatte, um darin möglicherweise anwesendes Fluorsilicium sicher zu entfernen, schied sich trotzdem beim Hinzufügen einer zur Sättigung der negativen Fluoride bei weitem nicht hinreichenden Menge sauren Fluorkaliums eine bedeutende Quantität Kieselfluorkalium aus. Die angewandte käufliche Flusssäure erwies sich leider sehr reich an Kieselfluorwasserstoffsäure und wurde deshalb für die folgende Benutzung zuerst mit einer passenden Quantität sauren Fluorkaliums gefällt und dann destillirt.

Der aus der Fluoridlösung gewonnene Niederschlag enthielt ausser Kieselfluorkalium auch schwerlösliche Titan- und Tantaldoppelfluoride, während Niobfluorid in der Lösung zurück blieb. Nach längerem Waschen mit kaltem Wasser wurde der Niederschlag mit überschüssiger Schwefelsäure abgetrieben, bis der Rückstand bei Rothgluth eine klare, gelbe, leichtflüssige Schmelze gab; alles Siliciumfluorid war hierdurch wieder entfernt. Beim Auslaugen mit kaltem Wasser lieferte die Schmelze eine sehr unbedeutende Quantität einer unlöslichen Säure, während die Lösung eine mit Ammoniak fällbare Säure in bei weitem grösseren Maasse enthielt. Ausgewaschen und in Flussäure gelöst, gab die erstere beim Hinzufügen von ein wenig saurem Fluorkalium das in feinen, spitzen Nadeln charakteristisch krystallisirende Kaliumtantaldoppelfluorid ziemlich rein, die letztere dagegen das entsprechende ebenso charakteristische Titansalz, welches jedoch noch mit ziemlich viel Tantaldoppelfluorid gemengt war. Jedenfalls enthält der untersuchte Fergusonit nur eine sehr unbedeutende Quantität Tantal-

säure, da nach dem unten Mitgetheilten höchstens Spuren derselben in den weiter gewonnenen Doppelfluoridfractionen vorkamen. Weit grösser ist zwar der Gehalt des Minerale an Titansäure, die Niob-säure ist jedoch unter den Säuren im Fergusonit ausserordentlich überwiegend, wie aus Folgendem ersichtlich ist.

Um sowohl Tantal, als auch alles Silicium möglichst vollständig aus der Fluoridlösung zu entfernen, fügte man derselben noch eine hinreichende Quantität saures Fluorkalium hinzu und überliess das Ganze sich selbst während einiger Tage. Die dann ausgeschiedene geringe Salzmenge wurde abfiltrirt und das klare Filtrat mit saurer Fluorkaliumlösung gesättigt, jedoch nicht auf einmal, sondern in mehreren kleineren Portionen. Wir gingen nämlich von der Voraussetzung aus, dass wenn verschiedene Säuren sich in der Fluoridlösung möglicherweise vorfänden, sich diejenigen, welche schwerer lösliche Kaliumdoppelfluoride geben, eher abscheiden müssten, als diejenigen, welche leichter lösliche Verbindungen bilden. Nach Hinzufügen von etwas saurem Fluorkalium wurde die Flüssigkeit bis zur in der Wärme an ihrer Oberfläche eintretenden Krystallisation eingedampft. Eine derartige Krystallfraction reinigten wir durch 2 bis 3 maliges Umkrystallisiren aus warmem Wasser und fügten die dabei gewonnenen mehr oder weniger sauren Mutterlaugen der rückständigen Fluoridlösung wieder hinzu.

Auf diese Weise wurden allmählich 13 verschiedene, unten näher zu erwähnende Krystallisationen gewonnen. Schon das Aussehen dieser verschiedenen Producte zeigte uns, dass das von Marignac beobachtete, sogenannte »normale« Kaliumnioboxyfluorid:  $2\text{KFl} \cdot \text{NbOFl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , welches sich immer ausscheidet, sobald man die übrigen Fluoniobate aus reinem Wasser umkrystallisiert, sich in den Fractionen vorfand. Wir erhielten nämlich immer seideglänzende, dünne, unregelmässig vier- oder sechseitige Tafeln, welche von 2 bis 3 Theilen kochendem Wasser aufgenommen wurden. Um indessen sicher entscheiden zu können, ob und in wie weit die verschiedenen Krystallisationen identisch waren und ob dieselben sämmtlich, oder theilweise ein reines Niobpräparat enthielten, so suchten wir das Atomgewicht des in den angeführten Producten vorkommenden Niobs nach demselben Verfahren, welches früher Marignac bei Analysen von Niobverbindungen anwandte, zu bestimmen.

Die Analyse des Kaliumdoppelfluorides führten wir folgendermaassen aus. Das in einen Platintiegel eingetragene, in etwas Wasser gelöste Salz versetzten wir mit völlig reiner Schwefelsäure in hinreichendem Ueberschuss, dampften das Gemenge zuerst auf dem Wasserbade, dann auf einer Eisenplatte, unter der sich die volle Flamme eines Bunsen'schen Brenners befand, ab, bis Schwefelsäure nicht mehr bei aufgelegtem Tiegeldeckel entwich. Die Temperatur

darf nicht höher gesteigert werden; erhitzt man den Tiegel zum Glühen direct über freier Flamme, so treibt die Niobsäure mehr oder weniger Schwefelsäure aus dem Kaliumsulfat aus, es wird unlösliches Kaliumniobat gebildet, und man erhält jedenfalls unrichtige Resultate.

Man führt nun den Tiegelinhalt in eine Platinschaale über, erhitzt mit etwa 100 ccm Wasser eine Zeit lang, decantirt die Flüssigkeit durch ein Filter, wäscht die Säure durch Decantiren mit kochendem Wasser in der Schale und dann auf dem Filter aus; die Säure hält jedoch Schwefelsäure auf das Hartnäckigste zurück. In der That ist es uns niemals gelungen, ein Filtrat zu erhalten, welches keinen Niederschlag mit Chlorbaryum gab, ein um so bemerkenswerthes Ergebniss, als Marignac gefunden hat, dass Niobsäure sich leicht auswaschen lässt. Die Erfahrung lehrte uns, dass die Säure, zwanzig Mal auf dem Filter mit kochendem Wasser übergossen, nicht mehr kaliumhaltig ist. Sie wurde hierauf getrocknet, geglüht und gewogen.

Durch Verdampfen des Filtrates und Waschwassers erhält man das Kalium als Sulfat. Zum Ueberführen desselben in neutrales Salz glühen wir das saure Kaliumsulfat nicht in bisher üblicher Weise mit Ammoniumcarbonat, sondern in einem mässigen, mit Ammoniak beladenen Luftstrom, den wir mittelst eines Aspirators durch den Platintiegel treiben, indem wir den Tiegel mit einem perforirten Porzellandeckel und zugehörigen Rohre (bekannte Theile von Rose's Reductionstiegeln) bedecken. Dieses Verfahren können wir als weit zweckmässiger als die bisher benutzte Methode der Kaliumbestimmung empfehlen. Leitet man die Operation richtig, so ist die Ueberführung des sauren Salzes in neutrales in einer Viertelstunde sicher vollendet. Wendet man Glühen mit Ammoniumcarbonat an, so erfordert die Operation wenigstens eben so viel Zeit, man muss jedoch immer anwesend sein, um den Tiegel mehrmals erkalten zu lassen und das Carbonat hinzufügen, läuft außerdem auch Gefahr theils durch Spritzen, theils durch Verunreinigungen des Ammoniumcarbonates unrichtige Resultate zu erhalten, Ungenauigkeiten, die bei unserem Verfahren ganz und gar ausgeschlossen sind. Einmal im Gange, leitet die Operation sich von selbst; man braucht sie gar nicht zu überwachen. Die Resultate fallen jedenfalls im Durchschnitt besser aus, als nach der bisher üblichen Kaliumbestimmungsmethode.

Wie sorgfältig man auch die Analyse des Doppelfluorides auf diese Weise ausführen mag, sie ist immer mit einem, wenn auch sehr kleinen Fehler behaftet. Niemals ist es uns nämlich gelungen, ein Kaliumsulfat zu erhalten, welches, mit Wasser behandelt, keinen unlöslichen Rückstand gab. Derselbe betrug jedoch höchstens nur 1 bis 2 mg, sodass die dadurch verursachte Ungenauigkeit im Analysenresultat bei Anwendung von wenigstens 1 g Substanz also sehr unbedeutend war. Wie oben schon erwähnt, giebt Kaliumsulfat

beim Glühen mit Niobsäure unlösliche Niobate von wechselnder Zusammensetzung unter Entweichen von Schwefelsäure; der unlösliche Rückstand im Kaliumsulfat besteht also aus solchen Verbindungen, und es ist deshalb leider nicht zulässig, für denselben ohne weiteres eine Correction anzubringen. Marignac, der nur sehr kurz das von ihm benutzte Verfahren zur Analyse der Fluorniobate erwähnt, scheint nicht beobachtet zu haben, dass das Kaliumsulfat etwas Niobsäure enthielt.

Nach diesen Bemerkungen lassen wir die Resultate unserer Analysen der verschiedenen Krystallisationen und die aus denselben und dem Verhältniss  $2K_2SO_4 : R_2O_5$  berechneten Atomgewichte von  $R$  folgen:

Krystallisation		Gefundenes		Berechn. Atomgewicht für $R$	Bemerkungen
Nummer	Gewicht g	$K_2SO_4$	$R_2O_5$		
1.	103	0.6301	0.4682	89.3	
2.	46	0.6514	0.4882	90.4	
3.	56	0.6385	0.4918	94.0	
4.	25	0.6274	0.4941	97.0	
5.	37	1.1412	0.9051	98.0	
6.	26	0.6412	0.5281	103.3	
7.	19	0.6346	0.5233	103.5	
8.	10	0.5849	0.5304	117.8	
9.	37	0.6431	0.4890	92.3	
10.	17	0.6489	0.4858	90.3	
11.	14	0.7525	0.4561	65.0	
12.	10	—	—	—	
13.	4	—	—	—	
Summa	404	—	—	—	

Aus den angeführten Bestimmungen ist ersichtlich, dass die benutzte Methode der fractionirten Krystallisation unter allmählichem Zusatz von Fluorkalium kein Product giebt, worin  $R$  einen constanten Werth annimmt. Die aus den Analysen berechneten Atomgewichte  $R$  nehmen allmählich zu, in den Krystallisationen 1 bis 7 von 89.3 bis 103.5, erreichen dann plötzlich in Krystallisation 8 ihren Höhepunkt 117.8, um dann noch plötzlicher bis auf dieselbe Zahl, welche die

ersten Fractionen ergeben hatten, wieder zu sinken und dann in den allerletzten Fractionen ausserordentlich klein auszufallen.

Derartige Ergebnisse führen ungezwungen zu dem Schluss, dass Niobium in den gewonnenen Doppelfluoriden mit zwei Stoffen gemeugt vorkommt, von welchen der eine ein niedrigeres, der andere dagegen ein grösseres Atomgewicht als  $\text{Nb} = 94$  besitzt. Es unterliegt nun keinem Zweifel, dass die Substanz mit niederem Atomgewicht identisch mit Titan ist. Durch die empfindliche Reaction der Titansäure gegen Wasserstoffsuperoxyd haben wir uns wiederholt überzeugt, dass die aus den Fractionen, in welchen  $\text{R} < 94$  war, dargestellte Niob-säure titanhaltig ist. Obwohl die Löslichkeiten des Titanfluorkaliums und Kaliumfluoxyniobates in Wasser so sehr verschieden sind, dass das erstere Salz 7 Mal soviel Lösungsmittel von  $18^{\circ}$  braucht, wie das letztere, so scheidet sich die Titanverbindung doch nicht vollständig schon vor dem Niobdoppelfluorid aus, sondern verunreinigt die verschiedenen Krystallisationen bis auf die allerletzten. Dieses kann nur darauf beruhen, dass Titanfluorkalium in einer Lösung von Nioboxyfluoridkalium weit löslicher als in reinem Wasser ist; demzufolge wird es auch kaum möglich sein, aus einem derartigen Gemisch ein titanfreies Product zu erhalten, um so weniger, als diese beiden Salze isomorph sind. Während seiner Arbeit über Niobium hatte auch Marignac Gelegenheit, ähnliche Beobachtungen zu machen; er fand ebenfalls bei fractionirter Krystallisation von Nioboxyfluorkalium verschiedene Werthe für  $\text{R}$ , aber nur in abnehmender, niemals wie wir in zunehmender Richtung, und es gelang ihm schliesslich nachzuweisen, dass die Gegenwart von Titansäure Veranlassung hierzu gab.

Was nun weiter die Substanz anbetrifft, welche die gefundenen Atomgewichtszahlen für Niob über 94 bis auf 117.8 erhöhte, so schweben wir über die Natur derselben gegenwärtig noch in Ungewissheit. Es schien uns zwar ebenso natürlich anzunehmen, dass die Steigerung im Atomgewicht von Tantal herrühre, ebenso wie die Gegenwart von Titan das Gegentheil verursacht hatte, und anzunehmen, dass die Löslichkeit des Tantalsalzes in Kaliumnioboxyfluorid eine ganz andere als in reinem Wasser wäre. Bei der grossen Aehnlichkeit dieser beiden Grundstoffe in chemischen Eigenschaften war es uns jedoch bisher nicht möglich, die Richtigkeit einer solchen Annahme durch chemische Reactionen nachzuweisen. Nach Marignac soll man zwar auch die geringsten Quantitäten Tantal in dem Fluorniobate durch die Trübung entdecken können, welche in der Lösung des Kaliumfluontales beim Kochen nämlich durch Bildung eines Tantaloxyfluorid-salzes entsteht; da aber, wie unten gezeigt wird, auch die Lösung des Kaliumnioboxyfluorides unter denselben Umständen getrübt wird und

eine unlösliche Verbindung ausscheidet, so war es leider nicht möglich diese Reaction zur Entscheidung der Frage in Anspruch zu nehmen. Auch haben wir niemals in den betreffenden Fractionen Krystalle von der so charakteristischen Form des Tantalfluorkaliums entdecken können.

Es blieb uns also nur noch ein einziges Mittel übrig, um über die fragliche räthselhafte Erscheinung Auskunft zu erhalten, nämlich eine Untersuchung der Funkenspectren der betreffenden Präparate. Doch war die Aussicht auf guten Erfolg auch hier nicht besonders gross. Thalén hatte nämlich vor Jahren mit einem ihm von Bahr übergebenen Tantal- und Niobmateriale ein ganz negatives Resultat erhalten und entweder gar keine oder höchstens so schwache Spectrallinien gesehen, dass sie nicht messbar waren. Wir stellten indessen sowohl aus reinster, auf unten näher angegebenem Wege bereiteten

Niobsäure, als auch aus der Säure von Krystallisation 8, die  $R = 117.8$  enthielt, die betreffenden Chloride durch deren Vermischen mit Kohle und Glühen des Gemisches im Chlorgase dar. Mit diesem Materiale fand Prof. Thalén, welcher die Güte hatte, die Funkenspectra der Chloride durchzumustern, dass dem Niobium in der That mehrere glänzende Spectrallinien zukommen, von denen er etwa zwanzig vorläufig messen konnte; sie zeigen sich aber nur momentan, was darauf beruht, dass der Funke das auf dem Pole angebrachte feste Chlorid sofort wegschleudert. Wasserlösung des Chlorids ist natürlich gar nicht zu benutzen, denn das Chlorid wird durch Wasser in Salzsäure und feuerfeste Niobsäure zerlegt, ein Umstand, auf welchem vielleicht die früheren erfolglosen Versuche beruhten.

Die beiden Chloride  $R = 94$  oder  $R = 117.8$  gaben indessen Spectren, welche in keiner Hinsicht verschieden waren und in welchen genau dieselben leuchtenden Streifen in gleicher Anzahl entdeckt werden konnten. Prof. Blomstraud, dem wir grundlegende Untersuchungen über Tantal und Niob verdanken, hatte auf unser Verlangen die Freundlichkeit, einige sorgfältig gereinigte Präparate von Tantal- und Niobsäure uns zum Vergleich zu übersenden, die er bei seinen Analysen von Euxenit aus Alve in Norwegen, Samarskit aus Ural und Yttrotantalit aus Dillingsö in Norwegen erhalten hatte. Ein von der Tantalsäure des Yttrotantalites auf dem oben erwähnten Wege dargestelltes Chlorid gab jedoch Thalén keine auffassbare Spectrallinien. Stellt man nun dieses negative Resultat mit dem Ergebnisse der Spectraluntersuchung unseres Chlorides:  $R = 117.8$  zusammen, dessen Spectrum vollkommen identisch mit demjenigen des reinen Niobchlorids war, so wird zwar die oben geäusserte Vermuthung, dass ein Tantalgehalt das Atomgewicht in der achten Fraction bis auf jene hohe Zahl

gesteigert hatte, dadurch eher bestätigt. Sichere Beweise hierfür haben wir jedoch nicht und müssen daher bis auf Weiteres unentschieden lassen, ob Tantal oder vielmehr ein anderer unbekannter Körper die genannte Steigerung verursacht hat. Ein Umstand, den wir im folgenden Abschnitte näher erwähnen werden, scheint uns entschieden gegen die Anwesenheit des Tantals im Präparate zu sprechen.

3. Darstellung reiner Niobsäure aus dem Fergusonit-material. Das bisher eingeschlagene Verfahren hatte also wenig Erfolg und gab uns kein reines Kaliumfluooxyniobat. Eine Beobachtung, die wir während der schon angeführten Arbeiten öfters machten, leitete dagegen zur Ausarbeitung einer Methode, nach der wir jetzt im Stande sind, ganz reine Niobpräparate darzustellen.

Wir bemerkten nämlich, dass die Wasserlösung der verschiedenen Fractionen von Kaliumnioboxyfluorid immer trüb wurde, sobald man dieselbe eine Zeit lang erhitzt, und waren natürlich anfangs geneigt, diese Erscheinung durch Verunreinigung des Materials mit Tantal zu erklären. Marignac hatte ja gefunden, dass die geringste Quantität von Tantal in dem Niobsalz beim Kochen der Lösung sich als das charakteristische Tantalsalz  $2(2\text{KFl}\cdot\text{TaFl}_5) + \text{Ta}_2\text{O}_5$  ausscheidet. Die Trübung zeigte sich jedoch nicht nur beim Umkristallisiren der ersten, sondern auch bei demjenigen der folgenden Fractionen, ungetacht, dass das Atomgewicht  $\overset{\vee}{R} < 94$  war, und wir sahen uns daher veranlasst, diese Erscheinung näher zu verfolgen, und nahmen dabei die gemengten Krystallisationen 1 und 2 in Arbeit.

Beim andauernden Kochen einer verdünnten Wasserlösung der genannten Doppelfluoride unter Ersatz des verdaunpfenden Wassers schied sich allmählich ein mikrokristalliner Niederschlag aus, der in der Flüssigkeit ganz unlöslich war, leicht am Boden der Plattschaale sich absetzte und einige Prozent der angewandten Salzmenge betrug; mit Wasser liess die Verbindung sich waschen, ohne gelöst zu werden, doch lief das Waschwasser schliesslich etwas trüb oder richtiger nur opalisirend durch das Filter. Goss man die klare Flüssigkeit, nachdem man dieselbe etwa 12 Stunden im lebhaften Kochen gehalten hatte, vom Niederschlage ab und setzte die Erhitzung der Doppelfluoridlösung fort, so schied sich die unlösliche Verbindung nicht weiter ab. Dampfte man die Lösung dagegen bis zur Krystallisation ein, entfernte die Mutterlauge und wusch das krystallisierte Fluooxyniobat durch Decantation mit Wasser ein paar mal aus, und kochte dann die verdünnte Wasserlösung des so gereinigten Salzes wiederum, so erhielt man abermals eine gewisse Menge der unlöslichen Verbindung. Durch abwechselndes Kochen der verdünnten Lösung und erneuertes Umkristallisiren, sowie Reinigen des Doppelfluorides

war man im Stande, kleine Quantitäten der betreffenden Verbindung immerfort darzustellen.

Um zu entscheiden, ob der Niederschlag aus Marignac's erwähntem Tantaloxyfluoriddoppelsalz bestand, wurde die beim ersten Kochen erhaltene unlösliche Verbindung in ein wenig Flussäure gelöst, von welcher sie sehr leicht aufgenommen wurde, ein wenig saures Fluorkalium hinzugefügt und die Lösung zur Krystallisation verdampft. Aus dieser sauren Flüssigkeit krystallisierte während des Erkaltens ein Salz in ziemlich grossen, platten Prismen ganz vom Aussehen des Kaliumniobfluorides  $2\text{KF}_1\cdot\text{N}_6\text{F}_5$  aus, und nach dessen Umkrystallisation aus warmem Wasser erhielt man ein Salz mit allen das normale Kaliumnioboxyfluorid kennzeichnenden Eigenschaften, ohne dass es uns möglich war, darin einige Krystalle vom Kaliumtantalfluorid unter dem Mikroskope zu entdecken. Es war also schon hieraus ersichtlich, dass nicht nur die Lösung des Tantaldoppelfluorides, sondern auch diejenige des Kaliumnioboxyfluorides beim Kochen unter Abscheidung einer unlöslichen Verbindung zerlegt wird.

Die Analyse des aus der unlöslichen Verbindung dargestellten »normalen« Nioboxyfluoridsalzes bestätigt dies vollkommen, indem dieselbe uns folgende Werthe ergab.

0.6508 g bei  $100^{\circ}$  getrockneten Salzes lieferten nach der oben angeführten Methode 0.3969 g Kaliumsulfat, entsprechend 0.1785 g Kahum und 0.3050 g Niobsäure = 0.2141 g Niob.

Das getrocknete Salz ist also nach der Formel  $2\text{KF}_1\cdot\text{NbOF}_5$  zusammengesetzt, welche erfordert:

		Berechnet	Gefunden
2 K	78.2	27.61	27.42 pCt.
5 F <sub>1</sub>	95.0	33.55	— »
O	16.0	5.65	— »
Nb	94.0	33.19	32.90 »
	283.2	100.00 pCt.	

Auf Grund des gefundenen Verhältnisses  $2\text{K}_2\text{SO}_4:\text{Nb}_2\text{O}_5$  berechnet sich das Atomgewicht des vorhandenen Niobs zu 93.8.

Wie bekannt, fand Marignac mit Anwendung des reinsten von ihm dargestellten, noch etwas titanhaltigen Präparates den Werth 93.7 und nahm  $\text{Nb}^v = 94$  als den wahrscheinlichsten Ausdruck für das Atomgewicht des Niobiums an.

Aus den angewandten Krystallisationen 1 und 2 unseres Niobmateriales, in welchen  $\text{R}^v$  etwa 90 war, hatte sich also durch Kochen der Wasserlösung eine Niobverbindung ausgeschieden, deren  $\text{Nb}^v = 93.8$  war und wir hatten damit in der That einen bequemen Weg gefunden

zur Reinigung des Niobs von dem demselben so hartnäckig anhaftenden Titan. Es musste nun ferner entschieden werden, ob sich auch beim weiteren Auskochen auf die oben erwähnte Weise ein völlig constantes Product erhalten liesse. Nachdem etwa 20 g der unlöslichen Verbindung gesammelt worden war, wurde die ganze Quantität in Flusssäure gelöst, saures Fluorkalium zugefügt, aus der sauren Lösung Kaliumniobfluorid  $2\text{KFl} \cdot \text{NbFl}_5$  in schönen Prismen krystallisiert, und durch einmaliges Umkrystallisiren aus ein wenig mit Flusssäure versetztem, heissem Wasser gereinigt.

Die Analyse dieses Salzes hat uns folgende Resultate ergeben:

1.0138 g zwischen Fliesspapier gepressten Salzes lieferten 0.5884 g Kaliumsulfat = 0.2642 g Kalium und 0.4530 g Niobsäure = 0.3178 g Niob.

In Procenten nach der Formel  $\text{K}_2\text{NbFl}_7$ :

		Berechnet	Gefunden
2 K	78.2	25.62	26.06 pCt.
7 Fl	133.0	43.58	— »
Nb	94.0	30.80	31.34 »
	305.2	100.00	

Aus dem Verhältnisse  $2\text{K}_2\text{SO}_4 : \text{Nb}_2\text{O}_5$  berechnet sich wieder das Atomgewicht  $\text{Nb} = 93.96$ .

Es war somit der Beweis geliefert, dass die immerfort in kleinen Mengen sich ausscheidende Niobverbindung ein Niobmetall von ganz constantem Atomgewicht enthält, welches dem von Marignac angenommenen Werthe 94 sehr nahe kommt. Schon die Unveränderlichkeit dieses Werthes zeugt dafür, dass die fragliche Verbindung ein ganz reines Niobsalz sein muss. Das oben erwähnte aus diesem Materiale dargestellte Chlorid zeigte sich auch bei der vorläufigen Prüfung seines Funkenspektrums als titanfrei.

Der hier angeführten Sachlage zufolge dürfte man wohl zu dem Schlusse berechtigt sein, dass in den angewandten Krystallisationen 1 und 2 kein Tantal sich vorfinden konnte. Falls die Doppelfluoride tantalhaltig gewesen wären, dann würde das daraus zuerst ausgeschiedene unlösliche Salz ohne Frage ein weit höheres Atomgewicht

für R als 93.8 ergeben haben, denn theils scheidet sich nach Marignac Tantal beim Kochen seiner Doppelfluoridlösung einen beträchtlichen Theil als Oxyfluoriddoppelsalz aus, theils findet diese Zersetzung des Tantalsalzes weit leichter statt, als die entsprechende Zerlegung des Kaliumnioboxyfluorids, was man schon daraus schliessen kann, dass Marignac nur die erstere, aber gar nicht die letztere von uns nun beobachtete Umsetzung bemerkte.

Die beiden Krystallisationen 1 und 2 unseres Niobmaterials haben sich demzufolge als völlig tantalfrei erwiesen, ein Ergebniss,

welches, wie wir schon oben erwähnten, sehr gegen die Annahme des Vorhandenseins von Tantal in den später ausgeschiedenen Fractionen

5—8 spricht, in denen  $R$  höher als 94 ist. Gegenwärtig sind wir jedoch noch nicht im Stande endgültig zu entscheiden, ob diese Steigerung des Atomgewichtes in der That von der Gegenwart eines anderen Elementes als Tantal herrührt.

Schliesslich haben wir noch die Zusammensetzung des durch Kochen der Nioboxyfluorkaliumlösung ausgeschiedenen Niobsalzes kennen gelernt. Getrocknet bildet dasselbe ein zartes weisses Pulver, das an der Luft auch bei  $110^{\circ}$  keine Veränderung erleidet. Unter dem Mikroskope zeigt es sich deutlich krystallinisch und aus sehr kleinen, zu Aggregaten vereinigten Krystallindividuen zusammengesetzt.

#### Analyse:

1) 0.6995 g bei  $110^{\circ}$  getrockneten Salzes ergaben auf die oben erwähnte Weise analysirt: 0.2133 g Kaliumsulfat = 0.0958 g Kalium und 0.5068 g Niobsäure = 0.3555 g Niob.

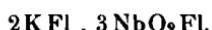
2) 0.5952 g des auf gleiche Weise behandelten Salzes lieferten 0.1845 g Kaliumsulfat, oder 0.0828 g Kalium und 0.4297 g Niobsäure = 0.3014 g Niob.

3) 0.5397 g bei  $110^{\circ}$  getrocknetes Salz wurden zur Fluorbestimmung nach dem neuen Oettel'schen Verfahren<sup>1)</sup> verwendet. Luftdruck beim Versuche gleichförmig = 749.3 mm, Zimmertemperatur ebenfalls = 14.2, Druck der Schwefelsäure = 5.1 mm. Quecksilber. Beobachtetes Volumen des  $\text{SiF}_4$  = 26.00 ccm, reducirtes Volumen = 24.20, corrigirtes Volumen = 25.60 ccm enthaltend 0.08796 g Fluor.

In Procenten entsprechen diese Werthe für:

	I.	II.	III.	
Kalium	13.70	13.91	—	pCt.
Fluor	—	—	16.29	»
Niob	50.82	50.65	—	»

und leiten zu folgender Formel:



welche erfordert

2K	78.2	14.19	pCt.
5Fl	95.0	17.23	»
6O	96.0	17.42	»
3Nb	282.0	51.16	»
	551.2	100.00	

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Chemie 25, 505 (1886). Genau nach den Angaben des Autors erlaubt die neue Methode eine elegante Fluorbestimmung. Hrn. Prof. H. Empel, der die Freundlichkeit hatte, mir einen Oettel'schen Fluorometer aus dem Vorrathe seines Laboratoriums im Polytechnikum zu Dresden zu schicken, bin ich dafür zum grössten Dank verpflichtet. L. F. N.

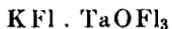
Das Salz enthält also ein bisher unbekanntes Niobdioxyfluorid. Zwar könnte man die Verbindung auch als  $2\text{KFl} \cdot \text{NbOFl}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$  auffassen und darin demnach das früher schon bekannte Nioboxyfluoridkalium nebst Niobsäure annehmen. Wir geben aber der ersten Formel aus dem Grunde den Vorzug, weil die Eigenschaften dieser interessanten Substanz dieselbe als eine wirkliche chemische Verbindung und nicht als ein Gemisch von Kaliumnioboxyfluorid mit Niobsäure charakterisiren.

Ihre Bildung aus dem normalen Nioboxydoppelfluorid wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Oben wurde schon bemerkt, dass die Dioxyfluoridverbindung bei einem gewissen Stadium des Kochens der Monoxydoppelfluoridlösung sich nicht weiter vermehrte. Aus der angeführten Gleichung dürfte erhellen, dass dieses mit dem Entstehen einer gewissen Menge freier und an Fluorkalium gebundener Flusssäure im Zusammenhang steht. Das Dioxyniobfluoridsalz ist nämlich in dieser Säure, wie erwähnt, leicht löslich, und wenn eine gewisse Quantität von Flusssäure in der Lösung durch Einwirkung des Wassers auf die normale Monoxyfluoridverbindung entstanden ist, so wirkt dieselbe natürlich jedem weiteren Entstehen des Dioxyfluoridsalzes entgegen; es herrscht ein gewisser Gleichgewichtszustand in der Flüssigkeit. Das Dioxyfluoridsalz kann sich nicht mehr ausscheiden, bevor nicht das saure Fluorkalium und die Flusssäure aus der Lösung durch Umkristallisiren wieder entfernt worden sind.

Marignac fasst das von ihm beobachtete Kaliumtantaloxylfluorid als  $2(2\text{KFl} \cdot \text{TaFl}_3) + \text{Ta}_2\text{O}_5$  auf. Nach den obigen Ausführungen kann es aber fraglich sein, ob man es nicht eher als ein homogenes Oxyfluorid:



betrachten kann, eine Formel, die in Procenten erfordert:

	Berechnet	Gefunden nach		Berechnet	
		Marignac I.	II.	nach Marignac's Formel	
K	39.1	12.49	12.87	11.54	4K 156.4 12.71 pCt.
4Fl	76.0	24.27	—	—	14Fl 266.0 21.62 →
O	16.0	5.11	—	—	5O 80.0 6.50 →
Ta	182.0	58.13	59.10	61.41	4Ta 728.0 59.16 →
	313.1	100.00			1230.4 100.00.

Ob die von uns vorgeschlagene, weit einfachere Formel den Vorzug verdient, lässt sich durch eine Fluorbestimmung, welche bisher noch nicht vorliegt, sicher entscheiden.

Stockholm, im April 1887.