

und in eine zähe harzartige Masse von gelber Farbe verwandelt, während ein ölartiger Körper vom Geruche des Keformert ($C_2Cl_2(NO_4)_2$) übergeht, also wahrscheinlich $C_2Br_2(NO_4)_2 =$ Dibromdinitroform. In der Salpetersäure war Bibromphtalsäure gelöst, die ein in perlmutterglänzenden Schüppchen krystallisirendes Barytsalz gab; aus dieser Verbindung wurden 28,95 pC. Baryt erhalten, während die Formel $C_{16}H_2Br_2Ba_2O_8$ 29,81 pC. BaO verlangt.

Aus der harzigen gelben Masse konnte weder durch Behandeln mit Weingeist für sich, noch mit weingeistigem Kali, von dem sie tiefbraun gelöst wird, ein krystallisirter Körper gewonnen werden. Es scheint ein Gemenge verschiedener Verbindungen zu sein.

Beim Erhitzen schmilzt das Bromür $C_{20}H_6Br_6$, indem es sich gelb färbt, und dann in Tetrabromnaphtalin und Bromwasserstoff zerfällt.

Schließlich möge es mir erlaubt sein, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Strecker für die Aufmerksamkeit, die er meiner Arbeit geschenkt, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Ueber die Unterniob-Verbindungen;

von C. Marignac *).

Obgleich die Niob-Verbindungen der Gegenstand andauernder Untersuchungen Heinrich Rose's waren, bieten dieselben doch noch manche zweifelhaften Punkte. Nament-

*) Compt. rend. LX, 234.

lich kann die bezüglich der atomistischen Constitution der Unterniobsäure und der Niobsäure von diesem Forscher aufgestellte Ansicht, daß die erstere der Gruppe der Sesquioxyde und die letztere der der Bioxyde angehöre, nur als eine wahrscheinliche aber auf keine Thatsache sich stützende Hypothese betrachtet werden. Außerdem stimmt das von ihm auf Grund der Analyse des Niobchlorids angenommene Atomgewicht 97,6 ($H = 1$, $O = 16$) nicht mit der Analyse des Unterniobchlorids. Uebrigens scheinen seine Untersuchungen über die Salze, welche die Niobsäure und die Unterniobsäure bilden, anzuzeigen, daß diese Säuren, wie die Kieselsäure und die Zinnsäure, sich mit den Basen nach ziemlich veränderlichen Verhältnissen vereinigen können, so daß die Untersuchung dieser Verbindungen nicht mit Sicherheit zur Kenntnifs ihrer atomistischen Constitution führt.

Da mir frühere Untersuchungen gezeigt hatten, daß für ähnliche Fälle das Studium der Fluordoppelsalze zu so scharfen und entscheidenden Resultaten führen kann, wie die sind, welche für andere Elemente die Untersuchung ihrer sauerstoffhaltigen Salze ergibt, so habe ich die Bearbeitung dieses Gegenstandes begonnen. Ich stehe noch im Anfang dieser Arbeit, und meine Versuche erstrecken sich bis jetzt nur auf die Verbindungen des Unterniobfluorids mit verschiedenen basischen Fluormetallen. Sie haben mich indessen zu einigen wichtigen Resultaten geführt, welche ich jetzt schon als so sicher festgestellt betrachten kann, daß ich sie mittheilen darf.

Das Unterniobfluorid bildet mit den basischen Fluormetallen sehr verschiedenartige Verbindungen, die sehr gut krystallisiren und unter einander sehr einfache Beziehungen bezüglich der Zusammensetzung darbieten. Die Untersuchung dieser Beziehungen zeigt, daß dieses Fluorid allerdings 3 At. Fluor enthält.

Die Analyse einer grossen Zahl dieser Salze, und namentlich die der Kaliumverbindungen, zwingt mich, für die Unterniobsäure ein bedeutend höheres Aequivalentgewicht anzunehmen, als das von H. Rose ihr beigelegte, nämlich 266 etwa an der Stelle von 243,2.

Aber namentlich die krystallographische Untersuchung dieser Fluordoppelsalze führt zu unerwarteten und interessanten Resultaten. Sie zeigen nämlich den vollkommensten Isomorphismus mit den Zinnfluorid- und den Titanfluorid-Verbindungen. Die Uebereinstimmung in den Krystallformen, welche ich bereits für eine grosse Zahl von Fällen constatirt habe, ist der Art, dass man sie unmöglich als eine nur zufällige betrachten kann. Uebrigens entspricht diese Uebereinstimmung in allen Fällen derselben Beziehung in der chemischen Constitution. Ueberall ersetzt das Molecul des Unterniobfluorids HnbFl_3 (wenn Hnb das Atomgewicht des Niobs in den Unterniob-Verbindungen bedeutet) genau ein Molecul Zinnfluorid SnFl_4 oder Titanfluorid TiFl_4 .

Unter solchen Umständen wäre der Isomorphismus geradezu der Umsturz des von Mitscherlich entdeckten Grundgesetzes, wenn man nicht eine der beiden Hypothesen annehmen will :

Wenn das Radical des Unterniobfluorids, wenn das Unterniobium wirklich, wie diefs H. Rose geglaubt hat, ein unzerlegbarer Körper und nur eine allotropische Modification des Niobiums ist, muss man annehmen, dass unbekannte Fluorverbindungen des Zinns und des Titans, SnFl und TiFl , zusammengesetzte Radicale sind, welche die Rolle metallischer Elemente spielen, wie das Ammonium das Kalium ersetzt. Diese Annahme scheint mir keine Wahrscheinlichkeit für sich zu haben.

Oder aber, man muss annehmen, dass das Unterniobium kein einfacher Körper ist, sondern dass es 1 Atom eines

Metalls und 1 Atom eines Metalloïds enthält, welches das Fluor als isomorphes Element zu ersetzen vermag.

Was die Natur dieser Verbindung betrifft, so wird sie uns angedeutet durch die zweite Wahrnehmung, dafs die Unterniobfluor-Verbindungen nicht nur mit den Titanfluorid-Verbindungen, sondern auch mit den Wolframoxyfluorid-Verbindungen isomorph sind, und es ist leicht einzusehen, dafs alle diese Verbindungen analoge atomistische Formeln erhalten, wenn man annimmt, dafs das Unterniobium nur ein Nioboxyd NbO ist. Die Unterniobfluorid-Verbindungen oder Nioboxyfluorid-Verbindungen zeigen dann in der That eine Zusammensetzung, welche gerade zwischen der der Titanfluorid-Verbindungen und der der Wolframoxyfluorid-Verbindungen in der Mitte steht, wie diefs aus der Vergleichung der Formeln der folgenden isomorphen Verbindungen erhellt :

Kalium-Verbb.	$\text{TiK}_2\text{F}_6, \text{H}_2\text{O}$	$\text{NbK}_2\text{F}_6, \text{H}_2\text{O}$	$\text{WK}_2\text{F}_4\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$;
Kupfer-Verbb.	$\text{TiCuF}_6, 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{TiCuF}_6, 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{WCuF}_4\text{O}_2, 4 \text{H}_2\text{O}$.

Bei dieser Annahme wird das Unterniobchlorid zu einem Nioboxychlorid NbOCl_3 ; die Unterniobsäure wird Nb_2O_5 oder vielleicht $(\text{NbO})_2\text{O}_3$; sie wäre anders zu benennen und man könnte sie als Oxyjniobsäure bezeichnen.

Gegenüber H. Rose's großer Autorität würde ich nicht diese Theorie auszusprechen wagen, bevor ganz bestimmte Versuche sie zu beweisen gestatten, wenn ich nicht gewissermaßen eine Rechtfertigung in den Untersuchungen dieses berühmten Chemikers selbst fände. Man muß nämlich den folgenden Thatsachen Rechnung tragen.

Nach der Formel, welche ich der Unterniobsäure beilege, und dem Aequivalentgewicht, welches ihr nach meinen Versuchen zukommt, ist das Atomgewicht des Niobiums ungefähr = 93, welche Zahl von der durch Rose gegebenen, 97,6, von ihm nur als eine annähernde betrachteten nicht viel verschieden ist. Da Rose diese Zahl aus der Analyse des

Niobchlorids abgeleitet hat, so kann man schliessen, dafs der ganze Theil der Untersuchungen dieses Chemikers, welcher auf dieses Chlorid, die Niobsäure und alle entsprechenden Verbindungen Bezug hat, keiner Abänderung in Folge der von mir neu aufgestellten Ansicht unterliegt.

Rose hat die Analyse des Unterniobchlorids elfmal wiederholt, und es jedesmal mit der grössten Sorgfalt, um es rein zu erhalten, dargestellt; er hat niemals Resultate erhalten können, welche mit der von ihm dieser Verbindung beigelegten Formel in Einklang gestanden hätten. Im Mittel aus seinen, übrigens unter sich ziemlich übereinstimmenden Analysen erhielt er 48,21 pC. Chlor und 61,83 pC. Unterniobsäure, während er seiner Rechnung nach 52,17 pC. Chlor und 59,59 pC. Unterniobsäure hätte erhalten sollen. Für die Formel NbOCl_3 berechnen sich 49,42 pC. Chlor und 61,72 pC. Unterniobsäure, Zahlen, welche den erhaltenen Resultaten viel näher kommen.

Die Differenz zwischen seinen Analysen und seiner Berechnung hat Rose durch die Annahme zu erklären gesucht, dafs er, aller bei der Darstellung des Unterniobchlorids angewendeten Sorgfalt ungeachtet, doch nur ein unreines, mit einem flüchtigen Oxychlorid gemengtes Product erhalten habe. In der That beobachtete er bei der Zersetzung dieses Körpers durch Schwefelwasserstoff bei Rothglühhitze die Bildung von Wasser. Aber als er versuchte das hierbei entstandene Wasser zu wägen, erhielt er ein dreimal so grosses Gewicht, als ihm die Menge von Oxychlorid hätte liefern können, welche er als beigemischt voraussetzen konnte. Er zog daraus die Schlussfolgerung, dafs sein Versuch mit einem Fehler behaftet sei. Lässt man diese zweifache Voraussetzung von Fehlern, welche bei einem so geschickten Chemiker wenig wahrscheinlich sind, weg, so geht aus seinen Analysen hervor, dafs das Unterniobchlorid wirklich ein Oxychlorid ist.

Und Nichts ist dann leichter, als zu erklären, weshalb es unmöglich ist, das Unterniobchlorid durch Einwirkung von überschüssigem Chlor zu Niobchlorid umzuwandeln, und weshalb bei gewissen, von Rose auf dem Wege des Versuches erkannten Vorsichtsmafsregeln sich vorzugsweise die eine oder die andere dieser Verbindungen bildet, und weshalb endlich alle Versuche, die Unterniobsäure höher zu oxydiren, erfolglos waren. Ein einziger Fall von umgekehrter Umwandlung, aber nur theilweiser, ist durch Rose angegeben worden : dafs eine solche nämlich statthabe bei dem Schmelzen von Niobsäure mit schwefelsaurem Ammoniak; aber bei dem Studium seiner Abhandlung findet man, dafs er nur eine Gewichtsverminderung constatirt hat, welche eine theilweise Desoxydation anzeigt, aber dafs er nicht wirklich die Bildung von Unterniobsäure nachgewiesen hat.

Endlich könnte ich noch zeigen, wenn dazu nicht allzulange Erörterungen nöthig wären, dafs mehrere Anomalieen, deren Rose in dem Verlauf seiner Untersuchungen erwähnt hat, ihre Erklärung bei Annahme der von mir vorgeschlagenen Hypothese finden.

Das Vorstehende enthält die Betrachtungen, welche meiner Hypothese hauptsächlich zur Stütze dienen und mich sie fast als sicher nachgewiesen betrachten lassen. Ich erkenne übrigens an, dafs sie nur durch eine vergleichende Untersuchung der Verbindungen des Niobfluorids aufser Zweifel gesetzt wird. Aber die Schwierigkeit, mir das für diese Untersuchungen nöthige Material zu verschaffen, läfst die Ausführung derselben eine nur sehr langsame sein, da ich gezwungen bin, die verschiedenen von mir zu untersuchenden Verbindungen nur eine nach der anderen und unter Wiederbenutzung derselben Substanz darzustellen.
