

angemessener erscheinen, für die Darstellung der Kohlenstoffverbindungen von den oxalsauren Salzen auszugehen.

In einer besonderen Arbeit werde ich die verschiedenen Umstände kennen lehren, welche auf die hier hervorgehobene sonderbare Zersetzungsart der ameisensauren und der oxalsauren Salze Bezug haben; meine Versuche sind noch nicht so weit vorgeschritten, daß ich diese Zersetzung durch eine Gleichung ausdrücken könnte.

Ueber die Tantalmetalle;

von *C. W. Blomstrand.*

Soeben benachrichtigt, daß Marignac die Tantalmetalle zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht hat, finde ich mich veranlaßt, über die Resultate einer Arbeit, womit ich schon seit geraumer Zeit beschäftigt bin, in der größten Kürze folgendes mitzutheilen.

Vor mehreren Jahren (1857) zufälligerweise mit der Säure des Euxenits einige Versuche anstellend, wurde ich auf ihr eigenthümliches Verhalten gegen Zink und Salzsäure, — die Flüssigkeit nimmt sehr schnell eine tief braunschwarze Färbung an — besonders aufmerksam. Weil doch die Unter- niobsäure von Rose noch zu wenig bekannt war, liefs ich, ohne weitere Versuche anzustellen, die Frage über die Euxe- nitsäure liegen bleiben.

1860 theilte Nordenskiöld eine Untersuchung über die Euxenitsäure mit, wodurch ihre Verschiedenheit von den Säuren des Niobiums wenigstens sehr wahrscheinlich gemacht wurde, z. B. wegen der Löslichkeit im caustischen Natron, der eben gedachten Reaction mit Zink u. s. w.

Dasselbe Jahr machte v. Kobell die Entdeckung des *Dianiums* in einer Art von Tamela-Tantalit, im Euxenit, Tyrit u. s. w. kund. Es war bekanntlich die leichte Reduction mit Zinn und Salzsäure zur blauen Flüssigkeit, wodurch die Selbstständigkeit des neuen Metalles bewiesen wurde.

Die Ansichten von Hermann der Kürze wegen übergehend, will ich nur die Resultate der vieljährigen und sorgfältigen Untersuchungen von H. Rose kürzlich erwähnen. Es ist nämlich die Auffassung der Tantalmetalle, wie sie überhaupt in der Wissenschaft anerkannt worden ist, beinahe ausschliesslich aus denselben hergeleitet.

Nach der Entdeckung des Niobiums 1844, seines schwerflüchtigen, weissen Chlorids wegen besonders erkenntlich, und des durch die leichtere Flüchtigkeit und die gelbe Farbe des Chlorids ausgezeichneten Pelopiums 1846, folgten, wie Jedermann bekannt ist, 1853 die entscheidenden Beweise für die Identität der beiden Metalle. Die zwei Chloride und Säuren wurden zu Verbindungen des Niobiums auf verschiedenem Sättigungsgrade: NbCl^2 , Nb^2Cl^3 , NbO^2 (die frühere Pelopsäure), Nb^2O^3 (die frühere Niobsäure).

Weil doch die Säuren (resp. Chloride) sich ganz anders verhalten, als bei Verbindungen desselben Metalls zu erwarten wäre („ein Verhalten so eigenthümlich, dafs wir im ganzen Gebiete der Chemie kein analoges kennen“. Pogg. Ann. XC, 471), so wurde durch die Namen *Niobsäure* und *Unterniobsäure*, statt Niobsäure und niobige Säure, angedeutet, dafs man sie, ungeachtet der Identität der früher angenommenen Metalle, doch wie Verbindungen von verschiedenen Radicalen aufzufassen genöthigt sei.

Es liegen in Pogg. Annal. (1844 bis 1863) über die Verbindungen des Tantals, des Niobs und des Unterniobs die vollständigen Untersuchungen vor.

Man nimmt also, aufser den zwei Säuren des Ilmeniums von Hermann, vier Säuren der Tantalmetalle an, nämlich:

Tantalsäure	TaO^2
Niobsäure	NbO^2
Unterniobsäure	Nb^2O^3
Diansäure	DiO^2 ,

samt den entsprechenden gelben Tantal- und Niobchloriden $TaCl^2$, $NbCl^2$ und dem weissen Unterniobchloride Nb^2Cl^3 . (Die Diansäure ist bezüglich des Verhaltens zum Chlor noch nicht näher untersucht.)

Das Aequivalent des Tantals ist nach den Untersuchungen von Rose 68,82, dasjenige von Niobium 48,82.

Was die natürlich vorkommenden Verbindungen betrifft, so enthalten sie nach Rose entweder Tantalsäure: die Tantalite und Ytrotantalite, oder Unterniobsäure: die Columbite, der Fergusonit, Samarskit u. s. w., während die Niobsäure nur künstlich aus dem gelben Chloride erhalten werden kann. Kobell scheint für jetzt in sämtlichen Niobmineralien seine Diansäure suchen zu wollen, mit der, wie es scheint, alleinigen Ausnahme des Bodenmaiser Columbits, worin die normale Unterniobsäure auftreten soll.

Die Formel des *Tantalits* schreibt sich nach Rose $FeO, 2TaO^2$, dem künstlich dargestellten Natronsalze analog, gleichwie die *Columbit*formel FeO, Nb^2O^3 dem Natronsalze der Unterniobsäure entspricht.

Als ich meinerseits (1863) mit den Tantalmetallen zu arbeiten anfang, war meine einzige Absicht, die Frage über die Selbstständigkeit der Euxenitsäure, wo möglich, zu entscheiden. Ich fand aber bald, dafs ich die Untersuchung über das ganze Gebiet der tantalähnlichen Säuren ausdehnen mußte.

Die allgemeinen Resultate dieser Untersuchung, die sich bald genug ergaben, wurden der Naturforscherversammlung

in Stockholm im Juni 1863 vorgelegt, und findet sich die Mittheilung in den Verhandlungen derselben gedruckt.

Ueber die nach dem Tode des verewigten H. Rose das vorige Jahr fortgesetzte Arbeit wurde Anfangs December bei der Academie der Wissenschaften in Stockholm kurz berichtet. Nach einigen Wochen wird die vollständige Abhandlung über den Gegenstand in „Lund's Universitets-Års-skrift“ fertig vorliegen.

Ich will für jetzt nur in größter Kürze aus derselben Folgendes als die wichtigsten Ergebnisse meiner Untersuchung vorläufig mittheilen.

Die *Tantalmetalle* sind ihrer Zahl nach die von Rose angenommenen zwei, nämlich *Tantal* und *Niobium*.

Von Säuren der Tantalmetalle existiren, meines Wissens, auch nur zwei, nämlich die normal zusammengesetzten 2- oder 4-atomigen *Tantalsäure* TaO^2 und *Niobsäure* NbO^2 .

Eine selbstständige *Unterniobsäure* läßt sich eben so wenig annehmen, wie die *Diansäure* v. Kobell's, wie eine selbstständige *Euxenitsäure* oder wie die *Ilmensäuren* von Hermann.

Das *weiße Chlorid* oder das *Unterniobchlorid* Nb^2Cl^3 von Rose ist ein eigenthümliches *Oxychlorid* von Niobium, wahrscheinlich $Nb^4Cl^3O^3$.

Aus der unrichtigen Auffassung des weißen Chlorids war die geltende Ansicht über das Niobium etwas nothwendig sich ergebendes.

Die *Unterniobsäure* von Rose ist die wahre *Niobsäure*, und in reinerem Zustande was v. Kobell *Diansäure* nannte. Mehrerentheils war sie doch von *Tantalsäure* mehr oder minder verunreinigt.

Was Rose als *Niobsäure* (die höhere Sauerstoffverbindung des Niobiums oder die frühere *Pelopsäure*) bezeichnete, war nur eine mit größerer Menge von *Tantalsäure* verun-

reinihte Niobsäure. Hermann war also in seinem vollen Rechte, wenn er in dem Bodenmaiser Columbit einen Gehalt an Tantalsäure auffinden wollte.

Theils in diesem Gehalt an Tantalsäure finden die widersprechenden und in vielerlei Hinsicht mißgedeuteten *Reactionen* ihre natürliche Erklärung, theils in den nur zu wenig beachteten verschiedenen Modificationen der Niobsäure.

Das *Aequivalent* des Niobiums liegt in der Nähe von 40. Eine ganz scharfe Bestimmung ist mir noch nicht möglich gewesen.

Der schwierigste Theil meiner Arbeit war jedenfalls die Untersuchung der natürlich vorkommenden Niobverbindungen, wobei mir die früheren Analysen zum Theil wenig von Nutzen waren.

Ich bin bisher nur bei den Ferro-Verbindungen zu bestimmteren Resultaten gelangt.

Nach diesen zu urtheilen lassen die verschiedenen Tantalite und Columbite keine schärfere Abgrenzung zu. Ueberhaupt scheint sich ihre Zusammensetzung ausdrücken zu lassen durch die allgemeine Formel: R^2R^5 . Zwischen den eigentlichen Tantaliten Fe^2Ta^5 , z. B. aus Kimito, und den wahren Niobiten Fe^2Nb^5 , z. B. aus Grönland, lassen sich verschiedene Zwischenstufen annehmen, wo die Säuren gegenseitig sich vertreten. Eine wie es scheint häufiger vorkommende Abänderung, z. B. an den bekannten Fundorten von Bodenmais und Haddam, entspricht ziemlich genau der Formel Fe^2Nb^4Ta . Man könnte diese bisher besonders untersuchten Columbite zum Unterschiede von den tantalfreien als Tantaloniobite bezeichnen.

Wegen der näheren Bestimmung der *Yttrotantalite* und *-niobite* sind mir bisher die besonderen Schwierigkeiten der Analyse, sowie die ungenügende Bekanntschaft mit mehreren der Bestandtheile sehr hindernd in den Weg getreten.

Jedenfalls kommt eine gegenseitige Vertretung der Säuren der Tantalmetalle auch bei diesen Mineralien sehr häufig vor. Besonders um die, wie es scheint, regelmässig eingehende *Zirkonsäure* etwas näher zu studiren und die endliche Entscheidung der Frage über das Yttrium abwartend, habe ich die Untersuchung der Yttrotantalmineralien bis auf Weiteres verschoben.

Ich werde die Auffassung der Tantalmetalle und ihrer Verbindungen, die ich oben kürzlich erwähnt habe, nächstens ausführlicher darlegen und durch analytische Gründe zu stützen suchen.

Lund, den 20. Mai 1865.

Ueber die Einwirkung des Broms auf den Isopropylalkohol und auf das Isopropyljodür;

von *C. Friedel* *).

Das Januarheft der *Annalen der Chemie und Pharmacie* enthält eine vorläufige Notiz von *Linnemann*, in welcher dieser Chemiker mittheilt, dafs er Brom auf den aus dem Aceton abgeleiteten Propylalkohol einwirken liefs und dafs er bei dieser Einwirkung Propylbromür, Bromoform und von dem Aceton sich ableitende bromhaltige Producte erhalten hat, welche er noch nicht näher beschreibt. *Linnemann's* Notiz enthält keine darauf bezügliche Angabe, wie er den zu seinen Versuchen angewendeten Alkohol gereinigt hat,

*) *Compt. rend.* LX, 346.