

3. Ueber die Constitution einiger natürlichen Tantal- und Niobverbindungen.

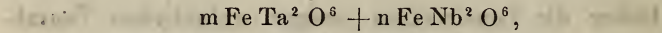
Von Herrn C. RAMMELSBURG in Berlin.

Wenn auch die Gruppe der tantal- und niobhaltigen Mineralien ihrer Seltenheit wegen nur einen geringen Raum neben den übrigen einnimmt, so hat sie doch in chemischer und krystallographischer Hinsicht ein grosses Interesse, besonders seit die Thatsachen, welche aus H. ROSE's langjährigen Arbeiten über jene Elemente sich ergeben haben, durch BLOMSTRAND, insbesondere aber durch MARIGNAC und DEVILLE ihre richtige Deutung erhielten.

Wie bekannt, waren es die grossen Verschiedenheiten im V. G. der Tantalite Finlands und derjenigen von anderen Fundorten und die nicht minder grossen Differenzen im V. G. der daraus erhaltenen Metallsäuren, welche H. ROSE's Arbeiten hervorriefen, in deren Verlauf zahlreiche Analysen der betreffenden Mineralien aus seinem Laboratorium hervorgingen. Wir wissen, welches das Endresultat für H. ROSE war: die Tantalite Finlands enthalten Tantalsäure, die übrigen enthalten Unterniobsäure; jene betrachtete er als TaO^2 , diese als Nb^2O^3 .

Machdem MARIGNAC gezeigt hatte, dass es nur eine Säure des Niobs giebt, dass Niob- und Tantalverbindungen isomorph sind, und dass beide Säuren nothwendig als Ta^2O^5 und Nb^2O^5 bezeichnet werden müssen, beide Elemente als fünfwerthig neben Vanadin etc. stehen, war es naturgemäss, in den sogenannten Columbiten Niobsäure anzunehmen. Gleichzeitig hatte ein glücklicher Zufall dem genannten Chemiker einen Weg gezeigt, beide Säuren von einander zu trennen. Aus ihrer mit Fluorkalium versetzten Auflösung in Fluorwasserstoffsäure krystallisirt zuerst das höchst schwerlösliche Kalium-Tantalfluorid (K^2TaFl^7), aufgelöst bleibt das leichtlösliche Kalium-Nioboxyfluorid ($K^2NbOFl^5 + aq$). Indem sich MARIGNAC dieses

Mittels bediente, gelang es ihm, zu beweisen, dass alle von ihm geprüfte Tantalite und Columbite beide Säuren gleichzeitig enthalten und sich nur in Bezug auf deren relative Mengen unterscheiden. Alle diese Mineralien sind:



d. h. der Sauerstoff des Eisenoxyduls und der Säure ist = 1 : 5.

Jetzt klärte sich der Grund ihrer Gewichtsverschiedenheit auf. Die tantalreichsten Mischungen, die finländischen Tantalite, haben das höchste V. G.; die niobreichsten, d. h. tantalärmsten Columbite, wie z. B. der grönländische, sind zugleich die leichtesten. Denn die Tantalsäure wiegt 7,6, die Niobsäure aber nur 4,5.

Allein es hat sich zugleich herausgestellt, dass an einem Fundort sehr verschiedene Mischungen des Tantalats und Niobats vorkommen können. So ist es zu Bodenmais der Fall; dort giebt es Columbite, welche 35,4 — 30,6 — 27,1 — 22,8 — 13,4 pCt. Tantalsäure enthalten und demgemäss die V. G. 6,2 bis hinab zu 5,7 zeigen. Nach den vorliegenden Untersuchungen ist zwar das isolirte Vorkommen der beiden Grundverbindungen, $\text{Fe Ta}^2 \text{ O}^6$ und $\text{Fe Nb}^2 \text{ O}^6$ noch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen, indessen nähert sich der Columbit von Grönland der reinen Niobverbindung im hohen Grade, denn er hat nur 3,3 pCt. Tantalsäure gegeben, besitzt aber auch nur ein V. G. = 5,36. Auch der uralische Columbit, dessen V. G. wenig höher ist, scheint gleicher Natur zu sein.

Ich habe diejenigen Analysen der Tantalite und Columbite berechnet, bei welchen die relativen Mengen von Ta und Nb bestimmt worden sind, und finde folgende Mischungen:

Columbit

$\text{Fe Ta}^2 \text{ O}^6 + 36 - 40 \text{ Fe Nb}^2 \text{ O}^6.$	Grönland. (5,36)
$\text{Fe Ta}^2 \text{ O}^6 + \quad \quad 6 \text{ Fe Nb}^2 \text{ O}^6.$	Bodenmais.*) (5,74)
	Limoges. (5,70)
	Akworth, N. Hampsh. (5,65)
$\text{Fe Ta}^2 \text{ O}^6 + \quad \quad 4 \text{ Fe Nb}^2 \text{ O}^6.$	Haddam. (6,05)
	Bodenmais. (5,75)

*) KOBELL'S Dianit.

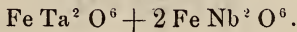
Columbit

$\text{FeTa}^2\text{O}^6 + 3\text{FeNb}^2\text{O}^6$.	Bodenmais. (5,92)	(6,26)
	Haddam.	(6,15)
$\text{FeTa}^2\text{O}^6 + 2\text{FeNb}^2\text{O}^6$.	Bodenmais.	(6,06)

Mit der Bezeichnung „Tantalit von Broddbo“ kam mir ein Columbit zu, wahrscheinlich von Bodenmais stammend, ein Bruchstück eines grösseren Krystalles. Das V. G. ist = 6,082 und das Resultat meiner Analyse:

Tantalsäure	33,17
Niobsäure	49,19
Zinnsäure	0,18
Eisenoxydul (Mn)	17,76
	<hr/>
	100,30

Er ist also gleich dem von MARIGNAC untersuchten tantalreichsten von Bodenmais



Von den finländischen Tantaliten ist aber nur ein einziger von MARIGNAC untersucht worden.*) Er fand darin nur 10,88 Nb^2O^5 gegen 65,6 Ta^2O^5 , aber ausserdem auch 6,1 Zinnsäure.

Der beständige Gehalt an Zinnsäure, welcher schon den niobreicheren Mischungen, den sogenannten Columbiten, niemals fehlt, dort aber geringfügig ist, kaum je 1 pCt. ausmacht, steigt in den tantalreichen, den eigentlichen Tantaliten, viel höher. Er war für H. ROSE ein Grund, die Tantalsäure gleich der Zinnsäure als ein Bioxyd zu betrachten.

MARIGNAC hat ausserdem das Vorkommen der Titansäure constatirt, ja es ist möglich, dass zuweilen Zirkonsäure sich findet, wie dies JENZSCH in dem Tantalit von Limoges vermuthet hat.

Jener von MARIGNAC untersuchte Tantalit enthält 1 At. Sn gegen 2 At. Nb und 8 At. Ta. Er hat ein V. G. = 7,03.

Meine eigenen Untersuchungen beschränken sich, bei der Seltenheit des Materials, auf einen Tantalit von Skogböle,

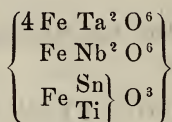
*) Er bezeichnet ihn als aus Schweden stammend, was wohl ein Irrthum sein dürfte.

Kirchspiel Kimito in Finland, dessen V. G. = 7,27 ist, und von welchem ich drei Analysen gemacht habe. Die Tantalensäure wurde in Form des schwerlöslichen Kalium-Tantalfluorids bestimmt, und das Mittel war

Tantalsäure	69,97
Niobsäure	10,86
Zinnsäure	2,94
Titansäure	1,40

Auch hier herrscht, wenn man die vierwerthigen Elemente Sn und Ti zusammenfasst, dasselbe Atomverhältniss, wie in MARIGNAC's Analyse, d. h. Nb : 4Ta, und (Sn, Ti) : 2Nb, während Sn und Ti = 1 : 1 sind.

Beide Tantalite sind mithin



MARIGNAC hat die Isomorphie analog constituirter Tantal- und Niobverbindungen so vortrefflich an Oxyalszen und Fluorüren nachgewiesen, dass daraus von selbst schon die gleiche Krystallform ihrer Mischungen folgt. Diese letztere findet sich am besten ausgebildet bei den niobreichsten, z. B. dem grönländischen Columbit, so dass man jetzt an demselben durch die Arbeiten von DANA, DES CLOIZEAUX und SCHRAUF 23 verschiedene Formen kennt. Legt man die Messungen des Letztgenannten zu Grunde, so beziehen sich die zweigliedrigen Formen des Minerals auf ein Rhombenoktaëder, für welches

$$a : b : c = 0,818 : 1 : 0,821$$

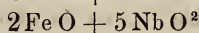
ist, und das in rein geometrischer Beziehung einem Quadratoktaëder ($a : c = 1 : 1,22$) ungemein nahekommt.

Die tantalreichen Mischungen, die eigentlichen Tantalite, sind viel seltener, ihre Krystalle weit weniger gut ausgebildet, allein aus den Messungen von N. und A. NORDENSKIÖLD ergibt sich unzweifelhaft, dass neben neuen Formen auch eine Anzahl der beim Columbit beobachteten an ihnen auftreten, so die beiden Oktaëder $\frac{3}{2} a : b : c$ und $\frac{3}{2} a : \frac{1}{2} b : c$, das dritte Paar

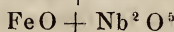
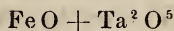
$a : \frac{2}{3} c : \infty b$ u. s. w. Die Winkelunterschiede sind solche, wie sie bei isomorphen Körpern stattzufinden pflegen.*)

BREITHAUPT hatte auf die Formenähnlichkeit von Columbit und Wolfram hingewiesen, und G. ROSE hat dann gezeigt, dass beide Mineralien in der That isomorph sind. Dieses Factum ist für die Constitution der Tantalite und Columbite von besonderem Werth; denn ebensowohl finden sich Tantal- und Niobsäure im Wolfram, wie, umgekehrt, Wolframsäure im Tantalit und Columbit (6 pCt. im Tantalit von Broddbo, bis 1,5 pCt. in Columbiten).**)

Die Isomorphie des Columbites und Wolframs ist schwer erklärlich, wenn man an der älteren dualistischen Auffassung der Constitution eines Salzes festhält; denn die Säureanhydride des Tantals (Niobs) und des Wolframs sind in keinem Falle analog, mag man jene nun als TaO^2 und NbO^2 oder Ta^2O^5 und Nb^2O^5 bezeichnen; die Verbindungen



oder jetzt



und



sind unter keiner Bedingung analog.

Sehr einfach aber erscheint die Isomorphie dieser Salze von analoger Constitution begleitet, wenn die Werthigkeit der Elemente in Betracht gezogen wird.

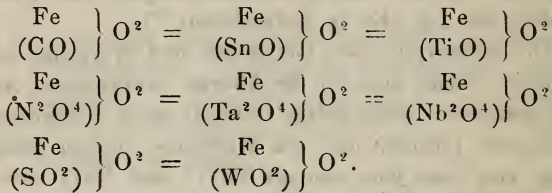
Die hier mit Sauerstoff und (zweiwerthigem) Eisen verbundenen electronegativen Elemente sind vierwerthige (Sn, Ti), fünfwerthige (Ta, Nb) und sechswerthige (W). Ihre Salze entsprechen ganz und gar denen, welche die Säuren des vierwerthigen C, des fünfwerthigen N und des sechswerthigen S bilden:

*) Wenn H. ROSE (POGG. Ann. 63, 323) die Formen von Tantalit und Columbit für verschieden hielt, so war dies ein Irrthum; hätte er ihre Isomorphie gekannt, so würde er schwerlich TaO^2 in dem einen, Nb^2O^5 in dem anderen angenommen haben.

***) MARIIGNAC fand in Rückständen von der Verarbeitung des Wolframs gegen 1 Th. TiO^2 3 Th. Ta^2O^5 und 15 Th. Nb^2O^5 .

Carbonat:	Fe C O^3	Titanat:	Fe Ti O^3
Nitrat:	$\text{Fe N}^2 \text{O}^6$	Stannat:	Fe Sn O^3
Sulfat:	Fe S O^4	Tantalat:	$\text{Fe Ta}^2 \text{O}^6$
		Niobat:	$\text{Fe Nb}^2 \text{O}^6$
		Wolframat:	Fe W O^4 .

In allen sind 2 Sauerstoffatome das gemeinsame Bindemittel zwischen dem zweiwerthigen Eisenatom und einem zweiwerthigen Säureradikal:



Yttrotantalit.

Die Metallsäure des Y. ist in allen bisherigen Analysen als Tantalsäure bezeichnet. Neuerlich theilt aber BLOMSTRAND mit, er habe im gelben Y. etwa 16 pCt., im schwarzen etwa 20 pCt. Niobsäure, und im letzten 3 pCt. Zirkonsäure gefunden.

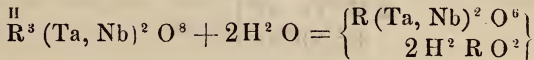
Da die electropositiven Metalle Y, Ca, Fe, U einen isomorphen Wechsel zeigen, so ist eine vollständige Analyse für die Berechnung der Constitution erforderlich.

Bisher vermochte ich nur mit einem schwarzen Y. von Ytterby genügende Versuche anzustellen, und diese ergaben:

Tantalsäure	45,30
Niobsäure	14,08 (Ti O ² haltig)
Yttererde	21,18
Kalk	5,46
Eisenoxydul	4,88
Uranoxydul	3,09
Magnesia	0,40
Wasser	4,86
	<hr/>
	99,25

Die Abwesenheit des Cers etc. steht fest, nicht so ganz die von Zirkonsäure, obwohl deren kleine Menge die Rechnung schwerlich beeinträchtigen würde.

Meine Analyse, denen von PERETZ und CHANDLER im Uebrigen sehr nahekommend, ergiebt 1 At. Nb gegen 2 At. Ta, und 2 At. beider gegen 3 At. der zweiwerthigen R, also ein Drittel-Tantalat (Niobat)



Somit bliebe aus der Tantalitgruppe nur noch der Samarskit bezüglich seiner Säuren zu prüfen.

Eine zweite Gruppe unserer Mineralien charakterisirt sich durch das Vorherrschen von Niob(Tantal)säure und Titansäure. Hierher gehören der Euxenit, der Aeschynit und der Pyrochlor.

Euxenit.

Euxenit nannte SCHEERER ein derbes schwarzes Mineral von Jölster und von Tvedestrand; denselben Namen wandte STRECKER auf ein ähnliches von Tromöe bei Arendal und FORBES auf ein solches von Alve an. Y, Ce, U, Fe etc. sind in ihnen mit den Säuren von Nb und Ti enthalten, die aber nie in zuverlässiger Art getrennt wurden. BLOMSTRAND und MARIGNAC bewiesen, dass die eine Säure wirklich Niobsäure ist, und der Letztere giebt 29,25 pCt. Niobsäure gegen 23 pCt. Titansäure an.

Ein angeblich von EYDLAND bei Lindesnäs stammendes derbes schwarzes Mineral, V. G. 5,103, hat sich bei der Analyse als Euxenit ergeben.

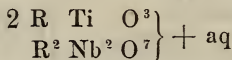
Mein früherer Assistent, Herr BEHREND, erhielt als Mittel von vier Versuchen:

Niobsäure	31,98
Titansäure	19,17
Uranoxydul	19,52
Yttererde	18,23
Ceroxydul	2,84
Eisenoxydul	4,77
Kalk	1,19
Wasser	2,40
	<hr/>
	100,10

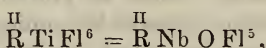
Von den vorhergenannten Abänderungen unterscheidet sich

diese besonders durch den grösseren Urangehalt. Die Abwesenheit des Ta wurde constatirt.

Der E. besteht hiernach aus 4 At. R (U, Y, Fe, Ce, Ca), 2 Nb, 2 Ti und 1 Mol. aq. Seine Formel lässt sich



schreiben, und ich glaube annehmen zu dürfen, dass beide Glieder isomorph sind, weil bekanntlich



2 Mol. des letzteren = $\text{R}^2 \text{ Nb}^2 \text{ O}^2 \text{ Fl}^{10}$ aber äquivalent $\text{R}^2 \text{ Nb}^2 \text{ O}^7$ sind.

In dem regulären Pyrochlor und dem zweigliedrigen Aeschynit herrschen zwar ebenfalls Niob- und Titansäure vor, indessen gesellt sich zu ihnen die so seltene Thorsäure, welche wegen ihrer Isomorphie mit den Bioxyden vierwerthiger Elemente (Ti, Sn, Zr) und ihrer grossen Aehnlichkeit namentlich mit der Zirkonsäure als Th O^2 zu betrachten ist.

Aeschynit.

Nach MARIGNAC, der ihn sehr sorgfältig untersucht hat, enthält er 28,8 $\text{Nb}^2 \text{ O}^5$, 22,64 Ti O^2 und 15,75 Th O^2 . Unter

den $\overset{\text{II}}{\text{R}}$ ist Ce herrschend, dann folgen La, Di, Fe, Ca, Y.

Aber obwohl es scheint, dass 2 Nb, 3 Ti(Th) und 3 $\overset{\text{II}}{\text{R}}$ vorhanden sind, möchte ich doch die Constitution des Aeschynits noch nicht als festgestellt ansehen.

Pyrochlor.

WÖHLER hielt bei seiner ersten Analyse das P. von Fredriksvärn die metallische Säure für Titansäure, später überzeugte er sich, dass in diesem, dem von Brevig und dem Miasker P. neben Titansäure auch viel Tantalsäure vorkommt. H. ROSE erklärte dann, dass es nicht Tantalsäure, sondern Niobsäure sei, und diese Ansicht hat auch CHYDENIUS für den P. von Brevig geltend gemacht. Der Pyrochlor enthält also Niobsäure und Titansäure.

Ferner wies WÖHLER in dem P. von Brevig und von Miask die Gegenwart des Thoriums nach, was CHYDENIUS

und HERMANN für beide bestätigt haben, während ein Nachweis in dem P. von Fredriksvärn noch fehlt.

Auch die übrigen Bestandtheile wechseln bei den Untersuchern ihrer Natur und Menge nach. Ein frappantes Beispiel bieten drei Analysen des P. von Miask, welche HERMANN zu verschiedenen Zeiten publicirt hat.

1.	2.	3.
5,5 Zr O ²	0	8,9 Th Q ²
5,3	15,2	6,2 { Ce O La O

Ich habe Gelegenheit gehabt, von dem Pyrochlor von Miask vier Analysen zu machen. Niob- und Titansäure wurden indirect (nach MARIIGNAC) getrennt. Jene kann höchstens eine Spur Tantalsäure enthalten. Thorsäure wurde bestimmt als solche erkannt. Die übrigen Elemente wurden mit Ausnahme des Fluors direct bestimmt.

Das V. G. ist 4,350 — 4,367.

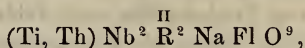
Mittel der Analysen:

Nb ² O ⁵	53,19
Ti O ²	10,47
Th O ²	7,56
Ca O	14,21
Ce O	7,00 (La, Di)
Mg O	0,25
Fe O	1,84 (Mn)
Na ² O	5,01
aq	0,70

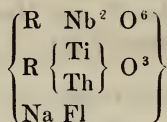
Wird das Th als vierwerthig, die Thorsäure = Th O² genommen, wofür gewichtige Gründe sprechen, so enthält der Pyrochlor

von	^V R	Nb
	^{IV} R	Ti, Th
	^{II} R	Ca, Ce, Fe, O
	^I R	Na, Fl

Meine Versuche führen auf das Atomverhältniss



woraus die Formel



folgt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft](#)

Jahr/Year: 1868-1869

Band/Volume: [21](#)

Autor(en)/Author(s): Rammelsberg Karl [Carl] Friedrich

Artikel/Article: [Ueber die Constitution einiger natürlichen Tantal- und Niobverbindungen. 555-564](#)