

Ueber die Constitution der Unterniobsäure und der Tantalsäure, und über das Zusammenvorkommen derselben im Mineralreich;

von C. Marignac *).

Ich habe vor einigen Monaten mitgetheilt, daß das Unterniobfluorid, indem es sich mit verschiedenen Metallfluorüren vereinigt, eine Gruppe von Verbindungen bildet, die nach ihrem Wassergehalt und ihrer Krystallform genau den beiden Gruppen von Titanfluorid-Doppelsalzen und Wolframoxylfluorid-Verbindungen entsprechen, deren eine das Titanfluorid $TiFl_4$ und die andere das Wolframoxylfluorid WO_2Fl_2 enthält. Und da der Analyse zufolge das Unterniobfluorid 3 At. Fluor enthält, so schloß ich, daß es nothwendig ein Oxyfluorid $NbOFl_3$ sein und der Unterniobsäure die Formel Nb_2O_5 zukommen müsse.

Nach verschiedenen unfruchtbaren Versuchen fand ich den experimentalen Beweis für die Richtigkeit dieser Hypothese in einer sehr einfachen Reaction. Das Kalisalz, welchem ich die Formel $NbOFl_3, 2KFl$ zuschreibe, wandelt sich nämlich bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Fluorwasserstoffsäure zu einem wahren Doppelfluorid $NbFl_5, 2KFl$ um, welches wiederum durch Wasser zu einer Unternioboxyfluorid-Verbindung und Fluorwasserstoffsäure zersetzt wird. Da dieses Salz mit Bleioxyd geschmolzen werden kann, ohne einen Gewichtsverlust zu erleiden, so läßt sich nicht annehmen, daß es Fluorwasserstoffsäure enthalte, und seine Zusammensetzung kann über die Constitution des Unterniobfluorids und somit auch über die der entsprechenden Säure keine Ungewißheit lassen.

*) Compt. rend. LX, 1355.

Es wird also unbedingt nothwendig, daß man der s. g. Unterniobsäure eine andere Benennung beilege. Wollte man sie Oxygniobsäure nennen, an was ich zuerst gedacht hatte, so liefse sich dem Fluor-Doppelsalz, dessen ich so eben erwähnte, keine genau zutreffende Benennung geben. So glaube ich denn, wenn es auch mißlich ist, die Bedeutung einer noch gebräuchlichen Benennung zu ändern, daß es am besten sein wird, einfach dieser Säure die Bezeichnung *Niobsäure* wieder zukommen zu lassen, welche ihr H. Rose ursprünglich gegeben hatte. Die von mir untersuchten Fluor-Doppelsalze werden dann zu Nioboxyfluorid- und Niobfluorid-Verbindungen. Was Rose's Niobsäure betrifft, welche er zuerst als *Pelopsäure* bezeichnet hatte, so könnte man sie — falls ihre Existenz und die von Rose ihr zugeschriebene Zusammensetzung sich bestätigen *) — als *niobige Säure* benennen. Diese beiden Säuren würden dann unter einander dieselben Beziehungen der Zusammensetzung bieten, wie die Antimonsäure und die antimonige Säure.

Ich habe jetzt noch Einiges bezüglich des Zusammenkommens der Niobsäure und der Tantalsäure mitzutheilen.

Der Niobit oder Columbit von Grönland (spec. Gew. 5,36), auf welchen sich meine ersten Untersuchungen bezogen haben, schien mir nur Niobsäure zu enthalten. Als ich später einen Columbit von Haddam (spec. Gew. 5,85) in Untersuchung nahm, fand ich, daß derselbe mindestens 10 pC. Tantalsäure enthält. Ich verdanke der Gefälligkeit des Herrn von Kobell die Möglichkeit, eine genügende Menge Columbit von Bodenmais (spec. Gew. 6,06) zur Bestimmung der Natur der darin enthaltenen Metallsäuren untersuchen zu können. Ich habe darin mindestens 35,4 pC. Tantalsäure und etwa 45,6 pC. Niobsäure gefunden. Herr Hermann hatte bereits früher einen Columbit von diesem

*) Vgl. die Anmerkung zu S. 250 dieses Bandes der Annalen. D. R.

Fundort untersucht und darin 25 pC. Tantalsäure gefunden. Uebrigens zeigte die aus diesem Mineral dargestellte Niobsäure keine Reaction, welche sie von der der grönländischen Niobite unterschiede.

Die Ersetzung eines so grossen Theils der Niobsäure durch Tantalsäure, ohne dafs die Krystallform sich ändert, ist weder mit der von Berzelius der Tantalsäure zugeschriebenen Formel Ta_2O_3 , noch mit der von Rose dieser Säure später beigelegten Formel TaO_2 verträglich. Es wird im Gegentheil dadurch für die Tantalsäure die Formel Ta_2O_5 wahrscheinlich, und folgende Thatsache läfst mir kaum einen Zweifel darüber, dafs man die letztere Formel wirklich annehmen mufs.

Ich habe, durch Bearbeitung der Columbite von Haddam und von Bodenmais, eine ziemlich grosse Menge von Tantalfluorid-Fluorkalium erhalten, und dieses Doppelsalz mit der grössten Sorgfalt gereinigt und analysirt. Die Resultate meiner Analysen, welche sich übrigens den durch Berzelius und durch Rose erhaltenen sehr nähern, zeigen, dafs das Verhältnifs der Fluorgehalte im Fluorkalium und im Tantalfluorid wie 2 zu 5 ist. Ich habe ausserdem festgestellt, dafs dieses Fluor-Doppelsalz genau dieselbe Krystallform besitzt, wie das Niobfluorid-Doppelsalz $NbFl_5, 2KFl$. Es scheint mir somit zweifellos zu sein, dafs seine Zusammensetzung durch die Formel $TaFl_5, 2KFl$ auszudrücken ist, was weiter nöthig macht, der Tantalsäure die Formel Ta_2O_5 beizulegen. Es würde hiernach, wenn man H. Rose's Analysen des Tantalchlorids zu Grunde legt, dem Tantal das Atomgewicht 172 und der Tantalsäure das Aequivalentgewicht 424 zukommen.

Die verschiedenen Analysen der Columbite und der Tantalsäure stimmen sehr gut mit diesen Formeln. Es gäbe zwei Grenzglieber :

Tantalit	$\text{Ta}_2\text{O}_5, \text{FeO}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ta}_2\text{O}_5 \\ \text{FeO} \end{array} \right.$	424	85,5
			72	14,5
			496	100,0 ;
Niobit	$\text{Nb}_2\text{O}_5, \text{FeO}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Nb}_2\text{O}_5 \\ \text{FeO} \end{array} \right.$	268	78,8
			72	21,2
			340	100,0.

Die Tantalite von Kimito, deren spec. Gew. ungefähr 7,5 ist, ergeben eine genau der ersteren Formel entsprechende Zusammensetzung. Der Niobit von Grönland, dessen spec. Gew. 5,36 ist, giebt ein Beispiel für den zweiten Typus ab. Zwischen diese Grenzglieber stellen sich die verschiedenen Columbit-Varietäten. Uebrigens bin ich jetzt mit der Analyse der Columbite von verschiedenen Fundorten beschäftigt, um zu sehen, ob die Unterschiede im spec. Gewicht, welche sie zeigen, nicht immer in einfachen Beziehungen stehen zu den relativen Mengen Niobsäure und Tantalsäure, die darin enthalten sind.

Ich habe noch auf etwas aufmerksam zu machen, was diese Beziehungen wohl verwickelter sein lassen könnte : dafs nämlich die Niobsäure in den Columbiten von Haddam und von Bodenmais bestimmt, und in denen von Grönland vielleicht von einer sehr kleinen Menge einer anderen Metallsäure begleitet ist, die mir von allen den mir bekannten verschieden zu sein scheint. Aus ihr läfst sich ein Kalium-Fluor-Doppelsalz darstellen, welches mit dem Nioboxyfluorid-Doppelsalz isomorph zu sein scheint, aber erheblich weniger löslich ist. Ich habe bisher davon nur eine so kleine Menge erhalten können, dafs ich noch nicht eine bestimmte Ansicht über die chemische Natur dieses Körpers aussprechen kann. Aber ich glaube, dafs der Gehalt an ihm dafür zu gering ist, als dafs er in merklicher Weise auf die Eigenschaften und die Zusammensetzung der von mir untersuchten Salze Einfluß haben könnte.