

## XLV.

## Untersuchungen über die Tantalite.

Von

R. Hermann.

## 1) Ueber die Krystallform, die specifischen Gewichte und die Sauerstoff-Proportionen der Tantalite.

Die Krystallform der Tantalite wurde durch v. Nordenskjöld bestimmt. Danach sollen sie trimorph sein und in

Tantalit,  
Ixiolith und  
Tapiolith

zerfallen.

Die Krystalle des Tantalits und Ixioliths sind rhombisch und die des Tapioliths tetragonal mit den Winkeln des Rutils.

Ausserdem sollen Tantalit und Ixiolith auch durch verschiedenes specifisches Gewicht charakterisirt werden, indem das spec. Gew. des Tantalits 7,8—8,0 und das des Ixioliths 7,0—7,1 betrage.

Die Auffindung von tetragonalem Tantalit oder Tapiolith ist sehr interessant, da sie das Zusammenkrystallisiren von Tapiolith mit Rutil und Zinnstein, wie sie beim Ilmenorutil und dem zinnsteinhaltigen Tantalit von Finbo vorkommen, erklärt. Dagegen dürfte sich eine wesentliche Verschiedenheit zwischen Tantalit und Ixiolith weder durch eine verschiedene Krystallform, noch durch constant verschiedenes spec. Gew., noch durch verschiedene stöchiometrische Constitution begründen lassen.

In Betreff der Krystallform von Tantalit und Ixiolith giebt v. Nordenskjöld folgendes an:

*Tantalit.* Rhombisch, Verhältniss der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 0,81700 : 0,6517. Combinationen:  $\infty \bar{P}_{1/3}$ .  $P$ .  $\bar{P}_{1/3}$ .  $\bar{P}_{1/2}$ .  $\bar{P}_{\infty}$ .  $\frac{1}{2} \bar{P}_{\infty}$ .  $3 \bar{P}_{\infty}$ .  $\infty \bar{P}_{\infty}$ .  $\infty \bar{P}_{\infty}$ .

*Ixiolith.* Rhombisch. Verhältniss der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 0,5508 : 1,2460. Combinationen:  $\bar{o}P$ .  $\infty \bar{P}_{\infty}$ .  $\infty \bar{P}_{\infty}$ .  $P$ .  $\infty P$ .  $\bar{P}_{\infty}$ .  $3 \bar{P}_{\infty}$ .  $\frac{1}{2} \bar{P}_{\infty}$ .

Dazu liesse sich aber bemerken, dass die Axen von

Tantalit und Ixiolith zu einander in einem rationalen Verhältnisse stehen. Betrachtet man die Pyramide  $\bar{P}_{2/3}$  des Tantalits als Hauptpyramide und die Pyramide  $P$  des Ixioliths als  $2P$ , so erhalten wir folgende Axen-Verhältnisse:

$$\text{Tantalit} = 1 : 0,5446 : 0,6517,$$

$$\text{Ixiolith} = 1 : 0,5508 : 0,6230.$$

Das mittlere Axen-Verhältniss der Tantalite beträgt also:  $1 : 0,5477 : 0,6373$ .

Die Abweichungen dieser Axen-Verhältnisse untereinander sind demnach nicht grösser, als sie überhaupt bei isomorphen Vertretungen stattfinden. Auch die krystallographische Bezeichnung für die verschiedenen Formen von Tantalit und Ixiolith wird bei der Annahme eines gemeinsamen Axen-Verhältnisses nicht complicirter, als bei der Annahme verschiedener Axenverhältnisse. Bei der Annahme des Axenverhältnisses von  $1 : 0,5477 : 0,6373$  erhalten wir folgende Bezeichnungen;

Tantalit.		Ixiolith.	
$\infty \bar{P}_{2/10}$	statt $\infty \bar{P}_{2/10}$	$2P$	statt $P$
$\bar{P}_{2/2}$	„ $P$	$\frac{1}{2} \bar{P} \infty$	„ $\bar{P} \infty$
$P$	„ $P_{2/3}$	$\frac{3}{2} \bar{P} \infty$	„ $3 \bar{P} \infty$
$\bar{P}_{2/4}$	„ $\bar{P}_{1/2}$	$\frac{1}{6} \bar{P} \infty$	„ $\frac{1}{3} \bar{P} \infty$
$\bar{P} \infty$	bleibt $\bar{P} \infty$	$\infty P$	bleibt $\infty P$ .
$\frac{1}{6} \bar{P} \infty$	„ $\frac{1}{6} \bar{P} \infty$		
$3 \bar{P} \infty$	„ $3 \bar{P} \infty$ .		

Ebensowenig wie durch die Krystallform lassen sich Tantalit und Ixiolith durch verschiedenes specifisches Gewicht oder durch verschiedene stöchiometrische Constitution charakterisiren. Das spec. Gew. der Tantalite schwankt nämlich zwischen den Zahlen 7,0 und 8,0 in den verschiedensten Verhältnissen und werden diese Schwankungen durch isomorphe Vertretung von Substanzen mit verschiedenen spec. Gew. bedingt. Man kann also die Zahlen 7,0 und 8,0 nicht als charakteristisch für zwei verschiedene Species betrachten.

Bei den Tantaliten wurden nämlich folgende spec. Gew. beobachtet:

Tantalit, Chanteloup	7,02	Jenzsch,
„ Kimito	7,11	Worum,

Tantalit, Tammela	7,19	Jacobson,
" "	7,26	Nordenskjöld,
" Kimito	7,27	Weber,
" Tammela	7,41	"
" Chanteloup	7,53	Chandler,
" "	7,64	Damour,
" "	7,70	Jenzsch,
" Kimito	7,85	Nordenskjöld,
" "	7,93	Berzelius.

Auch die Sauerstoff-Proportionen der Tantalite sind zwischen den Zahlen 1 : 4,0 und 1 : 5,0 in den verschiedensten Verhältnissen schwankend, so lange man annimmt, dass die darin enthaltenen metallischen Säuren bloß aus Tantalsäure und Zinnsäure bestehen.

Rammelsberg hat unter dieser Voraussetzung diese Proportionen berechnet und dabei folgende Zahlen erhalten:

	$\bar{R}$ ( $\bar{Ta}\bar{Sn}$ )
Tantalit von Tammela	1 : 4,1 Jacobson,
" " Chanteloup	1 : 4,4 Chandler,
" " Tammela	1 : 4,5 Brookes,
" " Björnboda	1 : 4,8 Nordenskjöld,
" " Tammela	1 : 4,9 Weber,
" " Kimito	1 : 5,0 Nordenskjöld,
" " "	1 : 5,1 Warnum,
" " "	1 : 5,1 Weber.

Aus vorstehenden Sauerstoff-Proportionen ergibt sich also, dass die Mischung der Tantalite weder durch die Formel  $\bar{R}\bar{Ta}_2$  noch durch die Formel  $\bar{R}_2(\bar{Ta}\bar{Sn})_3$  ausgedrückt werden könne. Es sind nämlich vielen Tantaliten, ausser Tantalsäure und Zinnsäure, noch andere Metallsäuren mit niedrigeren Atom-Gewichten beigemengt, welche die Sauerstoff-Proportion modificiren; dagegen ist es sehr wahrscheinlich, dass es sich bei gründlicher Untersuchung herausstellen dürfte, dass die Mischung aller Tantalite der allgemeinen Formel  $\bar{R}_2\bar{R}_3$  entspreche.

## 2) Ueber den Oxydationsgrad des in den Tantaliten enthaltenen Eisens.

Bei einer bereits im Jahre 1856 angestellten Analyse eines Tantalits von Kimito erhielt ich:

Zinnsäure . . . . .	0,70
Tantalsäure . . . . .	73,07
Niobsäure (?) . . . . .	11,12
Eisenoxyd . . . . .	10,08
Eisenoxydul . . . . .	3,33
Manganoxydul . . . . .	1,32
	<hr/> 99,52

Was den Gehalt dieses Tantalits an Eisenoxyd anbelangt, so wurde dasselbe wie folgt bestimmt.

Man schmolz feines Pulver des Minerals mit 6 Th. wasserfreiem Borax, löste das klare Glas in verdünnter Salzsäure und kochte die Lösung mit Kupfer, alles unter Luftabschluss. Dabei wurde Kupfer gelöst und zwar in dem Verhältnisse seines Aequivalents von 10,08 p.C. Eisenoxyd.

Bei Gegenversuchen mit reiner Tantalsäure und mit Columbit wurde auf erwähnte Weise kein Kupfer gelöst. Dagegen wurde bei Anwendung von Aeschynit wieder Kupfer gelöst und zwar mehr als durch Vermittelung der im Aeschynit enthaltenen Menge von Titansäure gelöst werden konnte.

Diese Versuche liessen sich nicht anders deuten, als dass im Tantalite und Aeschynite Oxyde enthalten seien, welche beim Kochen mit Salzsäure und Kupfer Veranlassung zur Bildung von Chlor gäben und war es daher am einfachsten anzunehmen, dass im Tantalite Eisenoxyd enthalten sei.

Dagegen hat bereits H. Rose nachgewiesen, dass beim Lösen von Tantalit in Flusssäure und Titriren mit Chamäleon kein Eisenoxyd, sondern Eisenoxydul angezeigt werde.

Woher kommt es nun, dass bei meinen Versuchen Kupfer gelöst wurde?

Ich kann gegenwärtig diese Frage auf die Weise beantworten, dass sowohl im Tantalite als im Aeschynite höhere Oxydationsstufen von Ilmenium und Niobium enthalten sind, deren Lösung in Salzsäure beim Kochen mit Kupfer reducirt werden, wobei Kupferchlorür gelöst wird.

Ich habe gegenwärtig neue Versuche angestellt, um den Oxydationsgrad des im Tantalit enthaltenen Eisens zu bestimmen.

Man digerirte gleiche Theile von feinem Pulver von Tantalit und Fluornatrium mit einem Gemische aus gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Wasser unter Abschluss von Luft. Dabei wurde das Mineral leicht zersetzt und löste sich nun die erhaltene Masse vollständig in heissem Wasser auf. Beim Titriren mit Chamäleon wurden darin 7,49 p.C. Eisenoxydul und 2,22 p.C. Eisenoxyd angezeigt.

Bei meinem früheren Versuche erhielt ich also 7,76 p.C. Eisenoxyd mehr, dessen höherer Gehalt von 0,77 Th. Sauerstoff, als im Oxydul enthalten ist, den höheren Oxyden verschiedener Metalle entzogen wurden, deren Gesamt-Atomgewicht, wie ich später nachweisen werde, 619 betrug. Bei der Reduction dieser Metallsäuren von  $\ddot{R}$  zu  $\ddot{R}$  würden sie 0,67 Th. Sauerstoff abtreten, welche Quantität der durch die Kupferprobe gefundenen 0,77 Th. Sauerstoff nahe kommt. Was den Gehalt des vorstehend untersuchten Tantalits von 2,22 p.C. Eisenoxyd anbelangt, so kann man annehmen, dass derselbe durch spätere Oxydation entstanden sei und das der Tantalit ursprünglich blos Eisenoxydul enthalten habe.

### 3) Ueber den Oxydationsgrad der im Tantalite enthaltenen Tantalsäure.

Da die Columbite keine Tantalsäure ( $\ddot{Ta}$ ), sondern tantalige Säure enthalten, so war es nöthig, auch die Säure des Tantalits auf einen Gehalt an tantaliger Säure zu prüfen. Dabei durfte aber der Tantalit nicht durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali zerlegt werden, da diese Operation Glühhitze erfordert, wobei sich die tantalige Säure zu Tantalsäure oxydirt. Man löste daher den Tantalit auf vorstehend erwähnte Weise, durch Vermischen mit Fluornatrium und Digeriren mit Schwefelsäure. Die dabei erzeugte feste Salzmasse wurde in heissem Wasser gelöst und diese Lösung mit überschüssigem doppelt kohlensauren Natron gekocht. Der dabei gebildete Niederschlag wurde ausgewaschen und auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure digerirt. Dabei

lösten sich die Carbonate von Eisen- und Manganoxydul leicht auf, während die metallischen Säuren ungelöst blieben.

Man nahm dieselben in noch feuchtem Zustande vom Filter, löste sie in Flusssäure und versetzte die Lösung anfänglich nur mit soviel Fluorkalium, als nöthig war, um alle Kieselsäure als Kaliumsiliciumfluorid zu entfernen. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde jetzt mit ihrem vollen Aequivalent Fluorkalium versetzt. Es entstand dabei sogleich ein dicker Niederschlag von Kalium-Tantalfluorid. Man erhitzte die Flüssigkeit und setzte so viel Wasser zu, bis wieder alles gelöst war und liess erkalten. Dabei bildete sich von neuem ein Brei von sehr zarten Krystallnadeln von Kalium-Tantalfluorid. Dasselbe wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser abgewaschen und bei der Temperatur des Zimmers getrocknet.

Bei der Analyse dieses Salzes gaben 100 Th.:

Tantalsäure . . . . .	53,20
Schwefelsaures Kali . . . . .	45,32 mit 20,34 Kalium
Fluor . . . . .	33,40
Wasser . . . . .	3,09

Berechnen wir zuerst aus diesen Zahlen die Zusammensetzung der im Tantalite enthaltenen Tantalsäure, so erhalten wir aus der Differenz des Gewichts des Kaliums, Fluors und Wassers im Vergleich mit dem Gewicht des ganzen Fluorids, als Gewicht des darin enthaltenen Tantals die Zahl 43,17.

Die mit 43,17 Th. Tantal verbundene Menge Sauerstoff ergibt sich aus der gefundenen Menge von Fluor. Da 20,34 Th. Kalium 9,73 Th. Fluor binden, so bleiben 23,67 Th. Fluor für das Tantalfluorid oder 10,12 Th. Sauerstoff für die Tantalsäure, mithin bestehen 100 Th. der im Tantalit enthaltenen Tantalsäure aus:

Tantal . . . . .	81,95
Sauerstoff . . . . .	18,05
	<hr/> 100,00

Diese Zahlen beweisen, dass die im Tantalit enthaltene Säure Tantalsäure ist, denn diese enthält 18,86 p.C. Sauerstoff, während die tantalige Säure nur 14,85 p.C. Sauerstoff enthält.

Aus vorstehenden Untersuchungen des Kalium-Tantal-

fluorids ergibt sich aber auch noch ein anderes Resultat, nämlich, dass die Zusammensetzung des Kalium-Tantalfluorids keine constante, sondern, wahrscheinlich in Folge verschiedener Darstellungsweise, eine wechselnde ist. Es war mir schon früher aufgefallen, dass die Analysen des Kalium-Tantalfluorids von Berzelius und Marignac einerseits und von H. Rose andererseits, nicht übereinstimmen. Die genannten Chemiker erhielten nämlich:

		Ber.	Marignac	Berzelius	H. Rose
3K	1466,4	19,60	19,89	19,54	20,60
4Ta	3440,0	46,00	45,92	46,24	43,15
11Fl	2571,8	34,40	34,19	34,22	$\frac{\text{Fl}}{\text{H}}$ 36,25
	7478,2	100,00	100,00	100,00	100,00

Meine vorstehende Analyse des Kalium-Tantalfluorids ergab:

Kalium	. . .	20,34
Tantal	. . .	43,17
Fluor	. . .	33,40
Wasser	. . .	3,09
		<hr/> 100,00

Man sieht, dass meine Analyse genau mit der von H. Rose übereinstimmt, dagegen von den Analysen von Berzelius und Marignac abweicht. Die von letzteren untersuchte Verbindung war wasserfreies  $3\text{KFl} + 4\text{TaFl}_2$ ; während die von H. Rose und mir untersuchte Verbindung nach der Formel:



zusammengesetzt war.

Diese Formel giebt:

		Ber.	Nach meinen Versuchen	H. Rose
4K	1955,2	19,82	20,34	20,60
5Ta	4300,0	43,58	43,17	43,15
14Fl	3273,2	33,18	33,40	36,25
3H	337,5	3,42	3,09	
	9865,9	100,00	100,00	100,00

#### 4) Nähere Untersuchung der im Tantalite enthaltenen und bisher als Niobsäure bezeichneten Metallsäure.

Die von dem, wie vorstehend angegeben, dargestellten Kalium-Tantalfluoride abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, zur Trockne verdunstet

und das saure Salz glühend geschmolzen. Nach dem Auswaschen des schwefelsauren Kalis blieb eine Metallsäure, der viel Zinnsäure beigemischt war. Man schmolz daher diese Säure nach der Methode von H. Rose, mit ihrem sechsfachen Gewicht eines Gemenges aus gleichen Theilen kohlen-saurem Natron und Schwefel und behandelte die Schmelze mit heissem Wasser. Dabei löste sich Schwefelzinn, das aber mit einer nicht unbeträchtlichen Menge von Säuren der Tantalgruppe gemischt war. Man schied sie durch Behandeln ihrer Hydrate mit gelbem Schwefelammonium und fügte die dabei ungelöst gebliebenen Säuren den nach dem Schmelzen mit Schwefelnatrium ungelöst gebliebenen hinzu. Letztere verwandelte man in Hydrate, löste dieselben wieder in Flusssäure und versetzte die Lösung mit Fluorkalium. Dabei erhielt man anfänglich wieder Kalium-Tantalfluorid, das abgeschieden wurde. Aus der Mutterlauge krystallisirten endlich blättrige Krystalle, die näher untersucht wurden.

100 Th. dieser Krystalle gaben:

Metallsäure . . . .	42,90
Schwefelsaures Kali .	57,04 mit 25,60 Kalium
Fluor . . . . .	35,91
Wasser . . . . .	6,06

Die aus diesem Fluoride abgeschiedene Metallsäure gab nach dem Schmelzen mit Kalihydrat eine von saurem titansauren Kali getrübt Flüssigkeit. Beim Kochen ihres Hydrats mit starker Salzsäure und Zinn, in dem von mir bereits wiederholt angegebenen Verhältnissen, zeigte sich keine Spur einer blauen Färbung. Die Flüssigkeit hatte schon vor dem Filtriren eine dunkelbraune Färbung und ging rein braun gefärbt durchs Filter.

Nach Kalium berechnet beträgt das Atom-Gewicht der Metallsäure 819 und des Metalls 619.

Letzteres besteht daher aus 9 At. Ilmenium und 1 At. Titan, denn  $\frac{(9 \cdot 654,7 + 303,7)}{10} = 619,6$ .

Das Fluorid war daher nach der Formel



zusammengesetzt.



Diese Formel giebt:

		Ber.	Gef.
1K	488,80	25,94	25,60
$\frac{9}{10}\text{Il}$	589,23	619,6	32,23
$\frac{1}{10}\text{Ti}$	30,37		
3Fl	701,40	35,98	35,91
1H	112,50	5,85	6,06
	1922,30	100,00	100,00

5) Ueber die Zusammensetzung eines Tantalits von Kimito,  
mit dem spec. Gew. von 7,12.

Die Analyse dieses Tantalits wurde mit Hülfe von Fluornatrium und Schwefelsäure ausgeführt.

Die saure Lösung wurde mit überschüssigem doppelt kohlensauren Natron kochend gefällt und der Niederschlag ausgewaschen.

In der alkalischen Lösung fanden sich nur geringe Mengen von Tantalsubstanzen, die durch Eindampfen mit Schwefelsäure unlöslich gemacht und dem Niederschlag durch kohlensaures Natron beigelegt wurden.

Der durch das kohlensaure Natron bewirkte Niederschlag wurde auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure digerirt, wobei die Metallsäuren ungelöst blieben, die dann auf vorstehend beschriebene Weise näher untersucht wurden. Die salzsaure Lösung enthielt jetzt bloß Verbindungen des Eisens und Mangans, so wie Spuren von Magnesia und Kupfer, die auf bekannte Weise geschieden wurden. Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

		Sauerstoff	Proportion	
Zinnsäure . . . . .	6,94	1,48	16,75	5,01
Tantalsäure (Ta) . . .	68,30	12,88		
Ilmenige Ilmensäure (Il) .	9,33	2,18		
Titansäure . . . . .	0,61	0,24		
Eisenoxydul . . . . .	9,49	2,10	3,35	
Manganoxydul . . . . .	5,00	1,12		
Talkerde . . . . .	0,33	0,13		
Kupferoxyd . . . . .	Spur			
	100,00			

Der Tantalit von Kimito mit dem spec. Gew. von 7,12 ist daher nach der Formel  $\text{R}_2\text{R}_5$ ;  $\text{R} = (\text{FeMn})$ ,  $\text{R} = (\text{Ta}, \text{Sn}, \text{Il}, \text{Ti})$  zusammengesetzt.

Eine ganz ähnliche Zusammensetzung erhielt auch Marignac mit einem Tantalit, der angeblich aus Schweden stammen sollte, der aber offenbar derselbe Tantalit, wie der von mir untersuchte, war und daher nicht aus Schweden, sondern von Skogsböte auf der Halbinsel Kimito in Finnland stammte.

Marignac erhielt nämlich:

Zinnsäure . . . .	6,10
Tantalsäure . . . .	65,60
Niobsäure (?) . . . .	10,58
Eisenoxydul . . . .	8,95
Manganoxydul . . . .	6,61
Titansäure . . . .	geringe Menge
	<hr/> 98,14

#### 6) Schluss-Bemerkungen.

Aus vorstehenden Mittheilungen ergibt sich, dass man die Mischung des Tantalits von Kimito durch die allgemeine Formel  $R_2R_5$  ausdrücken könne; denn mit dieser Formel stimmen bereits die Analysen dieses Tantalits von Norden-skjöld, Wornum, Weber und mir überein. Dagegen bedürfen die Analysen der Tantalite von Tammela und Chanteloup, so wie der Tapiolith erneuerter Untersuchungen. Die Schwankungen der Sauerstoff- Proportion dieser Mineralien zwischen den Zahlen 1:4,1 und 1:4,9 setzen einen grossen Gehalt derselben von Säuren des Niobiums, Ilmeniums und Titans voraus, der noch zu bestimmen ist.

---

## XLVI.

### Die Mineralquelle zu Fachingen.

Von

Prof. Dr. R. Fresenius,  
Geheimem Hofrathe.

#### A. Physikalische Verhältnisse.

Die Mineralquelle zu Fachingen liegt bei dem Dorfe gleichen Namens und zwar unmittelbar am linken Ufer der Lahn, eine halbe Stunde unterhalb Diez, noch innerhalb der