

Sitzung vom 8. März.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Auf Anfrage des Präsidenten wird das Protocoll der vorigen Sitzung genehmigt.

Es werden darauf gewählt:

- 1) zu einheimischen Mitgliedern
die Herren:

O. Abesser, stud. chem.	} Berlin;
R. Bensemänn, stud. chem.	
E. Hilgenberg	
R. Mulerd	
P. Petersen, stud. chem.	
P. Rasemack, stud. chem.	
O. Reich, Dr. phil.	
C. Sarnow, stud. chem.	
J. Valentin, stud. chem.	

- 2) zu auswärtigen Mitgliedern
die Herren:

Jul. Erdmann, Dr. phil., Hannover,
Jul. Piccard, Professor, Basel,
Suida, Chemiker, Offenbach a. M.

Vorträge.

34. C. Rammelsberg: Ueber die Constitution des Tantalits und Columbites.

Die natürlichen Verbindungen des Tantal und Niob gehören hinsichtlich ihrer chemischen Natur zu den nur unvollständig bekannten Mineralien. Der Grund liegt einerseits in ihrer Seltenheit; andererseits in der Schwierigkeit der Trennung ihrer Bestandtheile.

Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. II. Jahrg.

Seitdem es feststeht, daß Tantalsäure und Niobsäure analoge Verbindungen sind, und seitdem man ein wenn auch nicht ganz genügendes Mittel, sie zu trennen, in ihren Kaliumdoppelfluorüren gefunden hat, liegt die Aufgabe vor, die Analysen der hierher gehörigen Mineralien zu wiederholen, um Gewißheit über die Natur ihrer metallischen Säure zu erlangen, und, wenn beide gleichzeitig vorhanden sind, ihre relativen Mengen zu bestimmen.

Ich habe eine derartige Arbeit unternommen, welche allerdings in der Schwierigkeit, genügendes Material zu erlangen, ebensowohl wie in den zur Zeit noch mangelhaften analytischen Methoden eine bestimmte Grenze findet, und die Erfahrungen vervollständigt, welche bisher Marignac fast allein auf diesem Gebiet gemacht hat.

Die Tantal- und Niobmineralien sind sehr mannichfach zusammengesetzt. Tantalit und Columbit, die häufigsten von ihnen, enthalten wesentlich nur die Säuren jener beiden, denn die von Zinn, Titan und Wolfram treten meist nur in kleiner Menge auf, und von elektropositiven Metallen enthalten sie nur Eisen, höchstens noch Mangan. Samarskit und Ytrotantalit gleichen ihnen hinsichtlich der Metallsäuren, allein in jenem gesellt sich zum Eisen noch U, Y und Ce, in diesem herrscht Y, neben Ca, U wenig Fe, und eine ähnliche Natur haben Fergusonit und Tyril.

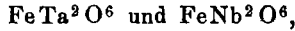
Dagegen finden wir in anderen neben Tantal- oder Niobsäure auch große Mengen Titansäure, wie im Euxenit, auch wohl Zirkonsäure, und selbst das so höchst seltene Element Th findet sich im Aeschynit und Pyrochlor ein.

Zunächst sei hier vom Tantalit und Columbit die Rede. Bekanntlich früher als Tantalit zusammengefaßt, wurden die Abänderungen von höherem V. G., die besonders in Finland, seltener in Schweden und Frankreich gefunden sind, später als Tantalit unterschieden von den leichteren, welche man gewöhnlich Columbit nennt. Berzelius hatte ausschließlich Tantalite untersucht, und H. Rose, der im Verlaufe seiner langjährigen Untersuchungen die meisten Analysen dieser Mineralien veranlaßte, hatte behauptet, sie enthielten nur eine Säure, die Tantalite bloß Tantalsäure, die Columbite aber Unterniobsäure. Indem er beiden eine verschiedene atomistische Constitution zuschrieb, mußte auch diejenige der Tantalite und Columbite eine andere sein.

Als die schönen Arbeiten von Blomstrand, Marignac und Deville die Nothwendigkeit der Formeln Ta^2O^5 und Nb^2O^5 ergeben hatten, als ferner die Isomorphie der künstlichen analogen Verbindungen beider Elemente gefunden war, wurde es nöthig, Tantalit und Columbit auf beide Säuren zu prüfen. Blomstrand, besonders aber Marignac haben nun in der That gezeigt, daß die Columbite sowohl Ta, als auch Nb enthalten, daß an einem Fundort sehr verschiedene Mischungen vorkommen, und daß das V. G. mit

Zunahme des Nb-Gehalts abnimmt*). Bei den viel schwereren finländischen Tantaliten war es möglich, daß das Nb ganz fehlte, allein auch hier wies Marignac 1 At. Nb gegen 4 At. Ta nach, und meine eigenen Versuche an einem solchen Tantalit ergeben genau dasselbe Resultat**).

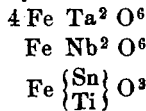
Tantalit und Columbit sind also isomorphe Mischungen der beiden Grundverbindungen



deren Verhältniß ein sehr mannichfaches sein kann.

Alle diese Mischungen haben dieselbe Krystallform. Wir kennen diese Form am besten von den niobreichsten durch Dana und Des Cloizeaux, besonders aber durch eine Monographie von Schrauf. Die Krystalle der finländischen Tantalite, von N. u. A. Nordenskiöld beschrieben, sind nach meinen Untersuchungen ganz ungezwungen auf die der Columbite zu beziehen, so daß ihre Isomorphie keinem Zweifel unterliegt.

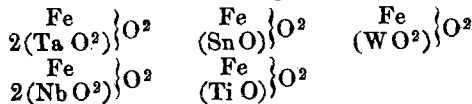
Sn, Ti und W fehlen wohl keiner Abänderung ganz, allein nur im Tantalit ist ihre Menge von Belang, so daß z. B. die beiden von Marignac und von mir analysirten als



bezeichnet werden müssen. In den wolframhaltigen Varietäten ist die Verbindung



enthalten, welche, für sich als Wolfram vorkommend, mit Tantalit und Columbit isomorph ist, wie G. Rose nachgewiesen hat, daher es nicht auffallen kann, daß Ta, Nb und Ti Bestandtheile des Wolframs sind***). Die analoge Constitution aller dieser Verbindungen ist bei Annahme ein- und zweiwerthiger Säureradikale evident:



*) Zu Bodenmais kommen Columbite vor, welche von 13 bis 36 pCt. Tantal säure, also 66 — 50 pCt. Niobsäure enthalten.

***) Ich habe einen T. von Skogböle, Kirchspiel Kimito in Finland, untersucht, dessen V. G. = 7,27 ist, und welcher gab:

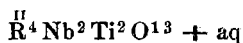
Ta ² O ³	69,97
Nb ² O ⁵	10,86
SnO ²	2,94
TiO ₂	1,40
FeO	14,83.
MnO	

***) Aus Wolframrückständen schied Marignac die Säuren des Ti, Ta und Nb im Gewichtsverhältniß von 1 : 3 : 15.

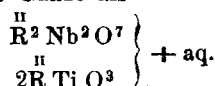
Das Interesse für diese Verbindungen steigert sich dadurch, daß sie heteromorph sind. Außer dem zweigliedrigen Tantalit findet sich der viergliedrige Tapiolith, der dieselbe Zusammensetzung hat. Aber seine Form ist zugleich die des Zinnsteins, Rutil, Zirkons, d. h. der Oxyde vierwerthiger Elemente, während auf der anderen Seite die Krystalle der Tantalsäure ganz und gar übereinstimmen mit denen des Tantalits oder Columbits, ein Problem für weitere Forschungen im Gebiete des Zusammenhangs zwischen Form und Mischung der Körper.

Als Beispiel eines natürlichen Niobats und Tantals mag für heute bloß der Euxenit angeführt werden.

Ich habe schon früher die Zusammensetzung dieser interessanten Verbindung mitgeteilt*), welche 32 pCt. Nb^2O^5 , 19 pCt. TiO^2 , und außerdem U, Y, Ce, Fe, Ca und 2,4 pCt. Wasser enthält. Die Berechnung zeigt, daß der Euxenit



ist. Denkt man sich das Ganze als



so entspricht das Niobat dem Nioboxyfluorid $\overset{\text{II}}{\text{R}} \text{Nb} \text{O} \text{Fl}^5$, das Titanat dem Fluorid $\overset{\text{II}}{\text{R}} \text{Ti} \text{Fl}^6$, und da diese beiden Salze isomorph sind, so darf man schließen, daß die Oxysalze dies auch seien.

35. L. Schaeffer: Ueber isomere Naphtole und deren Derivate.

(Mitgeteilt von Hrn. H. Wichelhaus.)

In einer früheren Sitzung hat Eller mitgeteilt, daß er aus den beiden isomeren naphthalinsulfosauren Bleisalzen durch Schmelzen mit Kalihydrat Naphtole erhalten habe, die er glaubte für identisch halten zu müssen. Da er diese Untersuchung nicht, wie er wünschte, fortsetzen konnte, so habe ich dieselben weiter geführt.

Zu diesem Zwecke stellte ich die Sulfosäure nochmals nach der von Merz**) angegebenen Methode dar, sättigte mit reinem kohlen-sauren Blei und trennte die erhaltenen Salze durch Alcohol.

Jedes der Salze ward mit einem Ueberschuß von Aetzkali geschmolzen und aus dem Schmelzproducte, wie es Eller angegeben hat, die Naphtole abgeschieden. Das Naphtol, welches aus dem

*) Diese Berichte. I. Jahrg. S. 231.

**) Zeitschrift f. Chemie. N. F. Bd. 4. p. 399.