

hydrat wird man die Kalkmenge ohne Schaden nach oben etwas abrunden, den Zusatz von kaustischer Soda wieder etwa um  $1^\circ$ , das sind auf 1 cbm Wasser rund 15 g NaOH, erhöhen; beim Verfahren mit Natronhydrat und kohlensaurem Natrium endlich wird man die berechnete Menge des letzteren Zusatzes etwas nach oben abrunden, diejenige des Natronhydrats abermals um etwa  $1^\circ$ , also um rund 15 g vermehren.

Im Falle der alkalischen Wässer kann es sich jedoch nur um eine entsprechende Vermehrung des Kalkzusatzes, also auf 1 cbm Wasser etwa 10 g CaO, handeln, während man mit dem Zusatz von Calciumchlorid um etwa  $1^\circ$  unter dem berechneten bleiben, also auf 1 cbm Wasser rund 20 g  $\text{CaCl}_2$  weniger als berechnet, anwenden wird, damit sich eine der Enthärtung förderliche, unschädliche Menge Alkali in hydratischer Form im gereinigten Wasser erhalte.

So sehr es an und für sich zu wünschen wäre, die Grenzen für die Über- und Unterschreitung der berechneten Mengen noch etwas enger zu ziehen, etwa innerhalb eines halben Grades festzuhalten, so wird dies doch unter den Verhältnissen der Praxis nicht durchführbar sein. Selbst im sorgfältigsten geleiteten Betriebe wird die Kurve, welche den idealen Bedarf an Reinigungsmitteln darstellt, und die ja an und für sich, schon wegen der von Natur stets wechselnden Beschaffenheit eines Rohwassers, einen mehr oder weniger unregelmäßigen Verlauf nimmt, nur an wenigen Stellen sich mit der Kurve decken, die den wirklich erfolgten Zusätzen entspricht; vielmehr wird letztere, in Wellenlinien auf- und absteigend, im günstigsten Falle um die erstere oszillieren und im ganzen einen Ausgleich der im einzelnen vorkommenden unvermeidlichen Fehler herbeiführen. Daß die „Zusatzkurven“ in der Technik der Wasserreinigung keine allzu kühnen Sprünge über und unter die „Bedarfskurve“ vollbringen möchten, dazu hoffe auch ich mit meinen Arbeiten ein kleines beitragen zu dürfen.

[A. 212.]

## Über die Darstellung von Tantalsäure aus westaustralischem Fergusonit und über Natriumtantalat.

Von E. WEDEKIND und W. MAASS.

(Mitteilung aus der anorganischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums Straßburg i. E.)

(Eingeg. 24./10. 1910.)

Vor einiger Zeit stellte uns das Bureau für Montangeologie von Dr. A. Dieseldorff in Hamburg eine Probe Fergusonit, der aus Westaustralien stammt<sup>1)</sup>, zur Verfügung. Die mitgeschickte Analyse — englischen Ursprungs — verzeichnete den Gehalt an Erdsäuren und seltenen Erden entsprechend folgender Aufstellung:

<sup>1)</sup> Das Mineral wurde von der Geological Survey of Western Australia in Perth eingeschickt; das Vorkommen ist wahrscheinlich alluvial.

$\text{Ta}_2\text{O}_5$ . . . . .	54,22%
$\text{Nb}_2\text{O}_5$ . . . . .	1,80%
$\text{Y}_2\text{O}_3$ . . . . .	27,73%
$\text{Ce}_2\text{O}_3$ . . . . .	3,20%
$\text{ThO}_2$ . . . . .	0,36%

Der hohe Gehalt an Tantalsäure veranlaßte uns zu einer Untersuchung über die Verwendbarkeit des neuen Materials zur Bereitung von Tantalpentoxid (und anderen Tantalpräparaten), von dem wir gerade eine größere Menge für eine andere Arbeit benötigten.

Fergusonit ist im wesentlichen Yttriumtantalanioibat<sup>2)</sup>, in welchem das Yttrium teilweise durch ihm nahestehende Erdmetalle vertreten sein kann; da der Gehalt an Niobsäure<sup>3)</sup> sonst erheblich zu sein pflegt, so schienen die geringeren Mangan Niob in dem vorliegenden Material dasselbe zur Bereitung von Tantalpräparaten besonders geeignet zu machen, zumal uns durch die schönen Untersuchungen von L. Weiß und M. Landecker<sup>4)</sup> bequeme Methoden zur Trennung von Tantal- und Niobsäure zur Verfügung stehen.

Der uns gesandte Fergusonit bestand zum größten Teile aus einzelnen gelblichen und hellgrauen Krystallen, die hart und spröde und zum Teil gut ausgebildet waren. (Fergusonit gehört der pyramidal-hemiedrischen Klasse des tetragonalen Krystallsystems an.)

Die zunächst erforderliche Trennung in die sauren und basischen Bestandteile des Minerals wurde im wesentlichen nach der Methode von Krüß und Nilsson<sup>5)</sup> ausgeführt. Das Material wurde zunächst im Achatmörser zur Staubbfeinheit verrieben und darauf wiederholt gesiebt (zuletzt im Seidensieb). Aufgeschlossen wurde mit Kaliumbisulfat, und zwar portionsweise (auf 74 g Mineral 8 Portionen) in hohen, bedeckten Platintiegeln. Die gesammelten und fein gepulverten Schmelzen wur-

<sup>2)</sup> Die Zusammensetzung des Fergusonits entspricht der Formel:  $\text{R}_3(\text{Nb} \cdot \text{Ta})_2\text{O}_8$ ; R = Y, Er, Ce, La und Di.

<sup>3)</sup> Unter den von Rammelsberg analysierten Fergusoniten findet sich kein einziger, der überwiegend Tantalsäure enthält; den höchsten Gehalt an Tantalsäure (den Gehalt an Niobsäure fast erreichend) hatte ein Fergusonit von Ytterby mit 27,04%  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , ein anderer von demselben Fundort hatte nur 8,73% Tantalsäure, dagegen 40,16% Niobsäure. Ein Fergusonit von Grönland enthielt 6,3% Tantalsäure und 44,45% Niobsäure. Von einem Vorkommen von Helle bei Arendal wird der Tantaloxidgehalt überhaupt nicht angegeben. Fergusonite von Virginia Mallet bzw. Brindletown (Nordcarolina) enthielten 2,0 bzw. 4,08% Tantalsäure und 46,86 bzw. 43,78% Niobsäure. Diese Fergusonite wären also im allgemeinen eher zur Gewinnung von Niobsäure geeignet gewesen. Akzessorische Bestandteile des Minerals können sein — abgesehen von den basischen Bestandteilen Y, Er, Ce, La und Di — Wolframsäure, Zinnsäure, Zirkonoxyd, Uranoxyd, Ferrooxyd und Kalk. In unserem australischen Fergusonit fanden sich als neue Verunreinigungen Titansäure und Thoroxyd; derselbe hat also offenbar einen ganz anderen Charakter als die bisher untersuchten Varietäten dieses Minerals. Der Wassergehalt der Fergusonite schwankt zwischen 1,5 und 5,1%.

<sup>4)</sup> Z. anorg. Chem. 64, 65ff (1909).

<sup>5)</sup> Berl. Berichte 20, 1676.

den achtmal mit kaltem Wasser — unter starkem Turbinieren — ausgelaugt, indem jedesmal vom Ungelösten abdekantiert wurde; zuletzt gab das abgegossene Wasser mit Ammoniak kaum eine Fällung mehr. Der farblose Rückstand, welcher nur noch geringe Mengen basischer Erden enthielt, wurde dann zweimal mit Salzsäure ausgekocht, darauf einmal mit Schwefelammonium und dann wieder mit konz. Salzsäure (womit auch gewaschen wurde, um ein Kolloidwerden der Erdsäuren zu verhindern). Der ausgeschiedene Schwefel wurde schließlich mit rauchender Salpetersäure fortoxydiert. Nach dem Waschen und Trocknen hinterließ ein der Hauptsache nach aus Tantal-, Niob- und Titansäure bestehendes Gemenge im Gewicht von 38 g.

Bei der Trennung der Erdsäuren (Titansäure war in der uns übersandten Analyse nicht angegeben) bedienten wir uns der neuen Methoden von Weiß und Landecker, die sich zum Teil gut bewährten. Die günstigsten Arbeitsbedingungen muß man sich allerdings selbst ausprobieren, denn beim Aufschluß mit Soda und Salpeter sprechen nicht nur die Mengenverhältnisse, sondern auch die Dauer des Erhitzens eine große Rolle; außerdem waren wir natürlich bestrebt, das Verfahren für diese präparativen Zwecke tunlichst zu vereinfachen. Die Zugabe von Natronsalpeter zur Sodaschmelze bewirkt zunächst, daß nach dem Behandeln mit Wasser Titansäure allein im wesentlichen ungelöst zurückbleibt (die Lösung kann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ganz titanfrei erhalten werden). Die Trennung von Tantal- und Niobsäure wird nach Weiß und Landecker durch Einleiten von Kohlensäure ausgeführt; hierbei fällt nur Tantsäure als weißer Niederschlag aus, während die Niobsäure gelöst bleibt. Da das Natriumtantalat auch in heißem Wasser ziemlich schwer löslich ist, so gewinnt man bei Anwesenheit von viel Tantsäure letztere zum größten Teil schon vor dem Einleiten von Kohlensäure als Natriumsalz. In unserem Fergusonit liegen nun die Verhältnisse nach dieser Richtung denkbar günstig, da der Gehalt an Niobsäure sehr gering ist.

Die Verarbeitung gestaltete sich folgendermaßen:

15 g Soda wurden im Platintiegel eingeschmolzen und 7,5 g des Erdsäuregemisches vorsichtig eingetragen, worauf noch 4 g Soda zugefügt wurden, so daß die Schmelze gerade dünnflüssig blieb; dazu kamen schließlich 1,6 g Natriumnitrat. Der ganze Aufschluß dauerte etwa dreiviertel Stunden. Die erstarrte Schmelze kochten wir dann ca. 1 Stunde mit  $\frac{3}{4}$  l Wasser aus. Vom Ungelösten wurde filtriert und über Nacht stehen gelassen: es krystallisierten 6,4 g Tantalat aus; die schönsten Krystalle davon wurden ausgelesen, durch Schlämmen mit kaltem Wasser von unansehnlichen Anteilen befreit, an der Luft getrocknet und zur Analyse aufgehoben (2,2 g). Der Rest wurde in viel heißem Wasser gelöst; nach dem Erkalten leitete man etwa  $1\frac{1}{2}$  Stdn. Kohlendioxyd ein, kochte dann auf und ließ den farblosen Niederschlag absitzen, der darauf nach dem Filtrieren mit heißem salmiakhaltigen Wasser ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen und Glühen erhielten wir 2,5 g Tantalpentoxyd. Dasselbe war mitunter bräunlich gefärbt<sup>6)</sup>; wir konnten

<sup>6)</sup> Weiß und Landecker vermeiden diese Färbungen dadurch, daß die getrockneten

dies dadurch verhindern, daß wir die bei 100° getrocknete hydratische Tantsäure mit etwas rauchender Salpetersäure anrührten, langsam zur Trockne verdampften und dann erst glühten. Erhitzen des schon einmal geglühten Oxydes mit Ammoniumnitrat nützt nicht viel.

Die von Weiß und Landecker gewonnenen Mengen Natriumtantalat waren zu gering, als daß sie quantitativ untersucht werden konnten; wir haben daher unsere oben erwähnten Tantalat-Krystalle analysiert, wodurch wir auch die Reinheit der gewonnenen Tantsäure kontrollieren konnten.

Das Natriumtantalat bildet farblose, anscheinend hexagonale Krystalle, deren wässrige Lösung<sup>7)</sup> deutliche alkalische Reaktion zeigt. Die an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz wurde in warmem Wasser gelöst, die Tantsäure in der schon beschriebenen Weise mit Kohlensäure zur Fällung gebracht und in Pentoxyd übergeführt; das Filtrat wurde mit etwas Schwefelsäure eingedampft und das entstandene Natriumsulfat in bekannter Weise zur Wägung gebracht.

0,1254 g Substanz gaben 0,2964 g  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ <sup>8)</sup> und 0,1245 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Das Verhältnis von Na : Ta = 17,64 : 13,28 ist also ungefähr wie 4 : 3.

Die Krystallwasserbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, daß wir die Substanz (0,6604 g) bei verschiedenen Temperaturen jedesmal bis zur Gewichtskonstanz erhitzen; diese wurde erreicht:

nach  $2\frac{1}{2}$  Stdn. Erhitzen auf 105–110°: 0,5345 g,  
nach 3 Stdn. Erhitzen auf 190°: 0,5216 g,  
nach 40 Minuten langem Glühen auf dem Gebläse:  
0,5093 g,

Gesamtgewichtsverlust somit: 0,1511 g.

Die oben auf Ta und Na analysierte Menge Tantalat (0,4445 g) enthält danach 0,1017 g  $\text{H}_2\text{O}$ , woraus sich folgendes Verhältnis der drei Bestandteile ergibt: Na : Ta :  $\text{H}_2\text{O}$  = 4 : 3 : 12,82.

Die Bruttoformel des Natriumtantalats wäre also  $\text{Na}_4\text{Ta}_3\text{O}_{10}\text{H} + 12,32 \text{ H}_2\text{O}$  in ziemlich guter Übereinstimmung mit Rosess empirischer Formel  $\text{Na}_3\text{Ta}_2\text{O}_9 + 25 \text{ H}_2\text{O}$ .

Prozentisch stellt sich das Resultat folgendermaßen dar:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Na}_4\text{Ta}_3\text{H}_{25}\text{O}_{22}$
Ta <sup>9)</sup> . . . . .	54,71%	53,91%
Na . . . . .	9,15%	9,05%
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	22,85%	22,13%

Niederschläge möglichst getrennt vom Filter geglüht werden, da die reduzierten Oxyde weder von Salpetersäure, noch von Ammoniumnitrat leicht wieder oxydiert werden.

<sup>7)</sup> Aus dieser Lösung kann das Salz durch Eindampfen nicht wiedergewonnen werden, da hierbei Hydrolyse eintritt, wie auch schon Weiß und Landecker konstatiert haben.

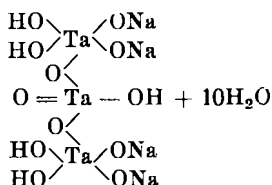
<sup>8)</sup> Dieses Oxyd ist infolge der erwähnten Behandlung mit rauchender Salpetersäure ganz farblos.

<sup>9)</sup> Der etwas zu hohe Wert für Ta läßt sich durch die schon von Marniac gemachte Beobachtung erklären, daß das Hexatantalat beim Kochen mit Wasser in ein tantalreicheres saures Salz übergeht.

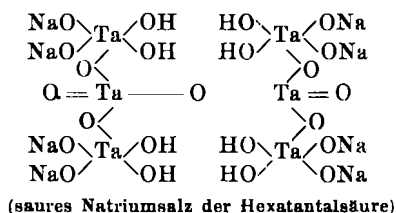
Berücksichtigt man, daß die Entwässerung offenbar in drei Stadien verläuft, so verteilt sich der Wasserverlust (in abgerundeten Zahlen) folgendermaßen:

1. Stadium (105—110°)	10,5	H <sub>2</sub> O
2. „ (bis 190°)	1	H <sub>2</sub> O
3. „ (Gebläse)	1	H <sub>2</sub> O

Dieses Verhalten läßt sich am besten mit der Annahme vereinigen, daß in dem krystallisierten Natriumtantalat nur 10 Mol. Wasser als wirkliches Krystallwasser vorhanden sind, während der Rest als Konstitutionswasser gebunden ist (saures Natriumsalz einer Tritantalsäure), entsprechend der Konstitutionsformel:

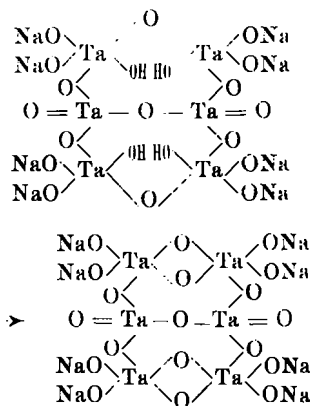


Im ersten Entwässerungsstadium entweichen die 10 Mol. Krystallwasser und  $\frac{1}{2}$  Mol. Konstitutionswasser; d. h. aus 2 Mol. Tritantalat 1 Mol. Wasser; nimmt man an, daß die Anhydrierung an der mittelständigen Hydroxylgruppe erfolgt, so gelangt man für das bei 105° getrocknete Salz zu folgender Konstitutionsformel:



(saures Natriumsalz der Hexatantalsäure)

Die weitere Abspaltung von 2 (1) H<sub>2</sub>O würde dann zu folgenden Salzen führen:



(wasserfreies Natriumhexatantalat)

Nachdem sich so die Reinheit der aus dem Fergusonit gewonnenen Tantalsäure ergeben hatte, bemühten wir uns noch, die Ausbeuten zu verbessern. Das beste bisher erzielte Resultat war das folgende: 7,5 g Erdsäuren lieferten nach dem Aufschluß mit Soda-Salpeter (s. o.) und Auskochen der Schmelze mit 900 ccm Wasser 6,5 g Natriumtantalat und daraus 4,1 g Tantalpentoxyd (d. s. rund 21 g aus 74 g Mineral). Der unlösliche Rückstand (im wesentlichen Metatitanat) wog 1,2 g. Die Mutterlauge vom Tantalat wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt. Dieser Niederschlag enthielt noch 0,38 g Titandioxyd. Die verbleibende Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert, der Schwefelwasserstoff durch Kochen entfernt und die letzten Anteile von Tantal- und Niobsäure mit Ammoniak niedergeschlagen; sie wogen nur 0,1 g (Niobsäure ließ sich darin qualitativ nicht nachweisen).

Auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen glauben wir, den australischen Fergusonit als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Tantalpräparaten um so mehr empfehlen zu können, als die käuflichen Präparate immer noch ebenso teuer wie unrein sind. [A. 226.]

Straßburg i./E. im Oktober 1910.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Jahresberichte

#### der Industrie und des Handels.

**Paraguay.** Der Außenhandel von Paraguay i. J. 1909 weist gegenüber dem Vorjahre eine weitere Gesundung auf. Zwar ist die Einfuhr dem Werte nach zurückgegangen, aber die Ausfuhr ist wiederum gestiegen. Der Wert der Einfuhr wird mit 3 640 729 und der der Ausfuhr mit 5 519 382 Pesos Gold angegeben; doch sind diese Zahlen mit Vorsicht aufzunehmen, denn statistisches Material, das zur Nachprüfung herangezogen werden könnte, ist bisher nicht veröffentlicht worden. — Nach den Anschreibungen der Zentralzollstelle in Asuncion hatten einige der wichtigeren Ausfuhrwaren Paraguays i. J. 1909 (1908) folgende Mengen aufzuweisen: Talg 114 (214) t, Quebracho in Rundhölzern 13 667 (17 766) t, Quebrachoextrakt

9795 (13 371) t, Yerba in Blättern 5506 (5962) t, Yerba, gemahlen 150 (222) t, Essenzen 31 (30) t, Erdnußkuchen 2153 (118) t. Nach derselben Quelle bewertete sich der Anteil Deutschlands an der Ausfuhr auf 1 342 000, Argentiniens auf 1 655 000 Pesos Gold; doch sind diese Zahlen ungenau, in der Zahl für Deutschland fehlt z. B. diejenige für Mais, während in der Zahl für Argentinien nach allgemeiner Ansicht der Geschäftskreise Paraguays ein nicht unbedeutender Teil auf Waren entfällt, die weiter nach Europa gegangen sind. — Von der Ausfuhr nach Deutschland seien hier folgende Werte in 1000 Pesos Gold mitgeteilt. Erdnußkuchen 282, Cocoskerne 9, Essenzen 27, Knochen 2, Yerba (Paraguaytee) 0,6, Quebrachoextrakt 10, Fleischextrakt 0,7. (Nach einem Berichte des Kaiserl. Konsulates in Asuncion.)

—L. [K. 1011.]