



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

## **Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie**

Qualitative Analyse

**Treadwell, Frederick P.**

**Leipzig [u.a.], 1948**

Tantal

---

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](#)

### Tantal Ta. At.-Gew. = 181.5.

Ordnungszahl 73; Dichte 16.64; Atomvolumen 10.9; Schmelzpunkt 2798°; Wertigkeit 5 (4), (3) und (2)<sup>1)</sup>

Tantal und Niob kommen gemeinsam in der Natur vor und können sich in ihren Mineralien vertreten.

Vorkommen. In Form von Metasäuren treten diese Elemente in den isomorphen Mineralien Tantalit ( $[TaO_3]_2Fe$ ) und Niobit, auch Columbit genannt ( $[NbO_3]_2Fe$ ), auf.

Im Tantalit ist stets ein Teil der Tantalsäure durch Niobsäure und ein Teil des Eisens durch Mangan isomorph vertreten. Niobit verhält sich analog.

In Form der Pyrosäuren kommen beide Elemente in isomorpher Mischung im Yttrotantalit ( $[Ta_2O_7]_3Y_4$  und  $[Nb_2O_7]_3Y_4$ ) vor, und endlich, besonders das Tantal, als Stellvertreter der Phosphorsäure im Monazit  $PO_4[Ce, La, Pr, Nd]$ . In den genannten Mineralien findet sich fast immer Zinn und oft auch Wolfram und umgekehrt findet man häufig im Zinnstein und Wolframit kleine Mengen Niob- und Tantalsäure. Ferner sind noch zu nennen: der Dysanalit = Perowskit ( $CaTiO_3$ ) mit einer Beimischung von Calciumniobat  $Ca_2Nb_2O_6$ , dann Pyrochlor, das sich vom Dysanalit durch das Vorherrschen von Calciumniobat unterscheidet.

Das metallische Tantal, das erst 1905 von Werner von Bolton<sup>2)</sup> in zusammenhängenden Stücken erhalten wurde, ist ein duktile Metall von stahlgrauer Farbe, das sich zu Blech und Draht ausziehen lässt. Durch geringe Verunreinigungen wird es sehr hart, härter als der beste Werkzeugstahl. Beim Glühen an der Luft verändert es sich fast gar nicht; es läuft dabei gelb bis blau an, indem es sich mit einer dünnen Oxydschicht bedeckt. Durch Glühen im Sauerstoffstrom verbrennt es leicht zu schneeweisem  $Ta_2O_5$ , das nach langer Digestion mit Flußsäure gelöst wird. Tantal wird durch Kochen mit Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser gar nicht angegriffen. Flußsäure greift es langsam an; wird aber Tantalblech im Platintiegel mit Flußsäure übergossen und schwach erwärmt, so löst sich das Metall unter lebhafter Wasserstoffentwicklung auf. Dabei absorbiert es Wasserstoff, wodurch es brüchig wird.

Versetzt man die konzentrierte Lösung in Flußsäure mit konzentrierter Kalilauge, so aber, daß die Lösung noch sauer bleibt, so scheidet sich kristallinisches Kaliumtantalfluorid ( $TaF_7K_2$ ) aus. Ver-

<sup>1)</sup> Die Chloride des 4-, 3- und 2-wertigen Tantals entstehen nach O. Ruff bei der Reduktion des Pentachlorides mit Aluminium unter Luftabschluß.

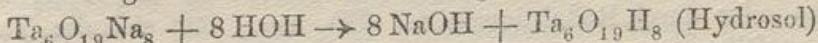
Die Analogie mit dem Vanadin spricht ebenfalls für die oben genannten Wertigkeiten. Nach V. Sidgwick, The Elektronic Theory of Valency, S. 282, ist das Ta sicher 2- und 3-wertig, wahrscheinlich auch 4-wertig.

<sup>2)</sup> Z. f. Elektrochemie, 11, 45 (1905).

dampft man diese Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure bis zum völligen Entweichen der Flüssäure und behandelt nach dem Erkalten mit wenig Wasser, so erhält man eine klare Lösung, welche aber beim weiteren Verdünnen mit Wasser sich allmählich trübt, beim Kochen sofort.

Das Tantal bildet zwei Oxyde  $Ta_2O_5$  und  $Ta_2O_4$ . Das Pentoxyd zeigt ausgesprochen amphoteren Charakter und gibt dementsprechend sowohl mit Säuren als auch mit Laugen Salze. Beide Salzreihen werden sehr leicht unter Abscheidung von Tantalsäure hydrolysiert. Die Tantalsäure polymerisiert sehr leicht zu Polysäuren. In geöffnetem Zustande ist Tantalpentoxyd in keiner Säure löslich. Durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat wird es aufgeschlossen, aber beim Behandeln der Schmelze mit Wasser, namentlich in der Wärme, wird fast alles Tantal gefällt. Die so gefällte Tantalsäure löst sich leicht in Schwefelsäure nach Zusatz von Wasserstoffperoxyd.<sup>1)</sup> Durch Glühen mit Ammonfluorid wird das Tantalpentoxyd vollständig verflüchtigt. Als Säureanhydrid verwandelt sich das  $Ta_2O_5$ , durch Schmelzen mit stzenden Alkalien im Silbertiegel, oder  $Na_2CO_3$  im Platintiegel leicht in Alkalitantalat. Bekannt sind Meta- und Hexatantalate, wovon nur die letzteren in Wasser löslich sind.

Das Kaliumhexatantalat ( $K_8Ta_6O_{19} + 16 H_2O = K_8\left[\frac{(Ta_2O_5)_3}{O_4}\right] + 16 H_2O$ ) ist in Wasser und Kalilauge löslich, das Natriumsalz nur sehr schwer in Wasser, nicht aber in Natronlauge. Behandelt man das Natriumhexatantalat mit heißem Wasser, so geht ein Teil in Lösung und dieser Teil ist weitgehend hydrolytisch gespalten:



Leitet man in diese Lösung  $CO_2$ , so wird, nach Hauser und Levite<sup>2)</sup>, die Tantalsäure vollständig ausgeflockt (Unterschied von Niobsäure). Alle übrigen Tantalate sind in Wasser unlöslich.

Das dunkel gefärbte Oxyd  $Ta_2O_4$  entsteht durch Reduktion von  $Ta_2O_5$  in einem Wasserstoff- oder Kohlenoxydstrom bei hoher Temperatur, sowie durch anodische Oxydation des Metalls; es ist ein völlig indifferenter Körper. Wahrscheinlich ist das  $Ta_2O_4$  als ein Tantal(3)orthotantalat aufzufassen von der Formel:  $TaO_3 \cdot TaO$ .

Das Tantal vermag mit Flüssäure und Oxalsäure ziemlich beständige Komplexe zu geben, weniger beständige mit Mannit und Weinsäure.

#### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Kaliumhexatantalat.

1. Säuren. a)  $H_2SO_4$  bringt in der Kälte, auch in verdünnten Alkalitantalatlösungen, eine Fällung von Tantalsäure hervor,

<sup>1)</sup> Vgl. L. Weiß u. M. Landecker, Z. f. anorgan. Ch. 64 (1909), S. 65.

<sup>2)</sup> Z. f. angew. Ch. 1912, S. 100.

die durch Kochen fast quantitativ wird. Konzentrierte  $H_2SO_4$  löst die durch verdünnte Schwefelsäure gefallte Tantalsäure beim Erwärmen auf; nach dem Erkalten fällt beim Verdünnen mit Wasser die Tantalsäure wieder aus (Unterschied von Niobsäure).

b) HCl erzeugt in konzentrierten Lösungen anfangs eine Fällung, die sich im Überschuß zu einer opalisierenden Flüssigkeit löst. Aus dieser salzauren Lösung fällt  $H_2SO_4$  schon in der Kälte die Tantalsäure wieder aus, die Abscheidung ist aber nicht quantitativ, auch nicht beim Kochen.

c)  $HNO_3$  verhält sich wie HCl.

d)  $SO_2$  fällt die Tantalsäure quantitativ (unlöslich im Überschuß).

e)  $CO_2$  fällt aus der alkalischen Lösung Tantalsäure (Unterschied von Niob).

2.  $NH_4OH$  und  $(NH_4)_2S$  fallen infolge ihrer neutralisierenden Wirkung aus der salzauren Lösung der Tantalsäure entweder die Tantalsäure oder ein saures Ammoniumtantalat; Weinsäure verhindert die Fällung.

3.  $Na_2CO_3$  fällt aus salzsaurer Lösung die Tantalsäure teilweise aus, die sich im Überschuß des Fällungsmittels in der Kälte wieder löst.

4. Salicylsäure löst frischgefälltes Gel von Tantalsäure nicht (Unterschied von Titan).

5.  $H_2O_2$  löst beim Erwärmen frisch gefällte Tantalsäure äußerst leicht auf, wenn eine Base oder Säure zugegen ist. Aus der  $H_2O_2$ -haltigen Lösung lässt sich die Tantalsäure durch die vorhergehenden Reagenzien nicht ausfällen; erst nach Zerstörung des  $H_2O_2$  durch Kochen oder durch Reduktionsmittel ( $SO_2$  usw.) lässt sich die Tantalsäure ausfällen.

6.  $K_3[Fe(CN)_6]$  und KCNS erzeugen weiße Fällungen.

7.  $K_4[Fe(CN)_6]$  erzeugt in saurer Lösung eine gelblich-weiße Fällung, welche auf Zusatz von wenigen Tropfen  $NH_3$  braun wird.

8.  $[KF_2]H$ . Versetzt man eine konzentrierte Lösung von Tantalsäure in Flußsäure mit KF, so entsteht das schwer lösliche  $K_2[TaF_7]$ , welches sich in Form von rhombischen Nadeln ausscheidet (200 Teile  $H_2O$  lösen 1 Teil Salz) (Unterschied von Niob). Kocht man die Lösung des Kaliumtantalfluorids, so scheidet sich das sehr schwer lösliche Oxyfluorid aus ( $K_4Ta_4O_5F_{14}$ ). Durch diese Reaktion kann die kleinste Menge Tantal neben Niob nachgewiesen werden.

9. Zink und HCl erzeugen keine gefärbten Lösungen (Unterschied von Niob).

10.  $SeOCl_2$  und  $H_2SO_4$ <sup>1)</sup> löst geglühtes  $Ta_2O_5$  nicht;  $Nb_2O_5$  wird dagegen unter denselben Bedingungen gelöst.

<sup>1)</sup> H. B. Merrill, Am. Soc. 43, 2378 (1921).

### Reaktionen auf trockenem Wege.

Das  $Ta_2O_5$  ist ganz unschmelzbar. Die Phosphorsalzperle bleibt sowohl in der Oxydations- als auch in der Reduktionsflamme farblos. Zusatz von  $FeSO_4$  bewirkt keine blutrote Färbung (Unterschied von Ti).

Das Bogen- und Funkenspektrum des Tantals ist im blauen und violetten Gebiete sehr linienreich. Eine wichtige Linie liegt bei  $331\cdot1 \mu\mu$ . Für weitere Linien vgl. Meyer und Hauser, Die Analyse der seltenen Erden, S. 189.

### Niob Nb. At.-Gew. = 93·5.

Ordnungszahl 41; Dichte 12·7; Atomvolumen 7·4; Schmelzpunkt  $1950^{\circ}$ <sup>1)</sup>; Wertigkeit 5, (4) und 3; Normalpotential  $Nb^{IV}/Nb^V =$  ca. — 0·1.

Vorkommen: Siehe Tantal.

Das metallische Niob hat große Ähnlichkeit mit dem Tantal; es ist jedoch weniger duktil; von Säuren wird es leichter angegriffen.

Das Niob bildet die Oxyde  $Nb_2O_3$ ,<sup>2)</sup>  $Nb_2O_4$  und  $Nb_2O_5$ . Das  $Nb_2O_4$  entsteht wie das  $Ta_2O_4$  durch Reduktion des Pentoxyds mit  $H_2$  oder CO bei höherer Temperatur. Das Niobpentoxyd ist das wichtigste Oxyd, es verhält sich amphoter, der saure Charakter ist jedoch stark vorwiegend. In schwefelsaurer Lösung kann das 5-wertige Niob mit Zink und Cadmium<sup>3)</sup> oder besser elektrolytisch zur 3-wertigen Stufe reduziert werden.<sup>4)</sup>

Das  $Nb_2O_5$  ist wie das  $Ta_2O_5$  in geglühtem Zustande in Säuren unlöslich. Durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat wird Niobpentoxyd aufgeschlossen. Die Schmelze löst sich in kaltem Wasser, scheidet aber beim Erhitzen die Niobsäure größtenteils wieder aus. Durch Schmelzen mit KOH oder  $K_2CO_3$  bildet sich leicht das in Wasser lösliche Kaliumhexaniobat ( $K_8Nb_6O_{19} + 16 H_2O$ ). Das Natriumsalz ist in Natronlauge unlöslich, löslich in Wasser. Die Natriumhexaniobate erleiden in wässriger Lösung weitgehende Hydrolyse:  $Nb_6O_{19}Na_8 + 8 H_2O \rightarrow 8 NaOH + Nb_6O_{19}H_8$  (Hydrosol).

<sup>1)</sup> Werner von Bolten, Chem. Zentralbl. (1905), I, 586.

<sup>2)</sup>  $Nb_2O_3$  entsteht bei der Reduktion des  $Nb_2O_5$  mit schmelzendem Magnesium.

<sup>3)</sup> W. D. Treadwell, Helv. 5, 810 (1922).

<sup>4)</sup> J. Kiehl und D. Hart, Am. Soc. 50, 1608 (1928).