

Vorträge.

83. C. Rammelsberg: Ueber das Tantal und seine Verbindungen.

Wenn es auch jetzt keinem Zweifel unterliegt, daß das Tantal der nordischen Tantalite eine gewisse Menge Niob zum beständigen Begleiter hat, so findet man doch in den früheren Arbeiten über das Tantal, die wir Berzelius und H. Rose verdanken, viele Erfahrungen, welche sich offenbar auf reine oder fast reine Tantalverbindungen beziehen, so daß bei gehöriger Rücksicht auf Marignac's, Deville's und Blomstrand's Untersuchungen sehr wohl ein richtiges Bild von dem Verhalten des Tantals sich entwerfen läßt.

Das Metall selbst ist aber auch heute noch unbekannt, denn die Reduction seiner Doppelfluoride durch Natrium liefert es, wie schon H. Rose erkannte, nicht rein, und als Marignac Aluminium anwandte, bildete sich eine graue krystallinische Legirung $Ta^2 Al^3$.

Das Atomgewicht des Tantals ist von Marignac durch die Analyse des Kalium- und des Ammonium-Tantalfluorids = 182 gefunden worden. H. Rose hatte sich überzeugt, daß die von Berzelius benutzte Verwandlung des Schwefeltantals in Tantalsäure deshalb unbrauchbar sei, weil beide Verbindungen gar nicht proportional sind, und deshalb in 12 Versuchen den Chlorgehalt des Tantalchlorids bestimmt. Aus der Mittelzahl dieser Versuche folgt unter Annahme der Formel $Ta Cl^5$ das Atg. = 178,5, was der Zahl 182 ziemlich nahe kommt, wobei der geringere Werth eine Folge von beigemengtem Niobchlorid sein muß.

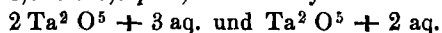
Tantalchlorid, $Ta Cl^5$, ist ein gelber fester Körper, der nach Deville bei 211^0 , nach H. Rose bei 221^0 schmilzt. Deville hat die Analyse wiederholt, zugleich aber das Gas-V.G. bei $360^0 = 185$ gefunden. Wenn das Mol. G. = 359,5 ist, so ist das berechnete Gas-V.G. = 179,75. Es wird von Wasser unter Abscheidung der Tantalsäure vollständig zersetzt. In Schwefelsäure löst es sich auf, in Chlorwasserstoffsäure beinahe, in Kalilauge nur theilweise. Auch in Alkohol ist es auflöslich, und die syrupdicke Flüssigkeit, welche nach dem Abdestilliren der flüchtigen Stoffe übrig bleibt, scheint tantalsaures Aethyl zu sein.

Tantalfluorid entsteht durch Auflösen nicht geglühter Tantal säure in Fluorwasserstoffsäure. Das durch Zusatz von $K Fl$ sich bildende schwerlösliche Kalium-Tantalfluorid, $K^2 Ta Fl^7$, ist schon

von Berzelius analysirt worden, und zwar in voller Uebereinstimmung mit Marignac, während H. Rose $3\frac{1}{4}$ pCt. zu wenig Ta erhielt. Die zweigliedrigen Krystalle des Salzes sind isomorph mit denen des analogen Niobsalzes; es bedarf etwa 200 Th. Wasser zur Lösung, und wird unter den ähnlichen Doppelfluoriden an Schwerlöslichkeit nur von der Siliciumverbindung übertroffen. Marignac hat ferner ein zweigliedriges Natriumsalz, $\text{Na}^2 \text{TaFl}^7 + \text{aq.}$ beschrieben, welches beim Umkrystallisiren ein schwerlösliches $\text{Na}^3 \text{TaFl}^8$ giebt, welches schon von H. Rose beschrieben und analysirt war. Das Ammoniumsalz, $\text{Am}^2 \text{TaFl}^7$, ist nach Marignac viergliedrig, der außerdem ein zerfließliches $\text{ZnTaFl}^7 + 7 \text{aq.}$ und ein leichtlösliches blaues $\text{CuTaFl}^7 + 4 \text{aq.}$ dargestellt hat.

Tantalsäure. Das Anhydrid erhält man rein durch Erhitzen des Kalium-Tantalfluorids mit Schwefelsäure u. s. w. Es ist weiß, und auch in der Hitze nur schwach gelblich. Der Formel $\text{Ta}^2 \text{O}^5$ gemäß enthält es 18,02 pCt. Sauerstoff (aus H. Rose's Analysen des Chlorids folgen 18,86 pCt.). Bekanntlich hatte Berzelius die Formel $\text{Ta}^2 \text{O}^3$ adoptirt, H. Rose hatte sich für TaO^2 entschieden, wiewohl er eine Zeitlang die jetzt nothwendige Formel selbst für wahrscheinlich erklärte. Marignac giebt das V. G. der Tantalsäure = 7,60 bis 7,64, aber auch 8,01 an. H. Rose hatte über diesen Punkt zahlreiche Versuche angestellt, und als Grenzwerte 7,03 und 8,25 erhalten. Bloss das hatte sich als constant ergeben, daß die Säure durch starkes Glühen sich in ein Aggregat von Krystallen verwandelt.

Die auf nassem Wege abgeschiedene Säure giebt beim Erhitzen Wasser, aber nur die aus dem Chlorid erhaltene zeigt dabei eine Feuererscheinung. Die Wassermengen schwanken in H. Rose's Versuchen von 6,0 bis 7,9 pCt., auf die Hydrate



(mit 5,73 und 7,5 pCt. Wasser) hindeutend.

Tantalsaure Salze. Es ist charakteristisch für die sauren Auflösungen der Tantalate, daß sie mit Zink keine blaue Färbung, wie die Niobverbindungen geben. Wo eine solche bei ihnen beobachtet ist, rührt sie sicher von Niob her.

Ueber die Tantalate liegen die Arbeiten von H. Rose und Marignac vor, die sich gegenseitig zur Ergänzung dienen.

Tantalsaures Kali. Tantalsäure löst sich in schmelzendem Aetzkali auf, und die Masse giebt mit Wasser eine klare Lösung. Das hieraus krystallisirende Salz ist $\text{K}^8 \text{Ta}^6 \text{O}^{19} + 16 \text{aq.}$ (nach den Analysen beider Chemiker). Seine zwei- und eingliedrigen Krystalle sind isomorph mit denen des analogen Niobats. Es läßt sich als Dreiviertel-Tantalat bezeichnen.

Erhitzt man es, und behandelt es dann mit Wasser, so zieht dies $\frac{1}{4}$ des Kalis aus, und es bleibt ein schwerlösliches einfach tantal-

saures Kali, K Ta O^3 , zurück, welches H. Rose untersucht hat. Derselbe wies die Bildung schwerlöslicher saurer Salze nach, welche nach dem Schmelzen der Säure mit kohlen-saurem Kali und Auskochen mit Wasser zurückbleiben. Die von H. Rose mitgetheilten Analysen deuten ziemlich scharf auf ein anderthalbfach saures Salz, $\text{K}^4 \text{Ta}^6 \text{O}^{17} + 6 \text{ aq.}$ und ein zweifach saures, $\text{K}^2 \text{Ta}^4 \text{O}^{11} + 3 \text{ aq.}$ Dieses letztere entsteht offenbar auch, wenn eines der basischeren Salze mit Chlorammonium erhitzt wird, bis die Einwirkung aufhört. Nach H. Rose treiben 100 Th. Tantal-säure im Glühen 33,1 Kohlen-säure aus kohlen-saurem Kali aus, wonach die Bildung eines sehr basischen Salzes, eines Drittel-Tantalats, $\text{K}^3 \text{Ta O}^4$, denkbar wäre.

Tantalsaures Natron. Auf dem ebenerwähnten Wege erhält man keinen bestimmten Aufschluß über die Natur des entstehenden Salzes, weil die Kohlensäuremengen sehr variiren.

Durch Schmelzen von Tantal-säure mit Aetznatron erhält man eine Masse, die an Wasser erst den Ueberschufs des Alkalis abgibt, und dann erst sich auflöst. Das krystallinische Salz ist wiederum ein Dreiviertel-Tantalat, $\text{Na}^8 \text{Ta}^6 \text{O}^{19}$, nur enthält es nach Margnac 25 aq., nach H. Rose 30 aq. Die Krystalle, welche Jener beschreibt, sind sechsgliedrig. Es ist in Wasser schwerlöslich, und wird durch Natronlauge gefällt. — Beim Schmelzen der Säure mit kohlen-saurem Natron und Behandeln mit Wasser bleibt einfach tantalsaures Natron, Na Ta O^3 , ungelöst, ein Salz, welches auch aus dem vorhergehenden durch Erhitzen neben freiem H Na O entsteht (H. Rose).

Leitet man Kohlensäure durch die Auflösung des basischen Salzes, so schlägt sich ein saures nieder; H. Rose's Analyse ergiebt ein dreifach saures, $2 \text{Na Ta}^3 \text{O}^8 + 5 \text{ aq.}$

Tantalsaures Ammoniak entsteht nur indirect. Durch Zusatz von Chlorammonium zur Lösung von tantalsaurem Natron fällt $2 \text{Am Ta}^3 \text{O}^8 + 5 \text{ aq.}$ nieder. Wendet man aber das Kalisalz an, so ist der Niederschlag kaliumhaltig.

Untersuchungen sonstiger Tantalate rühren allein von H. Rose her, und stimmen seine Analysen sehr wohl mit den Formeln. Dies gilt wenigstens von den Niederschlägen, welche in der Auflösung des $\text{Na}^8 \text{Ta}^6 \text{O}^{19}$ durch die Salze von Ag, Ba, Mg und Hg entstehen, und dem Natriumsalz proportional sind.

Silbersalz, $\text{Ag}^8 \text{Ta}^6 \text{O}^{19} + 3 \text{ aq.}$ ist gelblich.

Bariumsalz, $\text{Ba}^4 \text{Ta}^6 \text{O}^{19} + 6 \text{ aq.}$, eine weiße Fällung, zeigt beim Erhitzen ein Lichtphänomen.

Magnesiumsalz, $\text{Mg}^4 \text{Ta}^6 \text{O}^{19} + 9 \text{ aq.}$, ist ein krystallinischer Niederschlag.

Quecksilbersalz, $\text{Hg}^4 \text{Ta}^6 \text{O}^{19} + 5 \text{aq.}$, ein grügelber Niederschlag.

Wenn es gestattet ist, aus einer so beschränkten Zahl von Salzen auf die Natur der Tantalate überhaupt zu schließen, so sind es also vorzugsweise die

Dreiviertel-Tantalate		$\overset{\text{I}}{\text{R}}^8 \text{Ta}^6 \text{O}^{19}$
einfachen	-	$\overset{\text{I}}{\text{R}} \text{Ta} \text{O}^3$
(zu denen auch die Verbindungen im Tantalit etc. $\overset{\text{II}}{\text{R}} \text{Ta}^2 \text{O}^6$)		
anderthalbfach sauren Tantalate		$\overset{\text{I}}{\text{R}}^4 \text{Ta}^6 \text{O}^{17}$
zweifach	- -	$\overset{\text{I}}{\text{R}}^2 \text{Ta}^4 \text{O}^{11}$
dreifach	- -	$\overset{\text{I}}{\text{R}} \text{Ta}^3 \text{O}^8$

welche bis jetzt bekannt geworden sind. Bei der Isomorphie der Tantal- und Niobverbindungen muß ihre Constitution als analog angenommen werden, und wollen wir später beim Niob auf diesen Punkt zurückkommen.

Niedere Oxyde des Tantal.

Tantalsäure wird durch Wasserstoff nicht reducirt.

Bei der Behandlung von Tantalchlorid oder von tantalsaurem Alkali mit einer Säure wird durch Zink oder Zinn in vielen Fällen keine Färbung hervorgebracht. Wenn H. Rose indessen zuweilen eine blaue Farbe beobachtete, wie sie für das Niob charakteristisch ist, so darf dies wohl einer Beimengung des letzteren zugeschrieben werden. Auch vor dem Löthrohr giebt die Tantalsäure keine farbigen Gläser.

Älteren Versuchen von Berzelius zufolge verliert die Tantalsäure bei heftigem Glühen im Kohlentiegel 3,5—4,2 pCt., und verwandelt sich in ein braunes Oxyd. Ist dies wirklich eine reine Verbindung, so scheint es ein Bioxyd, TaO^2 , zu sein, in welchem Fall 3,6 pCt. Sauerstoff fortgehen müssen.

Schwefeltantal.

H. Rose hatte schon vor sehr langer Zeit Tantalsäure in Schwefelkohlenstoffdämpfen geglüht, und Berzelius hat sich später dieser Methode bedient. Beide, gleichwie Hermann, fanden, daß das so erhaltene grauschwarze Product beim Rösten etwa 90 pCt. Tantalsäure liefert, und H. Rose bestimmte den Schwefel = 27—28 pCt. Hieraus folgt, daß die Verbindung TaS^2 ist, also der Säure nicht entspricht, eine Annahme, welche von Berzelius gemacht, von H. Rose als irrthümlich erkannt wurde.

Stickstofftantal.

Die durch Erhitzen von Tantalchlorid in Ammoniak entstehende schwarze Masse, welche früher wohl für metallisches Tantal gehalten wurde, enthält Stickstoff, allein es fehlt noch an weiteren Versuchen über ihre Zusammensetzung.

84. A. Oppenheim: Mittheilung über die Wiedergewinnung von Schwefel und Manganperoxyd aus Rückständen der Sodafabrik zu Dieuze.

Der Leblanc'sche Proceß der Sodafabrication, die Grundlage aller chemischen Industrie und die damit zusammenhängende Bereitung von Chlorkalk leiden bekanntlich an einem Uebelstande. Sie bringen bedeutende Rückstände hervor, welche Terrain einnehmen, insofern sie fest sind, oder die dem benachbarten Ackerlande und Wasser Gefahr drohen, insofern sie aus stark sauren und chlorhaltigen Flüssigkeiten bestehen. Dazu kommt, daß die großen Mengen von Schwefel und Braunstein, welche in die Fabrication eintreten, sämmtlich in den Rückständen untergehn; und zwar in solchen Mengen, daß in einer einzigen Fabrik (Dieuze), welche seit kaum 30 Jahren, anfangs nur in beschränktem Umfang, arbeitet, der als Calciumoxysulphuret in den festen Rückständen nutzlos aufgespeicherte Schwefel auf Eine Million Thaler geschätzt wird. Endlich geben diese zuerst unlöslichen Rückstände durch allmähliche Veränderung schwefelhaltige Laugen ab, welche die benachbarten Ländereien beschädigen können.

Es sind diese Uebelstände, welche seit einiger Zeit zu Versuchen geführt haben, entweder um den Leblanc'schen Proceß durch andere zu ersetzen (Brisse, Gossage, Tessié du Mothay) oder um die beschwerlichen Rückstände aufzuarbeiten und zu verwerthen. Während in ersterer Hinsicht praktische Resultate noch nicht erzielt sind, haben die Versuche zweiter Art den vollständigsten Erfolg gehabt.

Es kam hier vor Allem darauf an, den Schwefelgehalt der Rückstände so zu vertheilen, daß für ein Molecül Salzsäure, welches zu seiner Ausscheidung verwendet wird, mehr als ein Atom Schwefel in Freiheit gesetzt wird. Obwohl nämlich der Sicilische Schwefel seinen Preis behauptet, so ist der im Schwefelkiese gebundene Schwefel, welcher seit einiger Zeit in der Schwefelsäurefabrication zur Anwendung kommt (Perret's Process), außerordentlich wohlfeil und nur zu dem Kostenpreise des letzteren (welcher sich in Dieuze auf $1\frac{1}{3}$ Thlr. per Centner stellt) würde die Schwefelregeneration sich lohnen.