

Dies wurde zur Gewissheit, als uns Hr. Erlenmeyer eine Probe seines bei 135° schmelzenden Salzes übersandte. Wir fanden, dass es im Drehungsvermögen, wie in der Zusammensetzung mit unserem Salze völlig übereinstimmte.

0.4157 g Salz verbrauchten 12.20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge.

$C_{23}H_{26}N_2O_4(C_9H_8O_2)_2$. Ber. Zimmtsäure 43.0. Gef. Zimmtsäure 43.4.

Damit erledigen sich alle von Erlenmeyer gezogenen theoretischen Schlüsse. Dass die Verhältnisse bei der Allozimmtsäure ähnlich liegen, vermuthen wir, glauben aber, die Klärung dieser Frage Hrn. Erlenmeyer überlassen zu sollen.

418. F. Willy Hinrichsen und N. Sahlbom: Ueber das Atomgewicht des Tantals.

(Eingegangen am 16. Juli 1906; vorgetr. in der Sitzung vom 18. Juni von Hrn. Hinrichsen.)

Das Atomgewicht des Tantals ist zuletzt im Jahre 1865 durch Marignac¹⁾ bestimmt worden. Es ist diese Untersuchung gleichzeitig die einzige, die der Kritik standhält, da bei allen früheren Arbeiten²⁾, wie Marignac nachwies, unreine Ausgangsmaterialien verwandt wurden.

Bei seiner Neubestimmung verfuhr Marignac in folgender Weise: als Ausgangsmaterial diente Kaliumtantalfuorid (K_2TaF_7), das durch häufige partielle Krystallisation aus flusssäurehaltigem Wasser vollständig vom Niob getrennt war und in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten wurde. Das Salz wurde im Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht und das gebildete Kaliumsulfat aus der Reaktionsmasse mittels heissem Wasser ausgezogen. Der Rückstand, welcher aus einem Gemisch von Tantalsäure und Tantalsulfat bestand, wurde durch scharfes Glühen in Tantalsäure, Ta_2O_5 , übergeführt und gewogen; in dem Filtrat endlich wurde nach dem Eindampfen das Kaliumsulfat bestimmt. Folgende Zahlen ergaben sich:

| | |
|-------------------|-------------------|
| Ta_2O_5 | K_2SO_4 |
| 56.50 pCt. | 44.37 pCt. |
| 56.75 » | 44.35 » |
| 56.55 » | 44.22 » |
| 56.56 » | 44.24 » |
| <u>56.59 pCt.</u> | <u>44.29 pCt.</u> |

¹⁾ Zeitschr. für analyt. Chem. 5, 478 [1865]. — Oeuvres complètes II, 317.

²⁾ Rose, Berl. Akad. Ber. 1856, 385. — Pogg. Ann. 99, 80 [1856]. — Ann. d. Chem. 100, 246 [1856].

Aus den Mittelwerthen der vier mit einander recht gut übereinstimmenden Analysen berechnet sich dann das Atomgewicht des Tantals zu 183.3 (Ta_2O_5) bezw. 182.3 (K_2SO_4). Dementsprechend ist von der Atomgewichtscommission der Werth 183 mit einer Fehlergrenze von 0.5 angenommen worden.

Wenn auch die Präparate, welche Marignac zu seiner Untersuchung benutzte, einen genügenden Reinheitsgrad besaßen, so giebt doch andererseits das von ihm angewandte Verfahren zu Bedenken Anlass. Von vornherein erscheint ja jede Methode, welche zur Berechnung des gesuchten Atomgewichts so viele andere Werthe erfordert wie in diesem Falle, wenig einwandfrei, wenn man bedenkt, dass jeder Fehler in der Feststellung der mitbenutzten Atomgewichte in das Endresultat eingeht, und dass z. B. das Fluor durchaus nicht zu den bestbestimmten Elementen gehört. Zudem ist die Uebereinstimmung zwischen den einzelnen, von Marignac erhaltenen Zahlen nur scheinbar eine so gute. Denn jeder Abweichung der Analyse um 0.1 pCt. entspricht bereits eine Aenderung des Atomgewichtes des Tantals um eine volle Einheit. Berechnet man daher das Atomgewicht aus den einzelnen Bestimmungen, so zeigt sich, dass die aus der Wägung der Tantal säure resultirenden Werthe zwischen 182.5 und 184.8, die aus dem Kaliumsalz berechneten zwischen 181.7 und 183.0 schwanken. Endlich ist sehr wahrscheinlich, dass die Tantal säure beim Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure sicherlich zum Theil als Tantalfluorid fortgehen wird, ferner, dass sowohl Tantal säureanhydrid wie auch Kaliumsulfat bei der hohen Glühtemperatur etwas flüchtig sein werden. Beide Werthe dürften daher etwas zu niedrig sein. Es wäre also zu erwarten, dass der aus der Tantal säure berechnete Werth für das Atomgewicht des Tantals zu niedrig, der aus dem Kaliumsulfat sich ergebende zu hoch ausfallen müsste. Im Gegensatz zu dieser Voraussicht steht aber die Thatsache, dass das von Marignac aus dem Oxyd berechnete Atomgewicht das grössere ist. Alle diese Erwägungen liessen eine Neubestimmung der Constanten als wünschenswerth erscheinen.

Für unsere Untersuchung standen uns ausser Präparaten aus dem unorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen und aus der Sammlung des verstorbenen Professors Cleve zu Stockholm in beträchtlicherer Menge sehr reine Verbindungen zur Verfügung, die uns die Firma Siemens & Halske in überaus entgegenkommender Weise für wissenschaftliche Versuche überliess. Wir möchten daher nicht versäumen, der Firma Siemens & Halske, im besonderen den Hrn. Dr. von Bolten und Dr. von Pirani, auch an dieser Stelle unseren besten Dank für ihre freundliche Unterstützung

auszusprechen. Auch Hrn. Geheimrath Classen sind wir für die Ueberlassung der Mittel des Instituts zu besonderem Dank verpflichtet.

Das angewendete Kaliumtantalfuorid war chemisch rein; Silicium, Titan und Niob waren nicht darin nachzuweisen. Das Salz bildete ein rein weisses Krystallpulver. Zur Prüfung auf Niob benutzten wir ausser den bereits bekannten Verfahren (vor allem Auftreten einer braunen Färbung bei der Reduction mit Zink und Salzsäure auf dem Wasserbade¹⁾) auch specielle, von uns zu diesem Zwecke ausgearbeitete Methoden. Da diese Versuche aber noch nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt werden, soll hierüber später an anderer Stelle im Zusammenhange berichtet werden.

Wir wiederholten zunächst die Versuche Marignac's mit dem reinen Kaliumtantalfuorid von Siemens & Halske direct. Hierbei ergab sich in Uebereinstimmung mit den älteren Versuchen, dass stets die aus der Tantalsäure erhaltenen Werthe für das Atomgewicht des Tantals im Gegensatz zu der vorher erwähnten theoretischen Voraussetzung beträchtlich höher lagen, als die aus dem Kaliumsulfat berechneten. Die Reaction selbst geht sehr glatt von statten. Fügt man zu dem Salz, von dem immer 1—2 g im Platintiegel abgewogen wurden, concentrirte Schwefelsäure, so tritt beim Erwärmen Verflüssigung der Masse ein. Nach dem vorsichtigen Abrauchen der Säure im Finkener-Thurm hinterbleibt ein rein weisser Rückstand, der zunächst schwach geglüht und dann mit heissem Wasser ausgezogen wird. Bei dieser Arbeitsweise lässt sich die Tantalsäure leicht filtriren; das Filter wird verascht und die letzte Menge Schwefelsäure, die sehr festgehalten wird, durch scharfes Glühen vertrieben. In dem Filtrat wird nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade und Glühen das Kaliumsulfat bestimmt. Zu den Wägungen benutzten wir eine sehr empfindliche Waage aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Aachen. Wir sind Hrn. Geheimrath Wüllner, der uns diese Waage für unsere Versuche freundlichst überliess, zu besonderem Danke verpflichtet. Die Waage war von Bunge construirt und erlaubte, die Schwingungen mittels eines kleinen Fernrohres abzulesen. Als Tara diente stets ein zweiter Platintiegel von annähernd gleichem Gewicht und Volumen wie der Versuchstiegel, um die Reduction des Gewichts des Apparats auf den leeren Raum zu vermeiden. In dem zweiten Tiegel wurde dann das Kaliumsulfat zur Wägung gebracht.

Da mit dem Ausgangsmaterial direct keine verwerthbaren Resultate zu erlangen waren, gingen wir zunächst dazu über, das Salz aus

¹⁾ Gmelin-Kraut, 6. Aufl., Bd. II, 2, S. 70 [1897]. — Rose, Pogg. Ann. 112, 480 [1861].

mit reiner Fluorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser umzukrystallisiren. Aber auch nach mehrmaliger Wiederholung der Operation lieferte das bei 110° getrocknete Salz nach beiden Methoden stets sehr von einander abweichende Zahlen.

Eine Erklärung für die Thatsache, dass stets die aus der Tantal säure resultirenden Werthe viel zu gross waren, bot sich dar in der Annahme einer Art von hydrolytischer Spaltung des Fluortantalates. Ebenso wie beispielsweise kieselfluorwasserstoffsäure Salze in wässriger Lösung allmählich unter Abscheidung von Kieselsäure zerfallen, was für die Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure von Bedeutung ist (vergl. die folgende Mittheilung), ebenso zerfällt auch das Kaliumfluortantalat in Lösung zum Theil unter Abscheidung von Tantal säure. Diese ist also immer dem zuerst ausfallenden Salze beige mengt und bewirkt, dass der aus dem Salze erhaltene Betrag an Tantal säure zu hoch erscheint. Eine solche hydrolytische Dissociation lässt sich nun bekanntlich zurückdrängen erstens durch den Zusatz von freier Säure, zweitens durch Arbeiten bei niedrigerer Temperatur, denn jede Hydrolyse nimmt ja mit steigender Temperatur zu. Wir verfahren deshalb nunmehr beim Umkrystallisiren in der Weise, dass wir das Salz in heissem Wasser unter Zusatz von reiner Fluorwasserstoffsäure lösten, nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur die erste Krystallfraction abfiltrirten und nun erst durch Erniedrigung der Temperatur auf 0° mittels Eis das möglichst reine Salz zur Abscheidung brachten. In der That gelang es auf diese Weise, das Salz von beige mengter Tantal säure zu befreien. Die mit diesem Präparat aus verschiedenen Fractionen erhaltenen Zahlen ergaben stets niedrigere Werthe für das gesuchte Atomgewicht, meist sogar Zahlen, die noch beträchtlich kleiner waren als die seinerzeit von Marignac bestimmten. Jedoch wurden auch auf diese Weise keine Analysen gewonnen, die unter einander kleinere Abweichungen als die alten Beobachtungen aufwiesen. Denn jetzt kamen die anfangs erwähnten, von vornherein vorauszusehenden Fehlerquellen, die Flüchtigkeit der Tantal säure und des Kaliumsulfates, störend zum Vorschein. Da uns leider keine verschliessbaren Platintiegel zur Verfügung standen, wie sie früher gelegentlich der Bestimmung des Atomgewichtes des Calciums¹⁾ verwandt wurden, um die Verflüchtigung des Calciumoxydes zu verhindern, sahen wir uns genöthigt, zur Erreichung unseres Zieles eine neue Methode anzuwenden.

Da von den bekannten Verbindungen des Tantals keine einzige in für eine Atomgewichtsbestimmung genügendem Reinheitsgrade erhältlich ist, blieb nur eine einzige Möglichkeit, die Ueberführung von

¹⁾ Hinrichsen, Zeitschr. physik. Chem. 39, 311 [1901].

metallischem Tantal in Oxyd. Dieses Verfahren bietet ja auf den ersten Blick den grossen Vortheil, dass kein fremdes Atomgewicht ausser dem Sauerstoff, der ohnehin als Einheit allen Berechnungen zu Grunde gelegt werden muss, in die Rechnung eingeht.

Die erste Frage, die sich erhob, betraf die Reinheit des Metalles, das uns wieder in entgegenkommendster Weise von der Firma Siemens & Halske zur Verfügung gestellt wurde. Von Verunreinigungen kamen in erster Linie andere Metalle, vor allem Niob, in Betracht. Die spectralanalytische Untersuchung unseres Materiales, mit der Hr. Professor Hagenbach in Aachen zur Zeit noch beschäftigt ist, konnte naturgemäss über diesen Punkt keine Entscheidung bringen, da die Spectra der beiden verwandten Elemente, die sich beide durch ausserordentlichen Linienreichtum auszeichnen, noch nicht genügend genau bekannt sind. Wir verfahren daher so, dass wir nach Ausführung des Versuches die gebildete Tantalsäure analysirten. Es gelang uns aber nicht, Niob oder ein anderes Metall als Verunreinigung nachzuweisen. Ferner konnten möglicherweise in dem Metall Sauerstoff oder andere Gase occludirt sein. Jedoch bringt die Aufnahme von Gasen derartige mechanische Veränderungen an dem Tantal hervor, dass schon äusserlich solche Verunreinigungen sich bemerkbar gemacht haben würden. Dies beweisen z. B. die Versuche von Hrn. Dr. v. Pirani¹⁾ über das Verhalten des Tantals gegen Wasserstoff; es geht ferner aus den nachher noch zu erwähnenden Versuchen über anodische Auflösung des Metalles hervor, wobei zunächst das Tantal stark blau anlauft, ohne dass die geringste Gewichtsvermehrung hierbei nachzuweisen ist.

Die Versuche wurden nun in folgender Weise ausgeführt: Das metallische Tantal, das uns in Blechen verschiedener Stärke zur Verfügung stand, wurde in kleinere Theile zerschnitten und in einen Platintiegel gebracht, der einen nach Art der Rose-Tiegel in der Mitte durchbohrten, gut schliessenden Deckel trug. In diesen mündete ein längeres, enges Platinrohr, welches zum Einleiten des Sauerstoffes diente. Der Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen und durch Waschflaschen mit Wasser, Natronlauge und concentrirter Schwefelsäure geschickt. Bereits bei eben beginnender, dunkler Rothgluth trat die Oxydation des Metalles ein, die Stückchen des Bleches zerfielen in ein lockeres, weisses Pulver. Nach etwa einer halben Stunde war die Operation beendet. Nach erfolgter Wägung wurde der Tiegel noch einmal kurze Zeit im Sauerstoffstrome auf Dunkelrothgluth erhitzt, um zu sehen, ob noch eine Gewichtsvermehrung zu beobachten sei. Dies war jedoch kein Mal der Fall. Bei der ange-

¹⁾ Zeitschr. für Elektrochem. 11, 555 [1905].

wandten niedrigen Temperatur ist eine Verflüchtigung der Tantalsäure nicht zu befürchten.

Zur Reduction der Wägungen auf den leeren Raum hatten wir das specifische Gewicht des Kaliumtantalfuorides im Pyknometer mittels Benzols zu 5.2407 bei 20° bestimmt. Das specifische Gewicht des metallischen Tantals beträgt 16.5, das der Tantalsäure 7.53. Da aber bei unseren endgültigen Bestimmungen der Oxydation des Metalles höchstens 0.5 g in Anwendung kamen, glaubten wir von der Anbringung dieser Correction absehen zu dürfen, da sie nur die hundertstel Milligramme berührte.

Folgende Zahlen wurden erhalten:

| | | |
|------------|------------------------------------|--|
| Versuch 1. | Angewandte Substanz | 0.37200 g Tantal |
| | Erhalten | 0.45437 » Ta ₂ O ₅ |
| | Aufgenommener Sauerstoff | 0.08237 » O = 22.12 pCt. |

Nach der Gleichung

$$\text{Gef. Ta : gef. O} = 2x : 80 \text{ oder } x : 40$$

berechnet sich das Atomgewicht des Tantals zu 180.65.

| | | |
|------------|-------------------------------|--|
| Versuch 2. | Angewandte Substanz | 0.41278 g Tantal |
| | Erhalten | 0.50364 » Ta ₂ O ₅ |
| | Sauerstoff | 0.09086 » O = 22.01 pCt. |
| | Tantal = 181.77. | |

| | | |
|------------|-------------------------------|--|
| Versuch 3. | Angewandte Substanz | 0.33558 g Tantal |
| | Erhalten | 0.40975 » Ta ₂ O ₅ |
| | Sauerstoff | 0.07417 » O = 22.10 pCt. |
| | Tantal = 180.98. | |

| | | |
|------------|-------------------------------|--|
| Versuch 4. | Angewandte Substanz | 0.35883 g Tantal |
| | Erhalten | 0.43807 » Ta ₂ O ₅ |
| | Sauerstoff | 0.07924 » O = 22.08 pCt. |
| | Tantal = 181.14. | |

| | | |
|------------|-------------------------------|--|
| Versuch 5. | Angewandte Substanz | 0.47554 g Tantal |
| | Erhalten | 0.58087 » Ta ₂ O ₅ |
| | Sauerstoff | 0.10533 » O = 22.15 pCt. |
| | Tantal = 180.59. | |

Im ganzen sind also verbrannt worden 1.95473 g Tantal und ergaben 2.38670 g Ta₂O₅. Die aufgenommene Menge Sauerstoff betrug mithin 0.43197 g oder 22.10 pCt. des angewandten Gewichtes Tantal. Hieraus berechnet sich das gesuchte Atomgewicht des Elementes zu 180.98. Wir erhalten also als Mittel aus sämtlichen Versuchen den Werth

$$\text{Tantal} = 181.0.$$

Die Uebereinstimmung zwischen den einzelnen Versuchen ist eine verhältnissmässig gute. Nur Versuch 2 ist nicht ganz sicher, da, wohl in Folge zu starker Erhitzung, ein feiner Beschlag an dem Deckel

des Tiegels sich zeigte, daher möglicherweise eine geringe Menge des Oxydes sich verflüchtigt haben könnte. In der That ist in diesem Falle die Menge aufgenommenen Sauerstoffes etwas kleiner als bei den übrigen Bestimmungen. Immerhin glaubten wir, auch diesen Versuch trotz der Abweichung für das Endresultat mit verwerthen zu müssen.

Der gefundene Werth ist erheblich niedriger als der alte von Marignac erhaltene. Als Fehlerquellen kommen bei dem von uns benutzten Verfahren ausser Verunreinigungen des Metalles, die wir, wie erwähnt, nicht nachzuweisen vermochten, nur noch die Flüchtigkeit der Tantalsäure, die aber das Atomgewicht nur noch mehr erniedrigen würde, und die etwaige Occlusion von Sauerstoff in dem gebildeten Oxyde in Betracht. Jedoch ist zu bemerken, dass auch bei dem fraglichen Versuche 2, der ja den höchsten Werth unter unseren Bestimmungen ergab, die erhaltene Zahl merklich kleiner ist als die bisher angenommene.

Noch auf eine andere Weise suchten wir, vom metallischen Tantal ausgehend, das Atomgewicht des Elementes zu ermitteln. Wie Hr. Dr. Bernoulli in Aachen gefunden hatte, besitzt das Tantalmetall die Fähigkeit, sich beim Hindurchleiten eines elektrischen Stromes anodisch in starker Alkalilauge aufzulösen. In Folge dessen stellten wir einige Versuche an, in der Absicht, durch Einschalten einer geeigneten Silbersalzlösung in denselben Stromkreis und Vergleich der aufgelösten Menge Tantal mit dem Gewicht des abgeschiedenen Silbers direct das Aequivalentgewicht des Elementes in Bezug auf Silber zu ermitteln. Jedoch blieben diese Versuche ohne Erfolg, da bei niedrigen Spannungen die Tantalelektrode überhaupt nicht angegriffen wird, vielmehr die Auflösung erst bei verhältnissmässig hohen Spannungen, dann aber plötzlich unter heftiger Funkenbildung, erfolgt.

Die Versuche mit Kaliumtantalfuorid wurden ferner mit einem Material wiederholt, welches wir uns selbst aus dem durch Glühen des Metalles erhaltenen Oxyde durch Schmelzen mit saurem Fluorkalium und Krystallisation in der Kälte hergestellt haben. Aber auch in diesem Falle konnten noch keine einwandfreien Resultate erzielt werden.

Die Untersuchung ist noch nicht so abgerundet, wie es vielleicht wünschenswerth erscheint. Da wir aber zur Zeit aus äusseren Gründen nicht in der Lage sind, die Arbeit fortzusetzen, glaubten wir, wenigstens die bisherigen, vorläufigen Ergebnisse veröffentlichen zu müssen.

Aachen, Gross-Lichterfelde und Stockholm.