

wie die Malonsäure und die Methantricarbonsäure; und weiterhin in der Säurespaltung des Acetessigesters.

Es leuchtet ein, daß in den eben gegebenen kurzen Darlegungen, die im einzelnen manches bekannte wiederholen, nur ein Moment von vielen zu finden ist, das bei Affinitätsfragen in der organischen Chemie in Betracht kommt. Die geschilderten Einflüsse können durch andere Einflüsse beeinträchtigt werden, so daß das Bild des einzelnen Versuches stark verschoben erscheint. Vielleicht dient dieser Hinweis gelegentlich, so wie mir, auch anderen als Führer und trägt dazu bei, daß auf entsprechende, in anderen Fällen obwaltende Verhältnisse geachtet wird.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

### 253. Heinrich Biltz und Carl Kircher: Tantal sulfid.

(Eingegangen am 13. Mai 1910.)

Seit Marignacs<sup>1)</sup> grundlegenden Arbeiten über die Chemie des Niobs und Tantals wird dem Tantal sulfid die Formel  $TaS_2$  zugeschrieben. So von Rammelsberg in seiner zusammenfassenden Arbeit<sup>2)</sup>. Wenn man aber auf die Originalbeobachtungen zurückgeht, erscheint die Frage nach der Formel des Tantal sulfids nicht völlig geklärt; ja, es ist nicht einmal sichergestellt, ob bei ihnen reine Präparate vorgelegen haben.

Tantal sulfid ist auf zwei Wegen, die beide von H. Rose gefunden sind, dargestellt worden. Nämlich erstens durch Überleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Tantal oxyd<sup>3)</sup>. So hergestellte Präparate wurden von Berzelius<sup>4)</sup> untersucht; er analysierte sie durch Rösten und wandte die Vorsichtsmaßregel an, den Glührückstand mit Ammoniumcarbonat zur Entfernung festhaftender Schwefelsäure abzurauchen. Drei unter einander vortrefflich stimmende Analysen ergaben den Wert 73.6 % Ta<sup>5)</sup>. Sehr ähnliche Werte erhielt später Hermann<sup>6)</sup> bei Präparaten, die in gleicher Weise hergestellt waren, nämlich 73.8 % und 73.5 % Ta. Diese Befunde sprechen für die Formel  $TaS_2$  mit 74.1 % Ta.

<sup>1)</sup> C. Marignac, Ann. chim. phys. [4] 9, 249 [1866].

<sup>2)</sup> C. Rammelsberg, Pogg. Ann. 136, 196 [1869].

<sup>3)</sup> H. Rose, Gilberts Ann. 73, 139 Anmk. [1823].

<sup>4)</sup> J. J. Berzelius, Pogg. Ann. 4, 15 [1825].

<sup>5)</sup> Sämtliche Angaben sind mit den jetzt gültigen Atomgewichten (Ta = 183) nach den Originalangaben neu berechnet worden.

<sup>6)</sup> R. Hermann, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 15, 136 [1877].

Damit stehen aber die Resultate einer ausgedehnten Untersuchung H. Roses<sup>1)</sup> nicht im Einklange — der eingehendsten Arbeit, die bis jetzt über Tantal-sulfid ausgeführt worden ist. Rose erkannte die Schwäche der vorübergehenden Untersuchungen sehr wohl, die darin liegt, daß jeder Beweis für die Einheitlichkeit der analysierten Präparate fehlt. Es waren dunkle, amorphe Pulver, die ebensogut ein Gemisch, wie ein einheitlicher Stoff sein konnten; die Konstanz der Analysenwerte war auch im ersten Falle leicht erklärbar, da sämtliche Präparate nach derselben Methode und unter gleichen Bedingungen hergestellt waren. Er arbeitete deshalb eine zweite Methode aus, die darin besteht, Schwefelwasserstoff unter Ausschluß von Wasser über erhitztes Tantalchlorid zu leiten, wobei beide Stoffe bei Glühhitze in Gasform sich umsetzen. Gelegentlich wurden dabei messinggelbe krystallinische Krusten erhalten. Rose analysierte Präparate, die nach beiden Methoden erhalten waren, durch Rösten. Die nach der alten Methode gewonnenen gaben 73.4 % Ta (S. 581 seiner Veröffentlichung) und 75.1 % Ta (S. 583); die nach der Schwefelwasserstoff-Methode gewonnenen gaben 71.5 % Ta (S. 590) und 73.3 % Ta (S. 590). Das Mittel 73.3 % Ta stimmt zwar ausreichend mit den älteren Werten, doch sind die Abweichungen ( $\pm 1.8$  % Ta) bedenklich. Sehr wesentlich war es deshalb, daß H. Rose versuchte, auch den Schwefelgehalt der Präparate direkt zu bestimmen. Er erhitzte zu diesem Zwecke das Tantal-sulfid-Präparat im Chlorstrom und fing die übergehenden Chloride in Wasser auf. Aus dieser Lösung wurde Tantal mit Ammoniak als Oxyhydrat gefällt und als Oxyd gewogen; die Schwefelsäure wurde aus dem Filtrate mit Bariumchlorid gefällt. Eine Schwierigkeit lag darin, daß bei dieser Art des Aufschließens ein Rückstand von 3—5 % im Rohre zurückblieb. Rose hielt ihn für Tantal-sulfid und schlug vor, die zurückbleibende, eventuell noch etwas zu korrigierende Masse von der angewandten Substanzmasse abzuziehen. So berechnen sich nach seinen Angaben die Werte 72.5 % Ta (S. 580) und 72.6 % Ta (S. 582); ferner 28.5 % S (S. 580), 27.8 % S (S. 582), 24.1 % S und 24.1 % S (S. 590). Wahrscheinlich besteht der Rückstand aber aus nicht ganz reinem Tantaloxyd und enthält neben etwas Kohle Spuren Schwefelsäure zurück. Unter dieser Annahme würden sich die beiden Tantalwerte auf 72.8 % Ta (1.124 g Subst.: 0.997 g Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) und 72.9 % Ta (1.541 g Subst.: 1.369 g Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) erhöhen und die ersten beiden Schwefelwerte auf 27.6 % S und 26.3 % S erniedrigen. Die beiden letzten Schwefelwerte sind — soweit das aus Roses Angaben gefolgert werden kann — nicht korrigiert.

<sup>1)</sup> H. Rose, Pogg. Ann. **99**, 575 [1856].

Für die folgenden drei Formeln berechnen sich die darunter stehenden Zusammensetzungen:

	$Ta_2S_5$	$TaS_2$	$Ta_2S_3$
Ta	69.5	74.1	79.2
S	30.5	25.9	20.8

Wie man sieht, weichen die Roseschen Analysenwerte so erheblich von den der Formel  $TaS_2$  entsprechenden Werten ab, daß der Nachweis eines einheitlichen, nur aus Tantal und Schwefel bestehenden Stoffes nicht gebracht erscheint. Auch Rose kam zu dem Schlusse, daß Tantal sulfid je nach der Darstellung in seiner Zusammensetzung schwanke, und begnügte sich mit dem Nachweis, daß die Wertigkeitsstufe des Tantals im Sulfide und Oxyde verschieden sei.

Es ist ohne weiteres klar, daß die Rosesche Chlorierungsmethode für die Analyse sehr wenig geeignet ist. Abgesehen von dem beträchtlichen Rückstande, dessen Deutung nicht sicher ist und je nach der Auffassung zu recht verschiedenen Werten führt, ist gegen sie einzuwenden, daß bei der Fällung von Tantaloxhydroxyd in ganz unkontrollierbarer Weise Schwefelsäure mitgerissen wird, während andererseits ein Teil Tantaloxhydroxyd kolloidal gelöst bleiben und erst mit dem Bariumsulfate, an dieses adsorbiert, ausfallen kann. Beide Einflüsse können sich kompensieren, können aber auch sehr merklich werden.

Auch die einwandfreie Röstmethode gab H. Rose nur sehr unscharfe Tantalwerte. Der Grund hierfür liegt darin, daß damals noch keine exakte Methode zur Trennung von Niob und Tantal bekannt war, und ihm deshalb wohl kaum reine Tantalpräparate vorgelegen haben. Um Klarheit zu schaffen, haben wir mit den verbesserten Hilfsmitteln unserer Zeit die Darstellung von Tantal sulfid aus reinem Tantaloxyd und seine Analyse wieder aufgenommen.

Wir haben die Präparate nach der Schwefelkohlenstoff-Methode hergestellt, ihre Einheitlichkeit aber dadurch bewiesen, daß wir die Einwirkung bei verschieden hoher Temperatur, die jedesmal gemessen wurde, vor sich gehen ließen. Da zwischen  $960^\circ$  und  $1300^\circ$  Präparate von konstanter Zusammensetzung erhalten wurden, deren Analyse auf  $TaS_2$  stimmte, ist an der Existenz dieses Sulfides jetzt nicht mehr zu zweifeln. Dies Disulfid veränderte sich bei weiterem Erhitzen im Schwefelwasserstoff-Strome nicht. Bei höchster Temperatur erhielten wir Präparate, die nicht nur kristallinisch, sondern deutlich kristallisiert waren, zu genauer kristallographischer Untersuchung sich aber leider nicht eigneten. Bemerkens-

wert ist, daß die Wertigkeit des Metalls im Oxyde und Sulfide verschieden ist, wie das auch bei anderen Metallen gelegentlich vorkommt.

Als Ausgangsmaterial wurde uns reines Tantaloxyd von der A.-G. Siemens & Halske überlassen. Wir sind diesem Werke und besonders Hrn. Dr. von Bolten, dem Direktor des Glühlampenwerkes und Leiter des physikalisch-chemischen Laboratoriums, dafür zu besonderem Danke verpflichtet. Das Präparat war, wie alle in der Fabrik zur Herstellung von Tantalmetall verwandten Präparate<sup>1)</sup>, sorgfältig von Niob befreit. Auch andere Verunreinigungen konnten nicht nachgewiesen werden mit Ausnahme einer Spur Schwefel, der jedenfalls in Gestalt adsorbierter Schwefelsäure vorhanden war und leicht entfernt werden konnte.

10.0 g gaben beim Glühen im Ammoniakgasstrome und Auffangen der abziehenden Gase in Wasser 0.0235 g BaSO<sub>4</sub>, d. h. 0.03% S; 20.0 g gaben 0.0268 g BaSO<sub>4</sub>, d. h. 0.02% S.

Die zu den Versuchen verwandten Präparate wurden von dieser Spur Schwefelsäure durch Glühen im Ammoniakgasstrome befreit. Ein kleiner Teil Tantaloxyd wurde dabei reduziert und färbte das Präparat dunkel, konnte aber durch darauffolgendes Glühen in Sauerstoff-Atmosphäre leicht wieder oxydiert werden.

Zur Überführung in Tantalsulfid wurden 2—6 g Tantaloxyd in lockerer Schicht in einem Glasrohre oder bei Temperaturen oberhalb 750° in einem innen und außen glasierten Porzellanrohre<sup>2)</sup> erhitzt, während ein Strom mit Wasser gewaschenen und mit Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd getrockneten Schwefelwasserstoffgases, der unmittelbar vor dem Reaktionsrohre eine Waschflasche mit reinem Schwefelkohlenstoff passierte, hindurchging. Der Schwefelkohlenstoff wurde durch ein Wasserbad von 25—35° erwärmt. Vor Beginn der Versuche ließen wir den Schwefelwasserstoff mehrere Stunden durch den Apparat fließen, damit Luft möglichst entfernt werde.

In einigen Fällen, namentlich wenn Tantalsulfid-Präparate in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff weiter erbitzt werden sollten, hatten wir anfänglich Schwierigkeiten, den Schwefelwasserstoff ausreichend luftfrei zu bekommen, da es auch bei langem Ausspülen der Apparate mit Schwefelwasserstoff nicht gelang, alle Luft aus den Hohlräumen der Trocknungsmittel usw. zu entfernen. Wir vermieden die Schwierigkeit dadurch, daß wir den Apparat bis zum Schwefelwasserstoff-Entwickler evakuierten, dann Schwefelwasserstoff einströmen ließen, wieder evakuierten und so mehrere Male ab-

<sup>1)</sup> F. W. Hinrichsen und N. Sahlbom, diese Berichte 39, 2604 [1906].

<sup>2)</sup> Die Enden des Porzellanrohres wurden durch Papierringe, auf die beständig Wasser tropfte, gekühlt; Kautschukringe verhinderten, daß das Wasser sich seitlich ausbreitete.

wechselnd verfahren. Die Flasche mit Schwefelkohlenstoff war währenddessen stark gekühlt. Dieser einfache Kunstgriff bewährte sich gut.

Die fertigen Präparate wurden zur Entfernung einer Spur Schwefel, die sich während des Abkühlens des Apparates niedergeschlagen haben konnte, mit reinem Schwefelkohlenstoff automatisch ausgezogen, dann mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

Die Reaktionstemperatur wurde in üblicher Weise thermoelektrisch gemessen. Mit einem Reihenbrenner und Asbestdach<sup>1)</sup> wurde die Temperatur 660°, mit Verbrennungsöfen 700—800° erreicht. Eine Temperatur von etwa 950° gab bequem ein kleiner Kastenofen<sup>2)</sup> aus Asbestpappe mit 10 × 25 cm Bodenfläche und 10 cm Höhe, in dessen Bodenloch die Flammen zweier Gas-Luft-Gebläse schlugen, während die Abgase oben durch mehrere Öffnungen der als Deckel aufgelegten Asbestpappscheibe entwichen. Ein Mitscherlichscher Kohleofen<sup>3)</sup> gab mit Holzkohle- oder mit Koksheizung die Temperatur 1000—1050°. Viel bequemer wurden diese und höhere Temperaturen aber mit einem elektrischen Röhrenofen von Heraeus in Hanau erreicht.

Die Methode der Analyse wich von der beim Tantal-sulfid bisher benutzten Methode ab. Ein Schiffchen mit der gewogenen Probe wurde in einem Stücke Verbrennungsrohr, das in einem kurzen Verbrennungsöfen lag, erhitzt, während gereinigter Sauerstoff übergeleitet wurde. Dabei brannte der Schwefel mit blauer Flamme weg. Die abziehenden Gase passierten zwei Volhard-Vorlagen mit verdünnter Salzsäure und etwas Brom. Wenn der Schiffcheninhalt rein weiß geworden war, wurde der Sauerstoff durch Luft verdrängt, und dann kurze Zeit trockenes (Kalkturm, Glycerin-Blasenzähler, Kaliumhydroxyd-rohr) Ammoniak durchgeleitet, das die an das Tantaloxyd adsorbierte Schwefelsäure übertrieb. Dann wurde wieder Luft und schließlich zum Weißbrennen des Tantaloxys noch einmal Sauerstoff durchgeleitet. Ein Mischen von Ammoniakgas und reinem Sauerstoff mußte vermieden werden, damit nicht Explosionen eintraten. Eine Neuwägung des Schiffchens gab die für die Tantalbestimmung nötigen Daten. Die Schwefelsäure-Bestimmung wurde in üblicher Weise durch Fällen der Vorlageflüssigkeit mit Bariumchlorid durchgeführt. Als Atomgewicht für Tantal wurde 183 verwandt.

---

<sup>1)</sup> Heinrich Biltz und Wilhelm Biltz, Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie. Leipzig 1907, S. 1, Abbildung 2.

<sup>2)</sup> Ebenda Seite 2, Abbildung 3.

<sup>3)</sup> Von Fr. Hegershoff, Leipzig.

## 1. Versuche bei etwa 650°.

Nach den Angaben von Berzelius<sup>1)</sup> und Rose<sup>2)</sup> erfolgt die Umsetzung zwischen Tantaloxyd und Schwefelkohlenstoff bei Weißglut oder einer der Weißglut sich nähernden Temperatur, während bei niedrigerer Temperatur Präparate entstehen, die oft viel Oxyd enthalten. Zur Prüfung dieser Angabe stellten wir Versuche bei erheblich niedrigeren Temperaturen an.

Als niedrigste Temperatur wählten wir die Temperatur unseres Reihenbrenners 650° und ließen den Versuch 5 Stunden im Gange. Das Präparat sah dunkelgrau aus. Die Analyse ergab:

0.9242 g Sbst.: 0.8572 g Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1.2644 g BaSO<sub>4</sub>.  
 TaS<sub>2</sub>. Ber. Ta 74.1, S 25.9.  
 Gef. » 76.1, » 18.8.

Schwefelkohlenstoff und Tantaloxyd wirken also schon bei 650° auf einander ein. Daraus, daß das erhaltene Präparat rund ein Viertel Tantaloxyd enthält, schließen wir nicht auf unvollständigen Verlauf der Reaktion, sondern darauf, daß die inneren Partien des Tantaloxys durch Bedeckung mit Sulfid der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff entzogen sind. Wir zweifeln nicht daran, daß durch Zerreiben und Wiederholung schließlich reine Präparate erhalten werden können. Bequemer kann das Gleiche allerdings durch Erhöhung der Umsetzungstemperatur erzielt werden. Jedenfalls bildet sich Tantal-sulfid schon bei Rotglut.

## 2. Versuche bei etwa 730°.

Es wurden unter Verwendung eines gewöhnlichen Verbrennungsofens drei Versuche ausgeführt; dabei wurde je etwa 6 Stunden sulfuriert. Die Versuche ergaben übereinstimmend, daß Tantaloxyd zu etwa 95% in Sulfid übergeht.

a) 0.9394 g Sbst.: 0.8610 g Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. — 0.8506 g Sbst.: 0.7782 g Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1.5391 g BaSO<sub>4</sub>. — b) 0.9964 g Sbst.: 0.9110 g Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. — 0.9506 g Sbst.: 0.8690 g Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. — c) 0.9055 g Sbst.: 0.8322 g Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1.6310 g BaSO<sub>4</sub>.  
 TaS<sub>2</sub>. Ber. Ta 74.1, S 25.9.  
 Gef. » a) 75.2, 75.1, b) 75.0, 75.0, c) 75.4, » a) 24.8, c) 24.7.

## 3. Darstellung von Tantalsulfid bei etwa 960°.

Mit dem oben erwähnten Gebläseofen aus Asbestpappe und einem Heizrohre aus Porzellan von 40 cm Länge und 1 1/2 cm Durchmesser gelang es, reines Tantalsulfid zu erhalten. Es ist das einfachste Verfahren zur Darstellung des Stoffes in einem Laboratorium, in dem elektrische Öfen nicht zur Verfügung stehen. Wir erhielten ein mattschwarzes Pulver, das beim Reiben im Achatmörser etwas Metallglanz annahm.

1.0518 g Sbst.: 0.9504 g Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2.0076 g BaSO<sub>4</sub>.  
 TaS<sub>2</sub>. Ber. Ta 74.1, S 25.9.  
 Gef. » 74.0, » 26.2.

<sup>1)</sup> J. J. Berzelius, Pogg. Ann. **4**, 15 [1825].

<sup>2)</sup> H. Rose, Pogg. Ann. **99**, 578 [1856].

4. Versuch mit Tantal sulfid im Schwefelwasserstoffstrome bei etwa 1020°.

Einige Gramm des bei 960° bereiteten Tantal sulfids wurden fein zerrieben und im Kohleofen im Porzellanrohre nach Entfernung aller Luftspuren fünf Stunden im Schwefelwasserstoffstrome (ohne Schwelkohlenstoff) auf etwa 1020° erhitzt. Es verändert sich, wie die folgenden Analysen zeigen, dabei nicht.

1.1548 g Sbst.: 1.0488 g Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2.1690 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1856 g Sbst. gaben durch Abrösten im Tiegel und Abrauchen mit Ammoniumcarbonat 0.1680 g Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

TaS<sub>2</sub>. Ber. Ta 74.1, S 25.9.  
Gef. » 74.5, 74.1, » 25.8.

5. Versuch mit Tantal sulfid im Schwefelwasserstoffstrome bei etwa 1100°.

Vier Gramm bei 960° bereiteten Tantal sulfids wurden fein zerrieben und in einem elektrischen Ofen im Schwefelwasserstoffstrome etwa 4 Stunden auf 1100° erhitzt. Bei diesem Versuche war es nicht gelungen, allen Luftsauerstoff auszuschließen, so daß ein kleiner Teil des Präparates weiß brannte; er konnte mechanisch entfernt werden. Die übrige Hauptmenge erwies sich als unverändert.

0.6276 g Sbst.: 0.5690 g Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

TaS<sub>2</sub>. Ber. Ta 74.1. Gef. Ta 74.4.

6. Darstellung von Tantal sulfid bei etwa 1200°.

Als Material wurde ein im Verbrennungsofen vorsulfuriertes Präparat genommen, das in einer Achatreibschale fein verrieben war. Die Analyse des erhaltenen Präparats gab:

0.9055 g Sbst.: 0.8322 g Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1.6310 g BaSO<sub>4</sub>.

TaS<sub>2</sub>. Ber. Ta 74.1, S 25.9.  
Gef. » 75.4, » 24.7.

Das Material war also nicht völlig in Sulfid übergegangen. Auch durch sechsständiges Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome auf 1200° veränderte sich die Zusammensetzung nicht:

0.8330 g Sbst.: 0.7630 g Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1.5115 g BaSO<sub>4</sub>.

TaS<sub>2</sub>. Ber. Ta 74.1, S 25.9.  
Gef. » 75.2, » 24.9.

Dagegen hatte sich das Äußere des Präparats bei 1200° wesentlich verändert. Die Farbe war heller geworden, etwa dunkeltombak bis dunkelmessinggelb; auch war deutlich metallischer Glanz vorhanden. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß Krystalle vorlagen. Ein mit dem Zeichenprisma aufgenommenes Bild dieses Präparats gibt Fig. 1 (S. 1643) wieder.

Bei einem weiteren Versuche wurde Tantal oxyd direkt mit Schwefelkohlenstoff bei 1200° sulfuriert.

0.6624 g Sbst.: 0.6015 g  $Ta_2O_5$ . — 0.4724 g Sbst.: 0.4292 g  $Ta_2O_5$ .

$Ta_2S_5$ . Ber. Ta 74.1. Gef. Ta 74.5, 74.6.

### 7. Darstellung von Tantal-sulfid bei etwa 1300°.

Das aus 6 g Tantaloxyd bei 960° gewonnene Tantal-sulfid wurde fein zerrieben und im elektrischen Ofen während drei Stunden annähernd auf 1300° erhitzt, während ein Strom schwefelkohlenstoffhaltigen Schwefelwasserstoffs das Rohr passierte. Es wurden dunkelmessinggelbe bis tombakfarbene, kleine, glitzernde Kryställchen erhalten, die zum Teil an der Porzellanwandung festsaßen, größtenteils sich aber leicht lösen ließen (Fig. 2). Dieser Übergang des amorphen Präparates in eine Krystallmasse legt den Gedanken nahe, daß Tantal-sulfid oberhalb 1200° einen merklichen Dampfdruck besitzt und deshalb sublimationsfähig ist.

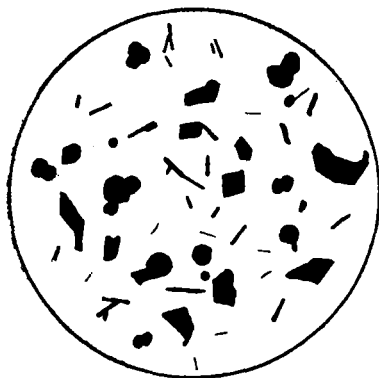


Fig. 1.

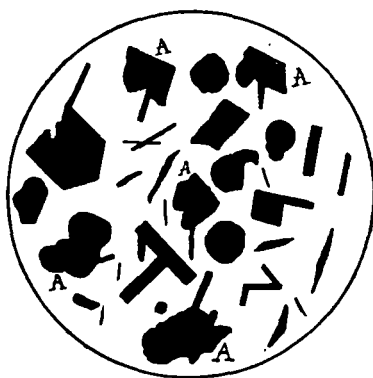


Fig. 2.

Wie Herr R. Kolb im mineralogischen Institute der hiesigen Universität feststellte, sind die bei 1200° und 1300° erhaltenen Krystalle identisch. Beobachtet wurden Sechsecke mit Winkeln von annähernd 120°, auch Vierecke, gelegentlich Balken, oft strichartig und zuweilen runde Blättchen. Die Farbe erschien bei reflektiertem Lichte unter dem Mikroskope metallisch grau mit goldigem Glanze. Die Krystalle waren undurchsichtig. Die bei 1200° entstandenen Krystalle hatten etwa 0.0014—0.0019 mm Dm., die bei 1300° erhaltenen etwa 0.021—0.028 mm Dm. Nach allem liegen deutliche Krystalle vor, deren System aber nicht sicher anzugeben ist. Durch den Buchstaben A sind in Fig. 2 Krystallaggregate bezeichnet.

Die Analysen, für deren Ausführung wir Hrn. Dr. Bögemann zu Dank verpflichtet sind, ergaben:

0.6105 Sbst.: 0.5517 g  $Ta_2O_5$ , 1.2027 g  $BaSO_4$ . — 0.7186 Sbst.: 0.6495 g  $Ta_2O_5$ , 1.3169 g  $BaSO_4$ . — 0.5163 Sbst.: 0.4665 g  $Ta_2O_5$ , 0.9978  $BaSO_4$ .

$Ta_2S_5$ . Ber. Ta 74.1, S 25.9.

Gef. » 74.2, 74.2, 74.1, » 27.0, 25.2, 26.5.



Mit diesem Präparate wurden einige Versuche<sup>1)</sup> ausgeführt, den Dampfdruck bzw. die Zersetzungsspannung des Tantal-sulfids zu messen. Sie scheiterten an der Eigenschaft des Tantal-sulfids, Spuren Feuchtigkeit leicht aufzunehmen und äußerst fest zu halten. Bei hoher Temperatur setzt sich dieses Wasser mit Tantal-sulfid zu Schwefelwasserstoff und Tantaloxiden um.

#### Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf glühendes Tantaloxyd.

Schon Gahn, Berzelius und Eggerts<sup>2)</sup> haben in einer ausführlichen Arbeit über Tantal festgestellt, daß Schwefelwasserstoff auf glühendes Tantaloxyd nicht wesentlich einwirkt. Dasselbe fand Rose<sup>3)</sup>, als er den Versuch unter Verwendung einer dicken Glasröhre bei starker Rotglut eines Kohleofens wiederholte; er erhielt ein graues Pulver, das beim Erhitzen eine kleine Schwefelflamme und geringe Gewichtsabnahme zeigte. Auch wir konnten diese Erfahrungen bei Verwendung eines Verbrennungsofens, der 720° gab, — also etwa bei der gleichen Temperatur, als sie Rose anwandte — bestätigen: Tantaloxyd wurde oberflächlich grau, indem sich Spuren Sulfid, die deutlich nachgewiesen wurden, bildeten, veränderte sich aber sonst nicht. Wie die unter Nr. 6 wiedergegebenen Versuche bei 1200° zeigen, wirkt auch bei 1200° Schwefelwasserstoff nur unbedeutend auf Tantaloxyd ein.

Bei der Berechnung der Analysen und der der Formel entsprechenden Werte wurde, wie erwähnt, das Marignacsche Atomgewicht des Tantals 183 benutzt, wie es zurzeit in der Tabelle der Atomgewichte der Atomgewichtskommission aufgenommen ist. Wenngleich die im Laufe dieser Arbeit gemachten Analysen keinen Anspruch auf besonders große Genauigkeit machen und nach den Eigenschaften des Tantal-sulfids machen können, sei doch erwähnt, daß in den besten Analysen die Abweichung der Summe von 100% geringer wird, wenn das von Hinrichsen und Sahlbom<sup>4)</sup> vorgeschlagene Atomgewicht 181 verwandt wird.

Die vorstehende Untersuchung zeigt, daß Tantaloxyd von Schwefelwasserstoff nur wenig angegriffen wird; mit Schwefelkohlenstoff setzt es sich schon bei 650° weitgehend um. Oberhalb 700° erhält man

<sup>1)</sup> G. Preuner und W. Schupp, Ztschr. f. physik. Chem. **68**, 129 [1910].

<sup>2)</sup> J. G. Gahn, J. J. Berzelius und H. P. Eggerts, Schweiggers Journ. f. Chem. und Physik **16**, 442 [1816].

<sup>3)</sup> H. Rose, Pogg. Ann. **99**, 591 [1856].

<sup>4)</sup> F. W. Hinrichsen und N. Sahlbom, diese Berichte **39**, 2600 [1906].

leidlich reine Präparate und oberhalb 900° unschwer reines Tantal-sulfid. Dies hat die Formel  $TaS_2$ . Es ist bis 1300° und wohl höher hinauf beständig und beginnt oberhalb 1200° — wahrscheinlich unter langsamer Sublimation — in Krystalle überzugehen.

Nachdem durch die mitgeteilten Versuche die Formel des Tantal-sulfids  $TaS_2$  einwandfrei festgestellt ist, wächst die Wahrscheinlichkeit, daß das Niobsulfid<sup>1)</sup> die Formel  $NbS_2$  besitzt; dies zu prüfen, ist für später in Aussicht genommen.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

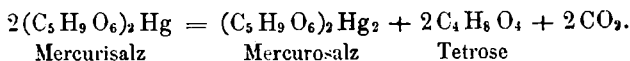
## 254. K. H. Böddener und B. Tollens: Untersuchungen über die Arabonsäure<sup>2)</sup>.

(Eingegangen am 21. Mai 1910.)

Um vielleicht eine Tetrose in völliger Reinheit krystallisiert und in besserer Ausbeute, als es nach den Methoden von Wohl<sup>3)</sup> und von Ruff<sup>4)</sup> möglich ist, zu erhalten<sup>5)</sup>, haben wir das Verfahren, welches Guerbet zur Überführung von Gluconsäure in *d*-Arabinose gegeben hat, auf *l*-Arabonsäure angewandt.

Guerbet<sup>6)</sup> erhitzt Gluconsäure mit Quecksilberoxyd und erhält durch Kochen des so entstandenen Mercurisalzes der Gluconsäure das Mercurosalz dieser Säure und bis 20% der Gluconsäure an *d*-Arabinose<sup>7)</sup>.

Analogerweise muß aus *l*-Arabonsäure die *l*-Erythrose entstehen:



<sup>1)</sup> Vergl. H. Biltz und L. Gonder, diese Berichte **40**, 4971 [1907].

<sup>2)</sup> Aus der Dissertation von K. H. Böddener, Göttingen 1910, mitgeteilt von B. Tollens; ein ausführlicherer Auszug erscheint in der Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **26**, 730, 743 [1893].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **32**, 3674 [1899]; **34**, 1365, 1370 [1901].

<sup>5)</sup> S. Ellett und Tollens, diese Berichte **38**, 499 [1905].

<sup>6)</sup> Bull. soc. chim. [4] **3**, 431 [1908].

<sup>7)</sup> Guerbet spricht von Arabinose gauche.