

#### IV. Ueber das Schwefeltantal; von H. Rose.

Schon vor langer Zeit, vor 36 Jahren, habe ich das Schwefelmetall dargestellt, und zwar indem ich Dämpfe vom Schwefelkohlenstoff bei hoher Temperatur über Tantalsäure leitete<sup>1)</sup>. Später hat Berzelius das auf diese Weise bereitete Schwefeltantal benutzt, um mittelst desselben den Sauerstoffgehalt der Tantalsäure, und das Atomgewicht des Tantals zu bestimmen. Er glühte eine gewogene Menge des Schwefeltantals beim Zutritt der Luft, und schloß aus der Menge der erhaltenen Tantalsäure auf den Sauerstoffgehalt derselben.

Ich hatte früher auf dieselbe Weise den Sauerstoffgehalt der Titansäure durchs Verbrennen des Schwefeltitans zu bestimmen gesucht, das ebenfalls mittelst des Schwefelkohlenstoffs aus Titansäure erzeugt worden. Ich überzeugte mich aber später, daß das durch diese Versuche erhaltene Resultat nicht ein richtiges seyn konnte, und schrieb dies dem Umstand zu, daß das angewandte Schwefeltitan noch unzersetzte Titansäure enthalten hatte<sup>2)</sup>.

Dies ist indessen nicht der alleinige Grund. Auch wenn das Schwefeltitan von unvollkommner Reinheit ist, so eignet es sich eben so wenig wie das auf ähnliche Weise dargestellte Schwefeltantal dazu, um durch seine Oxydation mittelst Verbrennung sichere Schlüsse auf den Sauerstoffgehalt der metallischen Säuren zu ziehen. Ich bin jetzt überzeugt, daß das Schwefeltitan, welches ich früher anwandte, um daraus das Atomgewicht des Titans zu bestimmen, rein war, oder nur Spuren von Titansäure enthielt, und nur ein später dargestelltes zeigte einen geringen Gehalt von Titansäure als ich es mittelst trocknen Chlorgases zersetzte, was aber nur davon herrührte, daß das Schwefeltitan sich schon bei gewöhnlicher Temperatur

1) Gilbert's Annalen der Physik Bd. 73, S. 139.

2) Pogg. Ann. Bd. 15, S. 145.

durch Chlorgas zersetzte, ehe aus dem Apparate alle atmosphärische Luft ausgetrieben worden war.

Der eigentliche Grund, weshalb diese Schwefelverbindungen sich nicht zu dem Zwecke eignen, wozu Berzelius und ich sie angewandt hatten, ist der, daß sie nicht den metallischen Säuren, die durch ihre Oxydation erzeugt werden, analog zusammengesetzt sind. Ich hatte wohl früher einige Versuche angestellt, um zu beweisen, daß beim Titan das dargestellte Schwefeltitan in der Zusammensetzung der Titansäure entspräche; sie zeigten aber nur, daß es nicht einen Ueberschuß von Schwefel enthalte. Ich digerirte nämlich das Schwefeltitan mit einer Lösung von Kalihydrat; es bildete sich titansaures Kali und eine Lösung von Schwefelkalium, die durch Zersetzung mittelst Chlorwasserstoffsäure nur Schwefelwasserstoffgas entwickelte und keinen Schwefel absetzte. Berzelius hat aber beim Schwefeltantal sich nicht durch Versuche überzeugt, ob das Schwefeltantal der Tantsäure entspräche. Er nahm eine solche proportionale Zusammensetzung in beiden an, weil er meinte, daß aller Schwefel, welcher bei der Darstellung des Schwefeltantals aus Tantsäure mittelst Schwefelkohlenstoffs durch Oxydation der Kohle auf Kosten der Tantsäure frei wird, vom Tantal gebunden wird. Wenn man aber die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs über Tantsäure leitet, so entweicht oft der freigewordene Schwefel mit dem überschüssigen Schwefelkohlenstoff ohne sich deutlich abzusetzen, während dieß oft der Fall ist, wenn die Dämpfe desselben langsamer über die metallische Säure geleitet werden.

Im Allgemeinen ist der Schwefel, oder vielmehr ein Theil desselben, mit geringerer Verwandtschaft an Metalle gebunden, als der Sauerstoff. Viele Metalloxyde, welche durch stark erhöhte Temperatur nicht einen Theil ihres Sauerstoffs verlieren, geben oft in den proportionalen Schwefelungsstufen durchs Erhitzen beim völligen Ausschuß der Luft einen Theil des Schwefels ab. Es gehören besonders hierzu diejenigen Schwefelverbindungen, deren entspre-

chende Oxyde schwache Basen oder metallische Säuren bilden. Die bekanntesten davon sind folgende:

1. Das *Schwefelkupfer*,  $\text{CuS}$ ; es entspricht dem Kupferoxyde, kann aber nur auf nassem Wege dargestellt werden, weil es sich durchs Erhitzen beim Ausschluss der Luft in das dem Kupferoxyd analoge Schwefelkupfer  $\text{Cu}^2\text{S}$  verwandelt.

2. Das dem Eisenoxyd analoge *Schwefeleisen*  $\text{FeS}^3$  welches man nach Berzelius auf nassem Wege erhält, wenn eine neutrale Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd in Schwefelammonium tropfenweise gegossen wird, und das man auch auf trockenem Wege darstellen kann, wenn man über Eisenoxyd einen Strom von Schwefelwasserstoffgas bei  $100^\circ$  so lange leitet, als sich noch Wasser erzeugt. Es verliert beim Ausschluss der Luft durch eine erhöhte Temperatur, bei welcher das Eisenoxyd nicht verändert wird, einen Theil des Schwefels.

3. Das höchste *Schwefelantimon*  $\text{SbS}^5$  verliert leicht beim Ausschluss der Luft durch gelindes Erhitzen vor dem Glühen 2 Atome Schwefel und verwandelt sich in gewöhnliches Schwefelantimon  $\text{SbS}^3$ . — Die jenem Schwefelmetail entsprechende Antimonsäure verliert, aber erst beim Glühen, wesentlich nur 1 Atom Sauerstoff, indem sie sich in antimonensaures Antimonoxyd verwandelt.

4. Das der Vanadinsäure analoge *Schwefelvanadin*  $\text{VS}^3$  geht durch erhöhte Temperatur in die niedrigere Schwefelungsstufe  $\text{VS}^2$  über, während die Vanadinsäure,  $\text{V}$ , bis zur Weisgluth erhitzt werden kann, ohne Sauerstoff zu verlieren.

5. Das *Schwefelmolybdän*  $\text{MoS}^3$ , welches man durch Molybdänsäure mittelst Schwefelwasserstoffs erhält, bildet durchs Erhitzen die Schwefelungsstufe  $\text{MoS}^2$ , indem es Schwefel abgibt, während die Molybdänsäure durchs Glühen sublimirt werden kann, ohne Sauerstoff zu verlieren.

6. Eben so verhält sich das *Schwefelwolfram*  $\text{WS}^3$ ,  
Poggendorff's Annal. Bd. XCIX.

das sich durch Glühen beim Ausschluss der Luft unter Entwicklung von Schwefel in die Schwefelungsstufe  $WS^2$  verwandelt, während die Wolframsäure ohne Zersetzung einer starken Glühhitze ausgesetzt werden kann.

7. Das dem Zinnoxyde entsprechende gelbe *Schwefelzinn*  $SnS^2$  verliert beim Erhitzen Schwefel und geht, je nachdem dasselbe schwächer oder stärker angewandt wird, in niedrigere Schwefelungsstufen, in  $Sn^2S^3$  und endlich in  $SnS$  über.

Gerade die Schwefelmetalle also, deren entsprechende Oxyde metallische Säuren bilden, welche mit der Titansäure und der Tantalsäure Aehnlichkeit haben, können beim Glühen nicht bestehen, ohne nicht Schwefel zu verlieren, und sich in niedrigere Schwefelungsstufen zu verwandeln. Es wäre daher auffallend, wenn dies beim Schwefeltitan und dem Schwefeltantal stattfinden sollte. Mannigfaltige Untersuchungen haben mir jetzt auch gezeigt, dass die Schwefelverbindungen des Tantals, welche beim Glühen erzeugt werden, nicht der Tantalsäure entsprechend zusammengesetzt sind.

Das Schwefeltantal wurde zu diesen Versuchen nach zwei Methoden bereitet. Entweder wie in ganz früherer Zeit, und wie es auch Berzelius gethan, durch Behandlung der Tantalsäure mit Schwefelkohlenstoff oder durch Zersetzung des Tantalchlorids vermittelt Schwefelwasserstoffs.

1) *Schwefeltantal durch Behandlung der Tantalsäure mit Schwefelkohlenstoff erhalten.*

Die Verwandlung der Tantalsäure in Schwefeltantal durch die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs geschieht möglichst vollständig nur bei einer Temperatur, welche der Weissgluth sich nähert. Wendet man mindere Hitzgrade an, so enthält das Schwefelmetall Tantalsäure und zwar oft in nicht unbeträchtlicher Menge. Die Operation kann daher nur in einer Porcellanröhre gelingen, die in einem gut ziehenden Windofen einem starken Kohlenfeuer ausgesetzt wird. Während des Erkaltens wurde sorgfältig fort-

gefahren, die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs darüber zu leiten.

Das so erhaltene Schwefeltantal ist zwar grauschwarz, wie ich es auch früher angegeben habe; reibt man es aber in einem kleinen Mörser von durchscheinendem Agat, so wird es stark metallisch glänzend und von sehr deutlich messinggelber Farbe.

1,124 Grm. dieses Schwefelmetalls wurden der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt. Während, wie wir weiter unten sehen werden, es charakteristisch für Schwefeltantal ist, wenn es nicht einer so hohen Temperatur wie dieses ausgesetzt gewesen ist, schon bei der gewöhnlichen Temperatur von diesem Gase zersetzt zu werden, fand hingegen innerhalb 24 Stunden bei diesem keine Einwirkung statt. Erst als nach dieser Zeit der Apparat, aus welchem sich das Chlorgas entwickelte, erwärmt wurde, und daher dasselbe bei einer etwas höheren Temperatur mit dem Schwefelmetall in Berührung kam, erfolgte eine wiewohl sehr geringe Zersetzung; das Schwefelmetall erwärmte sich ein wenig und überzog sich mit einer dünnen gelben Schicht; dann aber erkaltete es wieder vollständig, und es hörte jede fernere Einwirkung auf. Als nun die Kugel mit dem Schwefelmetall etwas erhitzt wurde, fing an Chlorschwefel und Chlortantal überzudestilliren, aber nur durch fortgesetzte Erwärmung war es möglich, die vollständige Zersetzung zu bewirken. Als sich kein gelbes Sublimat mehr zeigte, blieb in der Kugel eine kleine Menge eines schwarzen wolligen Rückstandes, der auch beim stärkeren Erhitzen der Einwirkung des Chlorgases widerstand. Das Gewicht desselben betrug 0,046 Grm. Beim Glühen dieses Körpers fand keine lebhafte Verbrennung statt, er blieb grau, und wog darauf 0,036 Grm. Durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali und durch Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser wurde eine Tantalsäure erhalten, die nicht rein weiß war, und nach der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure 0,031 Grm. wog. In der Chlorwasserstoffsäure war eine Spur von

Eisenoxyd. Es besteht der schwarze Rückstand, wie dieß sich auch noch aus den weiter angeführten Versuchen ergibt, wesentlich aus Schwefeltantal, das nur mit etwas Kohle gemengt ist und das durch diese Einmischung, so wie wahrscheinlich auch durch seine größere Dichtigkeit, der Einwirkung des Chlorgases widersteht. — Auch Berzelius erhielt bei der Behandlung des Schwefeltantals mit Chlorgas eine geringe Menge eines ähnlichen Rückstandes.

Die Destillationsproducte wurden in Wasser geleitet, und so viel Chlorgas nach und nach entwickelt, daß aller durch Zersetzung des Chlorschwefels ausgeschiedener Schwefel vollständig aufgelöst wurde. Die Flüssigkeit wurde mit Ammoniak übersättigt, erhitzt, die ausgeschiedene Tantalsäure filtrirt und so lange ausgewaschen bis das Waschwasser keine Reaction auf Schwefelsäure mehr zeigte. Aus der sauer gemachten Flüssigkeit wurde die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt. Es wurden 0,961 Grm. Tantalsäure und 2,257 Grm. schwefelsaure Baryterde erhalten. Dieß entspricht 0,7797 Grm. Tantal und 0,311 Grm. Schwefel, oder 71,49 Proc. Tantal und 28,51 Proc. Schwefel. — Von der angewandten Menge des Schwefeltantals, 1,124 Grm., ist es zweckmäßiger nicht 0,046 Grm. des schwarzen Rückstandes, sondern nur 0,036 Grm. abzuziehen, weil derselbe vor dem Erhitzen Feuchtigkeit anzog, und nicht mit Genauigkeit gewogen werden konnte. Es giebt dieß 1,088 Grm.; was nicht sehr abweicht von 1,0907 Grm. oder der Menge, die sich aus den erhaltenen Quantitäten von Tantal und von Schwefel ergibt.

Das untersuchte Schwefeltantal stimmt hinsichtlich seiner Zusammensetzung mit keiner Verbindung des Tantals mit dem Schwefel überein, die nach einem bestimmten einfachen Verhältnisse zusammengesetzt ist. Die verschiedenen Schwefelungsstufen des Tantals haben der Berechnung nach folgende Zusammensetzung im Hundert:

	Ta + 2S	2Ta + 3S	Ta + S
Tantal	68,26	74,14	81,14
Schwefel	31,74	25,86	18,86
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Bei der erhöhten Temperatur, die bei der Bereitung des Schwefeltantals angewandt werden mußte, hatte sich wahrscheinlich  $2\text{Ta} + 3\text{S}$  gebildet, das beim langsamen Erkalten in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoffdampf sich mit noch etwas mehr Schwefel verband, aber doch nicht die Verbindung bilden konnte, welche der Tantal-säure entsprechend zusammengesetzt ist.

Dasselbe Schwefeltantal wurde beim Zutritt der Luft geröstet, und in Tantalsäure verwandelt, die in einer Atmosphäre von kohlen-saurem Ammoniak geglüht wurde, um sie von aller Schwefelsäure zu befreien. 1,163 Grm. des Schwefeltantals gaben auf diese Weise 1,041 Grm. Tantal-säure, oder 100 Theile des Schwefelmetalls gaben 89,51 Theile von Tantalsäure. Diefs ist gerade dieselbe Menge, die auch Berzelius durch Rösten des Schwefeltantals erhalten hat; er hat also ein Schwefelmetall von gleicher Zusammensetzung untersucht.

Wurde die erhaltene Tantalsäure mit zweifach-schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so wurde dasselbe Gewicht an Tantalsäure erhalten.

89,51 Th. Tantalsäure enthalten 72,6 Tantal. Es ist diels also fast dieselbe Menge, wie sich aus der Zersetzung des Schwefeltantals mittelst Chlorgas ergeben hat. Es folgt auch hieraus, dafs der schwarze Rückstand, der bei der Behandlung mit Chlorgas zurückbleibt, wesentlich auch aus Schwefeltantal bestand.

Es ist zu bedauern, dafs als Berzelius das Schwefeltantal durch Chlorgas zersetzte, er nicht wenigstens die Menge der Schwefelsäure und des Schwefels bestimmt hat, die er bei dieser Zersetzung erhielt, was mit keinen Schwierigkeiten verknüpft gewesen wäre. Er würde sich dann leicht überzeugt haben, dafs die Menge der durch Rösten erhaltenen Tantalsäure nicht ein richtiges Aequivalent des angewandten Schwefeltantals gewesen wäre.

Das Schwefeltantal von dieser Bereitung wurde einer höheren Temperatur, aber nicht einer so hohen, als zu

seiner Bereitung erforderlich war, in einem Strome von trockenem Wasserstoffgas ausgesetzt. Es zeigte sich aufser Schwefelwasserstoffgas auch ein geringer Absatz von Schwefel. Der Versuch wurde so lange fortgesetzt, bis das darüber geleitete Gas in einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd keine Bräunung mehr hervorbrachte. 1,562 Grm. des Schwefelmetalls wogen nach dem Versuch 1,554 Grm., und hatten daher einen Verlust von nur 0,51 Proc. an Schwefel erlitten. Das Schwefeltantal hatte durchs Glühen in einem Wasserstoffgasstrome nicht die Eigenschaft verloren, durchs Reiben in einem Agatmörser eine messinggelbe Farbe zu zeigen. — Enthielt das angewandte Schwefeltantal auf 72,6 Proc. Tantal 27,4 Proc. Schwefel, so bestand das im Wasserstoffgasstrome geglühte im Hundert aus 72,97 Proc. Tantal und 27,03 Schwefel.

Auch dieses im Wasserstoffgasstrome geglühte Schwefeltantal wurde der Einwirkung des Chlorgases unterworfen. 1,541 Grm. hinterliessen einen Rückstand von 0,079 Grm. von schwarzer Farbe. Die Destillationsproducte lieferten bei der Zersetzung durch Wasser 1,313 Grm. Tantalsäure, 2,950 Grm. schwefelsaurer Baryterde und 0,001 Grm. Schwefel, was 1,065 Grm. Tantal und 0,407 Grm. Schwefel entspricht. Das giebt das Verhältniß im Hundert von 72,4 Tantal und 27,6 Schwefel.

Dafs der geringe schwarze Rückstand, welcher bei der Behandlung des Schwefeltantals mit Chlorgas zurückbleibt, und der Einwirkung desselben hartnäckig widersteht, aus Schwefeltantal von gröfserer Verdichtung, vielleicht mit ein wenig Kohle gemengt, besteht, ergiebt sich aus einer ferneren Untersuchung. 0,076 Grm. desselben (welche indessen nicht mit grofser Genauigkeit gewogen werden konnten) wurden mit vielem kohlensaurem Natron gemengt, und das Gemenge vorsichtig nach und nach in schmelzendes chloresaureres Kali getragen. Die Oxydation geschah mit Feuererscheinung, nach welcher das Ganze noch bei einer stärkeren Hitze geschmolzen und darauf mit Wasser behandelt wurde. Es schied sich ein unlöslicher Rückstand von



grauer Farbe aus. Die Flüssigkeit wurde durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, und darauf mit Ammoniak neutralisirt. Das Ungelöste war nach dem Glühen noch von dunkelgrauer Farbe und wog 0,056 Grm. Die davon filtrirte Flüssigkeit, sauer gemacht, gab mit Chlorbaryum 0,035 Grm. schwefelsaurer Baryterde. Wären jene 0,056 Grm. reine Tantalsäure, so würde der Rückstand aus 0,045 Tantal und nur 0,005 Schwefel bestanden haben. Der große Verlust ist beonders dadurch entstanden, daß der Körper, der ganz von Chlor durchdrungen war, sich nicht mit Genauigkeit wägen liefs. Aber die erhaltene Tantal-säure war von dunkelgrauer Farbe, und bestand wohl noch zum großen Theile aus unzersetztem Schwefeltantal, das durch langes und anhaltendes Erhitzen und Glühen eine große Dichtigkeit erhalten hatte.

Es war nun noch zu untersuchen, ob, wenn Tantal-säure mittelst Schwefelkohlenstoffs in Schwefeltantal verwandelt worden ist, letzteres durchs Glühen beim Zutritt der Luft dieselbe Menge von Tantal-säure giebt, die zu seiner Darstellung angewandt worden. 2,448 Grm. Tantal-säure auf einem Porcellanschiff in einer Porcellanröhre der Weifsgluht ausgesetzt, während Schwefelkohlenstoffdampf mittelst eines Stromes von Wasserstoffgas darüber geleitet wurde, gaben 2,668 Grm. Schwefeltantal, oder 100 Theile Tantal-säure 109,00 Th. der Schwefelverbindung. 0,613 Grm. derselben, die also 0,562 Grm. Tantal-säure entsprechen, gaben durchs Rösten 0,561 Grm. Tantal-säure. Beim Rösten des Schwefeltantals erhält man also genau dieselbe Menge von Tantal-säure wieder, die zur Bereitung angewandt worden. Es war diefs zwar vorausszusehen; wir werden indessen später sehen, daß das Resultat dieses Versuchs von einer gewissen Wichtigkeit ist.

Daß das Schwefeltantal, je nachdem es bei stärkerer oder bei schwächerer Hitze erhalten worden ist, von verschiedenen Graden der Dichtigkeit erhalten werden kann, ergiebt sich aus einer Reihe von Versuchen.

Es wurde Tantal-säure in einer Kugelföhre von Glas

geglüht, während die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs darüber geleitet wurden. Bei diesen Versuchen werden andere Resultate erhalten, je nachdem die Tantalsäure aus Tantalchlorid durch Zersetzung mittelst Wassers erhalten worden war, oder durchs Schmelzen mit zweifachschwefelsaurem Kali, in welchem Falle sie eine weit größere Dichtigkeit besitzt. Die Versuche wurden immer so lange fortgesetzt, bis nach oftmals erneutem Glühen in der Atmosphäre von Schwefelkohlenstoffdampf keine Gewichtszunahme mehr stattfand, und das Gewicht sich vollkommen gleich blieb.

I. 3,550 Grm. Tantalsäure aus dem Chloride gaben 3,846 Grm. Schwefeltantal, oder 100 Theile der Säure gaben 108,34 Theile des Schwefelmetalls.

II. 1,364 Grm. Tantalsäure aus dem Chloride gaben 1,449 Grm. Schwefeltantal, oder 100 Theile Tantalsäure nur 106,23 Theile Schwefeltantal.

III. 3,061 Grm. Tantalsäure mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen gaben nur 3,170 Grm. Schwefeltantal oder 100 Theile des erstern 103,56 Theile Schwefeltantal.

IV. 4,728 Grm. Tantalsäure ebenfalls mit zweifachschwefelsaurem Kali geschmolzen gaben 4,889 Grm. Schwefeltantal, oder 100 Theile Tantalsäure 103,40 Theile Schwefelmetall.

Schon aus diesen Resultaten geht hervor, daß die verschiedenen Mengen des erhaltenen Schwefeltantals nicht rein seyn konnten, sondern noch Tantalsäure enthalten mußten. Denn wenn sich hierbei aus der Säure nur die Verbindung  $2\text{Ta} + 3\text{S}$  gebildet haben sollte, so hätten 100 Tantalsäure 109,43 Schwefeltantal geben müssen.

Alle diese Arten des Schwefelmetalls, auch die welche aus der mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzenen Tantalsäure dargestellt worden waren, sahen zwar schwarz oder grünlich schwarz aus; beim Reiben indessen in einem kleinen Agatmörser erhielten sie alle eine messinggelbe

Farbe. In dieser Hinsicht gleichen sie dem in der Weifsgluth dargestellten Schwefelmetall.

Sie unterschieden sich indessen zuerst wesentlich dadurch, dafs sie beim Erhitzen in einer Wasserstoffgas-Atmosphäre bei weitem mehr Schwefel verloren, als die in der Weifsgluth dargestellte Verbindung. 1,388 Grm. Schwefelmetall von dem Versuch IV wogen, nachdem sie so lange in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht worden waren, bis durch eine Lösung von essigsauerm Bleioxyd kein Schwefelwasserstoffgas in dem entweichenden Gase mehr entdeckt werden konnte, und bei mehreren Wägungen kein Gewichtsverlust mehr stattfand, 1,322 Grm. Während der ganzen Operation entwickelte sich nur Schwefelwasserstoffgas und es konnte kein Anflug von Schwefel wahrgenommen werden. Der Gewichtsverlust betrug also 0,056 Grm., und das Schwefeltantal hatte 4,03 Proc. Schwefel verloren.

Beim Reiben im Agatmörser zeigte dieses Schwefeltantal keine messinggelbe, sondern nur eine schwarze Farbe, und unterschied sich dadurch wesentlich von dem in der Weifsgluth erhaltenen, und im Wasserstoffstrome erhitzten Schwefeltantal, dafs es durch diese Behandlung auch nur eine unbedeutende Menge von Schwefel verloren hatte.

Es unterscheidet sich aber ferner das bei nicht so hoher Temperatur erhaltene Schwefeltantal von dem in der Weifsgluth dargestellten, besonders dadurch, dafs es bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch von einem Strome von kaltem Chlorgas angegriffen, und ganz dadurch zersetzt wird. — 1,493 Grm. Schwefeltantal, ebenfalls aus dem Versuche IV wurden der Einwirkung des Chlorgases unterworfen. So wie das Gas das Schwefelmetall berührte, fand eine so heftige Zersetzung statt, dafs die Kugel so heifs wurde, dafs sie nicht mit der Hand berührt werden konnte. Es destillirte Chlorschwefel über, und der ganze Inhalt der Kugel war mit gelbem wolligem Chlorid angefüllt. Als dasselbe im Chlorgasstrome abdestillirt wurde, blieb eine beträchtliche Menge eines weifsen Rückstandes zurück, der

auch beim stärkeren Erhitzen kein Chlorid mehr gab, und wesentlich aus Tantalsäure bestand. Ihr Gewicht war 0,450 Grm. Als sie aber mit Ammoniak-haltigem Wasser behandelt, und ausgewaschen wurde, wog sie nach dem Glühen nur 0,434 Grm.

Die Destillations-Producte wurden durch Wasser zer-  
setzt, und es war so viel Chlorgas durch die Flüssigkeit  
geleitet worden, dafs aller Schwefel vollständig oxydirt  
worden war. Es wurden erhalten 0,930 Grm. Tantalsäure  
und 2,333 Grm. schwefelsaure Baryterde, welche 0,755 Grm.  
Tantal und 0,321 Grm. Schwefel enthalten. Diefs giebt  
ein Verhältnifs im Hundert von 70,17 Tantal und 29,83  
Schwefel.

Es wäre diefs ein sehr schwefelreiches Schwefeltantal.  
Es fragt sich indessen, ob das untersuchte Schwefelmetall  
in der That diese Zusammensetzung hatte.

Wir haben gesehen, dafs bei der Behandlung desselben  
mit Chlorgas eine bedeutende Menge von Tantalsäure zu-  
rückblieb. Der grösste Theil derselben war unstreitig wohl  
schon in dem angewandten Schwefelmetall enthalten, und  
war, bei der nicht zu hohen Temperatur während der Be-  
reitung, der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs entgan-  
gen, der erst in der Weifsgluht die Tantalsäure vollständig  
zersetzt. Ich lasse es unausgemacht, ob diese Tantalsäure  
in dem Schwefelmetall eingemengt war, oder damit eine  
chemische Verbindung, ein Oxysulphuretum, bildete.

Ein Theil dieser Tantalsäure, wenn auch nur ein ge-  
ringer, ist aber dadurch entstanden, dafs das Chlorgas schon  
auf das Schwefeltantal einwirkte, ehe alle atmosphärische  
Luft aus dem Apparate vertrieben war. Dadurch entstand  
etwas Tantalsäure, und das Schwefeltantal enthielt daher  
wohl etwas mehr Tantal und weniger Schwefel, als oben  
angegeben worden ist. Fügt man daher zu der Menge  
des Tantals und des Schwefels oder zu 1,076 Grm. noch  
die Menge der Tantalsäure, die der Einwirkung des Chlors  
widerstanden, so erhält man am Gewicht mehr, als ange-  
wandt wurde.

*2) Schwefeltantal durch Behandlung des Tantalchlorids  
vermittelt Schwefelwasserstoff erhalten.*

Die Darstellung des Schwefeltantals nach dieser Methode geschah auf folgende Weise: Es wurden mit Tantalchlorid mehrere Glasröhren gefüllt, welche an beiden Seiten zu Spitzen ausgezogen worden waren, die nach der Füllung zugeschmolzt wurden. Das Chlorid war mit aller Sorgfalt bereitet worden, so daß es keine Tantsäure enthalten konnte. Diese Glasröhren wurden in eine große Glasröhre von weitem Durchmesser gebracht, nachdem vorher die Spitzen an beiden Seiten abgebrochen worden waren, und nun schnell sorgfältig getrocknetes Schwefelwasserstoffgas hindurch geleitet. Die mit Tantalchlorid gefüllten Röhren waren so in die weite Glasröhre gelegt worden, daß noch ein großer Theil derselben, welche überhaupt 6 Fuß lang war, an einem Ende nichts davon enthielt. Nachdem das Gas bei der gewöhnlichen Temperatur mehrere Stunden durch die Röhre geleitet worden war, wurde das gelbe Chlorid auf der Oberfläche sehr langsam schwarz; darauf wurde die Röhre nach und nach bis zum Glühen gebracht, doch mit der Vorsicht, daß der Theil derselben, in welchem sich kein Chlorid befand, und der von dem Entwicklungsapparat des Schwefelwasserstoffgases am entferntesten war, zuerst erhitzt wurde, und darauf allmählich das Chlorid selbst. Während die Einwirkung des Gases in der gewöhnlichen Temperatur so unbedeutend war, daß ich sie früher, als ich sie nicht hinreichende Zeit hindurch fortdauern ließ, ganz übersah, war sie beim Erhitzen sehr stark, und das gebildete Schwefeltantal wurde, obgleich das Gas nur langsam strömte, so weit fortgeführt, daß ein Theil aus der sehr langen Röhre fortgetrieben wurde. Die Erzeugung des Schwefelmetalls schien nur dann besonders statt zu finden, wenn ein Gemenge von Dämpfen des Tantalchlorids und von Schwefelwasserstoff stark geglüht wurde; bei minder starker Hitze schien sich das Chlorid in der Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas zu verflüchtigen, ohne sich stark zu zersetzen. Deshalb wurde besonders der

leere Theil der Glasröhre bis zum stärksten Glühen gebracht, und der mit Chlorid angefüllte nur gegen das Ende der Operation längere Zeit hindurch eben so stark erhitzt.

Wegen der scheinbaren Verflüchtigung des Schwefeltantals konnte nicht mit Sicherheit beobachtet werden, ob dabei eine Abscheidung von Schwefel erfolgte; es liefs sich nur mit völliger Gewifsheit entscheiden, dafs hierbei nicht die Bildung der geringsten Menge von Wasser stattfand.

Der Versuch wurde immer so lange fortgesetzt, bis nicht die kleinste Entwicklung von Chlorwasserstoffgas bemerkt werden konnte.

Ein Theil des erzeugten Schwefeltantals war in den Glasröhren geblieben, in welchem das Chlorid eingeschlossen war; ein grofser Theil desselben indessen hatte sich in dem leeren Theil der grofsen Glasröhre abgesetzt. Das in den kleineren Glasröhren eingeschlossene Schwefelmetall war von rein schwarzer Farbe, zeigte aber beim Reiben im Agatmörser Metallglanz und eine messinggelbe Farbe. Das in dem leeren Theile der grofsen Glasröhre enthaltene Schwefeltantal war zwar auch schwarz, aber an den Wänden der Glasröhre hatten sich Krusten abgesetzt, die ein krystallinisches Aussehen und messinggelbe Farbe hatten und dem Schwefelkies nicht ganz unähnlich waren.

Wurde das aus dem Tantalchlorid auf diese Weise erhaltene Schwefelmetall in einer Porcellanröhre in einem Windofen einer sehr hohen Temperatur, der Weifsgluht, in einem Strome von trockenem Schwefelwasserstoffgas länger als drei Stunden hindurch ausgesetzt, so hatte es eine minder schwarze Farbe angenommen und war zum Theil mit einem weifsen Körper gemengt. Beim Reiben in einem kleinen Agatmörser zeigte sich zwar auch die messinggelbe Farbe des Schwefeltantals; an manchen Stellen war aber dasselbe so mit dem weifsen Körper gemengt, dafs die Farbe nach dem Reiben aschgrau erschien. Dieser weifse Körper war Schwefelkiesel, der sich durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs bei der sehr hohen Temperatur

auf die Kieselsäure der Porcellanröhre an manchen Stellen gebildet hatte.

Wurde das aus Tantalchlorid mittelst Schwefelwasserstoffs erhaltene Schwefeltantal mit Chlorgas behandelt, so wurde es schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr stark angegriffen, und die Glaskugel, in welcher es lag wurde heißer als bei dem Schwefeltantal, das bei nicht zu hoher Temperatur mittelst Schwefelkohlenstoffs erhalten worden war, wenn dasselbe mit Chlorgas behandelt wurde. Ein Theil vom Tantalchlorid und vom Chlorschwefel destillirte durch die von selbst entstandene Hitze ab, das Uebrigbleibende schützte aber das noch nicht Zersetzte gegen die Einwirkung des Chlorgases, so daß etwas äußere Erhitzung angewandt werden mußte, um die vollständige Zersetzung zu bewirken, und um die Zersetzungsproducte abzudestilliren, welche in Wasser geleitet wurden.

Es blieb in der Kugel eine geringe Menge eines weißen Rückstandes, der auch bei stärkerer Hitze der Einwirkung des Chlorgases widerstand. Es war dieß Tantalsäure, die, da das Schwefelmetall keinen Sauerstoff enthalten konnte, nur dadurch entstanden war, daß das Chlorgas schon mit Heftigkeit auf das Schwefeltantal wirkte, als dasselbe zum Theil noch mit atmosphärischer Luft umgeben war. Aber diese Tantalsäure ist nicht rein; sie enthält noch viel Chlorid, und ist ein Aci-Chlorid, das nicht mit gehöriger Genauigkeit gewogen werden kann.

1,775 Grm. des Schwefeltantals durch Chlorgas zersetzt, gaben 0,296 Grm. von diesem Rückstand; ferner 1,555 Grm. Tantalsäure und 3,030 Grm. schwefelsaure Baryterde. Diese entsprechen 1,262 Grm. Tantal und 0,425 Grm. Schwefel. Rechnet man dazu noch 0,296 Grm. des Rückstandes, so erhält man 1,983 Grm.; was bedeutend mehr als die angewandte Menge ist, woraus sich mit Sicherheit ergibt, daß dieser Rückstand keine reine Tantalsäure seyn konnte. Es ist daher rathsam, nur die Menge des erhaltenen Schwefels als sicher anzunehmen, und das angewandte Schwefelmetall, als bestehend aus 0,425 Grm. Schwefel und 1,350 Tantal

zu betrachten. Im Hundert wäre es dann zusammengesetzt aus 23,94 Schwefel und 76,06 Tantal.

Als von einer anderen Bereitung des Schwefeltantals zwei verschiedene Mengen derselben durch Chlorgas auf dieselbe Weise zersetzt wurden, wurden aus 1,026 Grm. des Schwefelmetalls 0,247 Grm. Schwefel und aus 1,013 Grm. 0,244 Grm. Schwefel erhalten. Hiernach ist das Schwefeltantal in diesen beiden Mengen zusammengesetzt im Hundert aus:

	I.	II.
Tantal	75,93	75,91
Schwefel	24,07	24,09
	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

Es wäre dieß wesentlich das Schwefeltantal  $2\text{Ta} + 3\text{S}$ , nur mit einer etwas geringeren Menge von Schwefel.

Es ist indessen möglich, daß der Rückstand, der der Behandlung des Chlorgases widerstand, auch etwas Schwefelsäure enthielt, was nicht untersucht wurde. Dann wäre der Schwefelgehalt etwas zu gering angegeben.

Schwefeltantal, das zu anderen Zeiten, aber auf dieselbe Weise bereitet worden, gab bei der Untersuchung etwas andere Resultate.

0,684 Grm. gaben durchs Glühen beim Zutritt der Luft 0,596 Grm. Tantalsäure. Dieß entspricht einer Zusammensetzung von 70,61 Tantal und 29,39 Schwefel.

0,826 Grm. Schwefeltantal zu einer andern Zeit bereitet gaben auf dieselbe Weise behandelt 0,738 Grm. Tantalsäure. Die daraus berechnete Zusammensetzung des Schwefelmetalls im Hundert ist 72,5 Tantal und 27,5 Schwefel.

Aus allen diesen Versuchen ergibt sich nun wohl zur Genüge, daß keins der erhaltenen Arten des Schwefelmetalls der Tantalsäure proportional seyn kann, sondern daß dieselben nach der verschiedenen Bereitung nicht ganz gleich zusammengesetzt sind, daß keins derselben aber so viel Schwefel enthält, um die höchste Schwefelverbindung zu bilden.

Ich will hier noch darauf aufmerksam machen, daß bei



der Zersetzung des Schwefelmetalls mittelst Chlorgas nicht eine ähnliche Verbindung des Chlorids mit Chlorschwefel erhalten werden kann, wie ich sie bei Behandlung des Schwefelzinns  $\text{ZnS}^2$ , und selbst auch des Schwefeltitans und des Schwefelantimons mit Chlorgas darstellte<sup>1)</sup>. Wenn eine Verbindung von Tantalchlorid mit Schwefelchlorid in dem wolligen gelben Ueberzuge enthalten ist, der bei gewöhnlicher Temperatur sich durch Einwirkung von Chlorgas auf Schwefeltantal bildet, so ist sie von so loser Verwandtschaft, daß sie durchs Erhitzen in ihre Bestandtheile zerfällt.

Ich habe versucht das Schwefeltantal noch auf andere Weise darzustellen, welche aber keine günstigen Resultate gegeben hat.

Wird über Tantalsäure während des Glühens Schwefelwasserstoffgas geleitet, so bildet sich in der That eine höchst kleine Menge von Schwefeltantal. Die Säure wird grau, aber die Menge des erzeugten Schwefelmetalls ist so gering, daß die Bildung von Wasser nicht wahrgenommen werden kann, weil es durch das Schwefelwasserstoffgas als Dampf fortgeführt wird. Dahingegen konnten geringe Mengen von ausgeschiedenem Schwefel wahrgenommen werden, dessen Ausscheidung aber wohl vorzüglich der lange anhaltenden Einwirkung der Rothgluth auf das Schwefelwasserstoffgas zugeschrieben werden kann. — Der Versuch wurde bei starker Rothgluth in einer starken Glasröhre von engem Durchmesser mehrere Stunden hindurch fortgesetzt. Das erhaltene graue Pulver zeigte indessen beim Verbrennen eine kleine Schwefelflamme. 0,989 Grm. davon verwandelten sich durchs Glühen an der Luft in 0,980 Grm. Tantalsäure; der Schwefelgehalt in dem grauen Pulver war also ein sehr geringer. — Bei Anwendung von Weisgluth kann vielleicht die Tantalsäure sich durch Schwefelwasserstoffgas in einem höheren Maasse, doch schwerlich vollständig zersetzen.

Wenn man die Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über

1) Pogg. Ann. Bd. 42, S. 517.

erhitztes Tantalchlorid leitet, so wird es nicht davon zersetzt, ein Erfolg, der vorauszusehen war, da Kohle bekanntlich nur sehr mittelbar sich mit Chlor verbindet. Man kann das Chlorid in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoffdampf, ohne dafs es sich verändert, sublimiren, wenn sorgfältig während des Versuchs jeder Zutritt von atmosphärischer Luft vermieden wird, in welchem Falle sogleich etwas Schwefeltantal entsteht. — Enthält aber das Tantalchlorid etwas Säure, so wird diese sogleich beim Erhitzen durch den Schwefelkohlenstoffdampf geschwärzt und in Schwefeltantal verwandelt. Es ist der Schwefelkohlenstoff daher ein zweckmäßiges Mittel einen Sauerstoffgehalt in Chloriden zu entdecken.

Das Schwefeltantal wird von manchen Reagentien zwar leichter, von anderen aber noch schwerer angegriffen als das metallische Tantal. — Durch Chlorwasserstoffsäure wird es auch durch längeres Kochen nicht zersetzt. Es behält seine Farbe und die Chlorwasserstoffsäure enthält keine Tantalsäure aufgelöst.

Dagegen wird es durchs Kochen mit Salpetersäure zersetzt; es verliert unter Entwicklung von rothen Dämpfen dadurch seine Farbe, wird weifs und in Tantalsäure verwandelt. Dabei scheidet sich nicht Schwefel aus, sondern derselbe wird gleichmäfsig mit dem Tantal oxydirt. Die Zersetzung geschieht indessen sehr langsam. Etwas aber nicht viel stärker wirkt Königswasser auf Schwefeltantal ein.

Von der Schwefelsäure wird das Schwefeltantal beim Erhitzen nur sehr langsam angegriffen, und nur dann besonders, wenn der gröfste Theil der concentrirten Säure durchs Erhitzen verflüchtigt worden ist.

Mit Fluorwasserstoffsäure in einer Platinschale erhitzt wird es so wenig angegriffen, dafs man einen Geruch von Schwefelwasserstoff nicht bemerken kann. Die abgegossene Säure enthält indessen Tantalsäure aufgelöst, und giebt einen Niederschlag durch Uebersättigung von Ammoniak. Das unaufgelöste Schwefeltantal behält aber sein äufseres

Ansehen. Auch durch langes Kochen glückt es nicht, eine kleine Menge von Schwefeltantal gänzlich in Fluorwasserstoffsäure aufzulösen. — Selbst durch eine Mengung von Fluorwasserstoffsäure und von Salpetersäure konnte nicht eine vollständige Auflösung bewirkt werden, obgleich die Säuren viel Tantalsäure aufgelöst enthielten. Wird das unaufgelöste Schwefelmetall ausgewaschen, so verbrennt es nach dem Trocknen beim Zutritt der Luft mit einem Schwefelflämmchen, die erhaltene Tantalsäure erhält aber auch durch langes Glühen eine nicht rein weisse Farbe.

Wird das Schwefeltantal mit Jod und etwas Wasser behandelt und damit erhitzt, so verändert es sich dadurch nicht. Nach dem Auswaschen mit Alkohol bleibt das Schwefeltantal ungelöst zurück. Die davon getrennte Flüssigkeit enthält keine Schwefelsäure. — Auch durchs Zusammenschmelzen des Schwefeltantals mit Jod kann kein Jodtantal erzeugt werden. Das Jod sublimirt vom Schwefeltantal, welches rein zurückbleibt, wenn es mit Alkohol ausgewaschen worden ist.

Wird das Schwefeltantal mit einer concentrirten Lösung vom höchsten Schwefelkalium (durchs Kochen einer Lösung von Kalihydrat mit Schwefel bereitet) gekocht, so wird es nicht davon aufgelöst. — Schmelzt man Schwefeltantal mit Kalihydrat, so bildet sich Schwefelkalium und tantalsaures Kali. Schmelzt man es mit einer Mengung von Schwefel und kohlensaurem Natron, so wird auch Schwefelnatrium und tantalsaures Natron gebildet; wenn das Schmelzen aber nicht bei starker Hitze geschehen ist, so bleibt viel von dem Schwefeltantal unzersetzt. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das Schwefeltantal nicht die Rolle eines Sulphids zu spielen im Stande ist.