ETH zürich

ETH Library

Zur Kenntnis der Reduktion von Niobsäure in schwefelsaurer Lösung

Doctoral Thesis

Author(s):
Guyer, Hans

Publication date:
1946

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000092068

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Zur Kenntnis der Reduktion von Niobsäure in schwefelsaurer Lösung

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

HANS GUYER
von Fehraltorf und Aarau

Referent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell
Korreferent: Herr Prof. Dr. G. Trümpler

ZÜRICH 1946
Dissertationsdruckerei AG. Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64

Leer - Vide - Empty

Ich möchte es nicht unterlassen, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. W. D. TREADWELL,

für seine rege Anteilnahme und Förderung bei meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Leer - Vide - Empty

Inhalt

	Seite
I. Einleitung und Literaturbesprechung	7
II. Apparatur	22
1. Der elektrolytische Reduktor	24
a) Das Reduktions- oder Kathodengefäß	24
b) Die Kathode	27
c) Die Anode und der Anodenraum	29
2. Das Titrationsgefäß	30
3. Die Gasreinigungsanlage	35
a) Absorptionsapparatur	35
b) Kontrolle des Stickstoffs auf Sauerstoff	38
4. Versuchsanordnung zur Kolorimetrie	38
5. Messung der Potentiale	39
III. Arbeitsweise	40
1. Reduktion mit Metallfiltern	40
2. Elektrolytische Reduktion	41
IV. Herstellung und Titerbestimmung der Lösungen	44
1. Nioblösungen	44
2. Tantallösungen	49
3. Titerbestimmung	49
4. Weitere Analysenlösungen	50
V. Reduktion von Kaliumbichromatlösungen	50
VI. Reduktion von Niob(5)Sulfat-Lösungen	55
1. Reduktion mit Chrom(2)Sulfat	55
2. Reduktion mit Cadmium	55
3. Reduktion mit Zink	60
4. Elektrolytische Reduktion	62
VII. Zusammenfassung	75
Literaturverzeichnis	77

Leer - Vide - Empty

I. Einleitung und Literaturbesprechung

In neuerer Zeit sind Tantal und Niob als Legierungsbestandteile von Spezialstählen verwendet worden. Ein Zusatz dieser Elemente erhöht die Zähigkeit des Stahles beträchtlich. Es hängt dies offenbar mit der lösenden Wirkung auf den vorhandenen Kohlenstoff zusammen, da Niob und Tantal im Stahlgefüge stabile Karbide bilden. Sie wirken also in gleicher Weise wie Titan, doch ist, um eine dem Titan entsprechende Wirkung zu erzielen, im Verhältnis zum C-Gehalt die 16fache bezw. 11fache Tantal- oder Niobmenge notwendig, gegenüber der 4fachen Menge Titan (1) *).

Daneben verbessern Niob und Tantal auch die Warmfestigkeit und Schneidehaltigkeit von Stahlsorten, die für Schnittwerkzeuge Verwendung finden. Ein weiteres Merkmal von Nb- und Ta-legierten Stählen ist die erhöhte Beständigkeit gegenüber allen Säuren.

Durch die wachsende Verwendungsmöglichkeit dieser Metalle ist denn auch das Interesse für eine rasche und genaue Bestimmung der beiden für sich und in Anwesenheit der gewöhnlichen Begleitmetalle wie Eisen, Chrom, Nickel, Mangan, Wolfram, Zinn, Titan und Silicium gestiegen.

Als Elemente am Schluß der 5. Nebenreihe des periodischen Systems bilden die beiden Erdsäuren Oxydhydrate von amphoterem Charakter, die stark zur Alterung neigen. Die Oxydhydrate gehen dabei in schwerlösliche Formen über, was für die Analyse sehr erschwerend wirkt. Gemäß der hohen Wertigkeit (max. 5wertig) ist die Neigung zur Bildung von Kationen weniger ausgeprägt, als etwa noch beim Vanadium, Titan oder gar Aluminium.

Grundsätzlich lassen sich alle Bestimmungen der beiden Erdsäuren in drei Gruppen klassifizieren. Eine erste Gruppe von

---

*) Eingeklammerte Ziffern bei Autornamen beziehen sich auf das Literatur-Verzeichnis.

Operationen hat zum Zweck, die Erdsäuren von den Begleitmineralien zu trennen und in mehr oder weniger reiner Form zu isolieren, wobei Titan, das die beiden Erdsäuren fast stets begleitet, ebenfalls bei den rohen Erdsäuren angereichert wird. Die zweite Operationenreihe versucht eine Trennung von begleitendem Titan zu ermöglichen, und die dritte Arbeitsstufe endlich besteht in einer Trennung oder zum wenigsten in einer Bestimmung der beiden Erdsäuren. Die Arbeiten, die sich die Abtrennung von Niob und Tantal von den vorstehend erwähnten Begleitelementen zum Ziele setzen, sollen im folgenden kurz besprochen werden.

H. Rose (2) versuchte 1862 die beiden Erdsäuren aus den Mineralien Columbit und Tantalit durch eine Schmelze von Natriumkarbonat und Schwefel abzuscheiden, indem durch diese Behandlung begleitendes Zinn und Wolfram als lösliche Polysulfide eliminiert werden können. Die Erdsäuren selber wurden durch Hydrolyse des wässrigen Auszuges der Schmelze gewonnen.

C. Marignac (3), der dem Problem eingehende Studien widmete, schloß das Mineral mit Kaliumbisulfat auf und schied die Erdsäuren ebenfalls durch Hydrolyse der Lösung des Aufschlusses ab. Vorhandenes Zinn und Wolfram wurde von ihm durch Behandlung der unreinen Erdsäuren mit Ammonsulfid entfernt, worauf er nach Auswaschen des Rückstandes mit Salzsäure seine Erdsäuren in reiner Form erhielt.

Die Verfahren von *Rose* und *Marignac* unterscheiden sich also nur hinsichtlich der Aufschließung, wogegen aber die weitere Behandlung, speziell die Entfernung von Zinn, Wolfram und Eisen, in derselben Weise erfolgte.

L. Weiss und *M. Landecker* (4) untersuchten in sehr ausführlicher Weise das Problem und kamen zu dem Resultat, daß die Methoden der beiden erstgenannten Autoren nicht einwandfrei sein könnten, da einerseits durch die Abscheidung durch Hydrolyse nicht nur die beiden Erdsäuren, sondern auch noch andere Verunreinigungen mitgefällt werden, und daß anderseits das Verfahren stets mit beträchtlichen Materialverlusten verbunden sei, indem durch Hydrolyse allein eine vollständige Fällung der Erdsäuren nicht erreicht werden könne.

Ihr Verfahren gründet sich auf die Tatsache, daß sowohl Natronlauge als auch Natronkarbonat die frisch gefällten Erdsäuren zu lösen vermögen, welche Eigenschaft aber durch Erwärmen der Oxydhydrate auf ca. 100 °C verloren geht. Immerhin kann durch ein Aufnehmen der frisch gefällten Säuren in einem der genannten Solventien eine weitgehende Trennung von den Schwermetallen erfolgen. Größere Mengen von Eisen sollen sich auf diese Weise nicht entfernen lassen, weil das Herauslösen der Erdsäuren mit den genannten Lösungsmitteln nur sehr langsam erfolge und dadurch das Verfahren bei größeren Mengen Eisen zu umständlich werde.

Die Autoren empfehlen daher, die Mischung der Oxyde in einer Lösung von Wein- und Oxalsäure aufzunehmen und aus dieser Lösung die Schwermetalle mit Ammonsulfid auszufällen, da in einer solchen Lösung Niob und Tantal sich nicht mit den üblichen Reagenzien abscheiden lassen.

Eine weitere Möglichkeit erblickten die beiden Autoren darin, daß sich Niob und Tantal aus der Lösung eines Aufschlusses mit Kaliumbisulfat durch Einleiten von gasförmigem SO_2 ausfällen lassen, wodurch eine recht weitgehende Trennung von den Metallen der Schwefelammongruppe erreicht wird. Die quantitative Fällung der Erdsäuren in der Form von Oxydhydraten durch SO_2 wurde durch verschiedene Analysen einwandfrei bestätigt. Zur Trennung von unlöslichen Sulfaten, die sich mit den Erdsäuren abscheiden, lösen die Verfasser die unreinen Oxyde in Schwefelsäure unter Zusatz von Perhydrol, wobei sich sowohl Tantal- als auch Nioboxyd in frisch gefälltem Zustand sehr leicht lösen. Durch Filtration können die unlöslichen Sulfate somit abgetrennt werden.

W. R. Schoeller und *A. R. Powell* (5) schlugen vor, den Aufschluß der Erdsäuren in Monokaliumsulfat mit Weinsäure aufzunehmen und in dieser Lösung die Begleitmetalle direkt mit Schwefelwasserstoff und Ammonsulfid zu fällen, wodurch die beiden Erdsäuren in reiner Form erhalten werden sollen.

O. Hönigschmid und *R. Schlee* (6) wählten anläßlich ihrer Untersuchungen über die Atomgewichtsbestimmung des Tantals

zur Abtrennung der reinen Erdsäuren das folgende, an die vorherigen Verfahren sich anlehnende Vorgehen. Die rohen Erdsäuren, wie sie durch den sauren Aufschluß aus Tantalit gewonnen wurden, werden mehrmals mit konz. Salzsäure behandelt, um vor allem, neben weiteren Begleitmetallen, das Eisen zu entfernen. Es zeigte sich jedoch, daß dieses Produkt trotz aller Vorsicht noch Spuren von Eisen energisch zurückgehalten hatte. Die Verfasser empfehlen daher einen nochmaligen Aufschluß der Erdsäuren mit Soda, wonach die letzten Spuren der Eisenmetalle mit Ammonsulfid abgeschieden werden und aus der Lösung, die nunmehr nur die reinen Erdsäuren enthält, diese durch SO_2 vollständig gefällt werden.

Zur Analyse von Ferro-Tantal-Niob empfiehlt *L. Silvermann* (7) die Substanz in Königswasser zu lösen, wonach Niob und eventuell vorhandenes Tantal mit Perchlorsäure gefällt wird; in Perchlorsäure sollen seiner Ansicht nach die Erdsäuren völlig unlöslich sein. Anwesendes Silizium, das ebenfalls mit Perchlorsäure ausfällt, wird nach *Silvermann* durch Auflösen des Niederschlages in Flußsäure und nachfolgendes Abrauchen mit Schwefelsäure entfernt.

R. v. Weihrich (8) schlägt zur Untersuchung von Ferro-Tantal-Niob-Legierungen ein direktes Auflösen des Stahles in Salzsäure 1:1 vor, worauf nach Oxydation mit Salpetersäure die Erdsäuren durch Hydrolyse abgeschieden werden. Beim Niederschlag von Niob und Tantal befindet sich auch alles Silizium, das mit Flußsäure und Schwefelsäure verflüchtigt wird, wobei Tantal und Niob in reiner Form zurückbleiben.

G. Thanheiser (9) scheidet die Erdsäuren nach Lösen des Stahles in Salzsäure direkt mit Kupferon ab. Daneben ist auch die Fällung mit andern organischen Komplexbildnern empfohlen worden. *H. Fuke* und *Daubländer* (10) z. B. verwendeten zu demselben Zweck Phenylarsinsäure.

H. Wirtz (11) beschreibt eine ganze Reihe von Arbeitsweisen, nach denen sowohl in Erzproben als auch in Ferroverbindungen die Erdsäuren bestimmt werden können. Seine Verfahren beruhen im allgemeinen auf den bereits bekannten Möglichkeiten

einer Trennung von begleitenden Elementen, doch ist seine Arbeit insofern wertvoll, als er genaue Vorschriften für den Analysengang von Mineral- und Stahlproben gibt.

Der Aufschluß erfolgt nach *H. Wirtz* entweder mit Flußsäure unter Zusatz von Salpetersäure, oder dann wird die Probe in feinst gemahlenem Zustand direkt mit saurem Kaliumsulfat erhitzt. Im ersten Falle wird der Rückstand des flußsauren Aufschlusses, wie er nach Verdampfen der Flußsäure vorliegt, in Kaliumsulfat erneut behandelt, und die Erdsäuren aus der schwefelsauren Lösung des Aufschlusses mit Bisulfat durch SO_2 gefällt.

Im zweiten Fall werden die Erdsäuren aus der Auflösung des Aufschlusses ebenfalls mit SO_2 gefällt und mitausgefallene Kieselsäure durch Abrauchen mit Flußsäure-Schwefelsäure entfernt.

Enthält das zu untersuchende Material Zinn in erheblicher Menge, so wird nach *H. Wirtz* mit Natriumperoxyd im Reinnickeltiegel aufgeschlossen. Der Tiegelinhalt wird mit Wasser ausgezogen und mit Salzsäure und etwas Perhydrol solange behandelt, bis alles Lösliche in Lösung gegangen ist. Beim Kochen der so erhaltenen Lösung werden die Erdsäuren mit nur geringen Spuren Titan durch Hydrolyse abgeschieden.

In sehr ähnlicher Weise verfährt auch *G. Brauer* (12), der die Erdsäuren durch Auslaugen eines Bisulfataufschlusses mit verd. H_2SO_4 und erneutes Lösen des Rückstandes in verd. H_2SO_4, die etwas H_2O_2 enthält, von den meisten Begleitelementen trennt. Aus der so erhaltenen Lösung werden die Erdsäuren mit SO_2 abgeschieden.

Schwieriger gestaltet sich die Abtrennung der Erdsäuren von den letzten Verunreinigungen, besonders von Titan, das die Erdsäuren sehr hartnäckig begleitet. Eine große Anzahl von Arbeiten befaßt sich denn auch mit der restlosen Entfernung dieser letzten Spuren.

Die klassische Methode von *C. Marignac* (3) basiert auf den Löslichkeitsunterschieden der Kalium-Doppelfluoride. Nach Marignacs Angaben beträgt das Löslichkeitsverhältnis:

K_2TaF_7 in H_2O bei 20° C 1:160 (in flussaurer Lösung etwas mehr)
K_2TiF_6 in H_2O bei 20° C 1:78
$K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ in H_2O bei 18° C 1:9,25

Mit diesen Salzen läßt sich insbesondere das Tantal vollständig vom Titan und Niob trennen. In den Mutterlaugen reichern sich jedoch Niob und Titan zusammen an. Die fraktionierte Trennung dieser beiden Elemente ist nach Angaben von *C. Marignac* möglich, erweist sich aber als sehr zeitraubend.

Eine angenäherte Trennung ist nach *Marignac* auch auf Grund der verschiedenen Löslichkeiten der Natrium-Niobate und -Titanate einer Sodaschmelze möglich.

Die Arbeitsweise von *Weiss* und *Landecker* (4) stellt im wesentlichen eine Vervollkommnung des Marignac'schen Soda-Salpeter-Verfahrens dar. Sie gaben zur Sodaschmelze der Erdsäuren vor Beendigung des Schmelzens Natrium-Salpeter zu und glaubten, dadurch die Bildung der von ihnen angenommenen Nb-Ti-Verbindungen zu verhindern und damit das Titan unlöslich machen zu können.

E. Wedekind und *W. Maas* (13) benutzten zur Bestimmung von Niob und Tantal in Gesteinen ebenfalls das Soda-Salpeter-Verfahren von *Weiss* und *Landecker*.

O. Ruff und *E. Schiller* (14) konnten jedoch die Resultate der beiden vorstehend zitierten Autoren nicht voll bestätigen.

Nach ihren Erfahrungen das beste Verfahren zur Trennung der Erdsäuren vom Titan ist von *A. Knop* (15) ausgearbeitet worden. Er benützt zur Trennung die verschiedene Flüchtigkeit der Chloride, wie sie durch Erhitzen der mit Zuckerkohle teilweise reduzierten Oxyde im Chlorstrom erhalten werden.

Es ist jedoch in diesem Zusammenhang interessant zu erwähnen, daß *O. Ruff* und *W. Schiller* bei der Chlorierung eines Nioboxydes, das nach ihrer Darstellung völlig rein gewesen sein soll, statt des gelben Pentachlorides ein rein weißes Produkt erhielten. Sie chlorierten das Niobpentoxyd direkt mit Chlor, das mit Tetrachlorkohlenstoff gesättigt war. Ob sie in diesem Falle nicht statt des Pentachlorides des Niob das weiße Oxychlorid erhalten haben, scheint nicht ausgeschlossen, da eine Analyse des erhaltenen Chlorides nicht ausgeführt worden ist.

Bei ähnlichen Versuchen konnten wir feststellen, daß bei der Chlorierung des Oxydes mit Chlor und Tetrachlorkohlenstoff vorwiegend Nioboxychlorid und nicht Pentachlorid entsteht.

Auch einen weitern Vorschlag von *Weiss* und *Landecker* konnten *Ruff* und *Schiller* nicht bestätigen. Dieser besteht darin, daß aus einer schwefelsauren Pertitansäurelösung, die auch noch Erdsäuren enthält, diese letzteren durch SO_2 ausgefällt werden können, wobei Titan praktisch völlig im Filtrat bleibt.

Die zweite Methode von *Weiss* und *Landecker* wurde auch von *O. Hahn* und *H. Gille* (16) einer Prüfung unterzogen. Sie konnten die Resultate, gleich wie *Ruff* und *Schiller,* nicht bestätigen und kommen auf Grund ihrer Versuche zu den folgenden Ergebnissen:

1. Reine Niob- oder Titansäure, die mit SO_2 aus Bisulfataufschlüssen ausgefällt wurden, sind in frischem Zustande in den angegebenen Lösungsmitteln praktisch völlig löslich. Tantalsäure dagegen löst sich unter denselben Bedingungen nur in Spuren.

2. Wenn die Erdsäuren nicht einzeln, sondern nebeneinander auftreten, so beeinflussen sie sich gegenseitig stark. Die Löslichkeit des Niobs wird durch die Anwesenheit von Tantal stark vermindert. Titansäure vermag die Löslichkeit der beiden andern Komponenten zu erhöhen, verliert aber selbst sehr stark an Löslichkeit.

3. Die von *Weiss* und *Landecker* angegebene Methode muß daher bei der praktischen Analyse von Niob- und Tantalmineralien versagen.

4. Nach Beobachtungen im Ultramikroskop ist in der schwefelsauren Lösung die Titansäure im wesentlichen molekular gelöst, dagegen Niob und Tantal zum größten Teil nur kolloidal.

In ähnlicher Weise wie *Weiss* und *Landecker* versuchten *Wirtz* (11), *G. W. Sears* (17) und *G. Brauer* (12) eine Trennung von Niob- und Tantalsäure von beigemengter Titansäure zu erreichen. Die unreinen Oxyde von Niob und Tantal werden unter Zusatz von Perhydrol in Salzsäure gelöst. Aus dieser Lösung lassen sich dann die Erdsäuren in reiner Form durch Kochen und Einleiten von SO_2 abscheiden, wobei Titan größtenteils in der salzsauren Lösung verbleibt.

F. Ott (18) modifizierte dieses Verfahren, indem er statt der frisch gefällten Oxyde die Ammondoppelfluoride von Niob und Titan mit Salzsäure zu einer milchigen Flüssigkeit anrührte und

daraus unter Zugabe von Schwefelsäure in der Hitze die Erdsäure völlig frei von Titan und etwa noch vorhandenem Eisen erhielt.

Für die Trennung der beiden Erdsäuren gilt bis heute das oben schon erwähnte klassische Verfahren von *C. Marignac,* das durch eine sorgfältige Nacharbeit von *E. F. Smith* und *R. D. Hall* (19) bestätigt werden konnte.

Es gelingt auf diese Weise relativ leicht, das Tantal in reiner Form zu erhalten, doch gehen, da die Löslichkeitsunterschiede nicht groß sind, stets kleinere Mengen Tantal in die Mutterlaugen für die Niob-Kristallisation über. Von einigen Forschern sind Vorschläge zur Verbesserung dieser Arbeitsweise gemacht worden.

O. Ruff und *E. Schiller* (14) haben die Verhältnisse der Löslichkeiten der beiden Doppelsalze in Abhängigkeit von der Konzentration der Flußsäure eingehend untersucht und auf Grund ihrer Studien eine genaue, mit praktischen Beispielen belegte Arbeitsvorschrift ausgearbeitet.

E. Meimberg und *P. Winzer* (20) haben durch die Anwendung von KCl als Fällungsmittel für das K_2TaF_7 aus der flußsauren Lösung der Erdsäuren dessen Löslichkeit noch herabzusetzen vermocht, was die Trennung ebenfalls erleichtert.

Auf ganz anderer Grundlage versuchte *W. R. Schoeller* (21) mit zahlreichen Mitarbeitern das Problem der Trennung der Erdsäuren zu lösen. Das Verfahren stützt sich auf die Beobachtung von *Russ* (22), daß das komplexe Niob-Ammonium-Oxalat, dem die Formel $Nb_2O_5 \cdot 3(NH_4)O \cdot 6\,C_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ zukommen soll, sehr beständig ist, im Gegensatz zum entsprechenden Tantalsalz.

Schoeller und seine Mitarbeiter machten nun die Beobachtung, daß Gerbsäure die Fällung der Tantalsäure aus dem Oxalatkomplex in kochender, schwachsaurer Lösung bewirkt. Nioboxalsäure wird erst in viel höherer Konzentration und bei niedererem Säuregehalt gefällt. Versetzt man eine solche Oxalsäurelösung mit Ammoniak, so fällt nicht die weiße Tantalsäure aus, sondern deren Adsorptionskomplex mit Tannin. Dieser Komplex ist von schwefelgelber Farbe, während der entsprechende Niobkomplex eine orangerote bis rote Farbe besitzt.

Durch vorsichtige fraktionierte Fällung ist es somit möglich, zuerst einen vorwiegend tantalhaltigen Komplex auszufällen und erst bei vermehrter Zugabe von Ammoniak einen niobreichen Niederschlag zu fällen. Durch ein erneutes Aufschließen des ersten Niederschlages mit Bisulfat und wiederholtes Fällen kann schließlich eine fast reine Tantalfällung erhalten werden. Diese Methode von *W. R. Schoeller* und *A. R. Powell* (5) gilt heute neben der Methode von *Marignac* als beste Trennungsmöglichkeit.

Beiden Verfahren gemeinsam ist jedoch die für eine rasche Betriebsanalyse zu zeitraubende Fraktionierung, wenn gleich auch mit diesen Verfahren die geringsten Spuren Tantal im Niob nachgewiesen werden können, vorausgesetzt, daß man die Fraktionierung genügend oft wiederholt.

Weiss und *Landecker* (4) versuchten die Erdsäuren zu trennen, indem sie den wässrigen Auszug einer Sodaschmelze mit CO_2 behandeln. Nach ihrem Dafürhalten fällt dabei die Tantalsäure vollständig aus und kann auf diese Weise von Niob getrennt werden, welches anschließend an die Fällung mit CO_2 durch Sättigung der filtrierten Lösung mit SO_2 ausgefällt wird. Diese, auf den ersten Blick sehr einfach erscheinende Methode, wurde verschiedentlich nachgeprüft, konnte jedoch nicht bestätigt werden.

W. H. Foote und *R. W. Langley* (23), die eine größere Anzahl von Bestimmungen nach diesem Verfahren versuchten, konnten in keinem einzigen Falle auch nur halbwegs brauchbare Resultate erzielen. Die Methode hat daher für die analytische Praxis keinerlei Bedeutung.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, diese gravimetrischen Methoden durch raschere Titrationsbestimmungen zu ersetzen. Wegleitend war dabei die schon von *Nordenskjöld, Rose* und *Blomstrand* (24) festgestellte Tatsache, daß sich Niobsäure mit unedlen Metallen in saurer Lösung zu gefärbten Oxyden mit tieferem Sauerstoffgehalt reduzieren läßt. Von Wichtigkeit ist dabei der Umstand, daß unter denselben Bedingungen bisher eine Reduktion von Tantallösungen nicht beobachtet werden konnte.

Die Reduzierbarkeit der Niobsäure in den verschiedensten Lösungsmitteln war deshalb Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. *T. B. Osborne* (25) reduzierte eine salzsaure Lösung von

Niob, die er in der Weise herstellte, daß er die Niobsäure in Flußsäure löste und nach Verdampfen der überschüssigen Säure den Rückstand mit konz. Salzsäure aufnahm. Als Reduktionsmittel verwendete er Zink und oxydierte seine reduzierte Lösung mit Permanganat. Die Herstellung einer stöchiometrisch definierten Stufe konnte er jedoch nicht erreichen und mußte zur Berechnung des Niobgehaltes aus der Titration einen empirischen Faktor einführen.

W. D. Treadwell und *A. Freuler* (26) verwendeten statt des Zinks elektrolytisch gefälltes Cadmium als Reduktionsmittel. Eine exakte Reduktion konnten aber auch sie nicht erreichen. *Treadwell* erklärte diese Erscheinung dadurch, daß er annahm, ein Teil des Niobs liege in der Lösung in kolloidaler Form vor und nur der molekular gelöste Anteil werde durch die Reduktion erfaßt. Um eine vollständige Reduktion zu erzielen, wurde zur Lösung ein Zusatz von Titan gegeben, in der Hoffnung, daß das Titan, welches durch Cadmium bekanntlich quantitativ reduziert wird, eine weitergehende Reduktion durch Ladungsübertragung bewirke. Eine gewisse Stabilisierung der Reduktionswerte wurde auf diese Weise erreicht, die Nb(3)-Stufe konnte jedoch nicht quantitativ erreicht werden, und auch *Treadwell* und *Freuler* mußten einen empirischen Faktor zur Umrechnung ermitteln.

F. D. Metzger und *C. F. Taylor* (27) reduzierten schwefelsaure Nioblösung in einem Jones'schen Reduktor mit amalgamiertem Zink. Sie führten die Reduktion bei ca. 75 ^{0} C aus, wobei sie, um eine Hydrolyse der Niobsäure zu verhindern, dieser beträchtliche Mengen Bernsteinsäure zufügten. Die Bernsteinsäure, welche in saurer Lösung vom Permanganat nicht angegriffen wird und somit die Titration nicht stört, soll als Komplexbildner die Niobsäure in Lösung halten. Die lösende Wirkung der Bernsteinsäure ist jedoch nur sehr gering, und es zeigte sich, daß geringfügige Abweichungen von den vorgeschriebenen Versuchsbedingungen bereits zu gänzlich falschen Resultaten führen.

V. Schwarz (28) reduzierte in entsprechender Weise schwefelsaure Nioblösungen in der Wärme, wobei er zur Vermeidung der Hydrolyse Weinsäure verwendete. Als Reduktionsmittel benützte er 3prozentiges, flüssiges Zinkamalgam und arbeitete im Reduk-

tor nach *K. Someya* (29). Seine Beleganalysen stimmen sehr genau, und er kam daher zum Schluß, daß der Mißerfolg der früheren Arbeiten auf einem ungenügenden Ausschluß des Luftsauerstoffes beruhe, der die sehr empfindlichen Niob(3)Lösungen rasch wieder oxydiere.

F. Ott (18) führte als einer der ersten die elektrolytische Reduktion von Nioblösungen zur analytischen Bestimmung aus. Er versuchte die Reduktion mit Platin- oder Bleikathoden in schwefelsaurer, salzsaurer und alkoholisch-salzsaurer Lösung. Auch die Schmelzelektrolyse von Kaliumnioboxyfluorid hat *Ott* untersucht. Seine Ergebnisse sind sehr aufschlußreich und sollen daher kurz aufgeführt werden.

Tabelle 1.

Oxydationsstufe	Farbe	Eigenpot. der Lsg.	Reduktionsweise	Kathodenpot. bei d. Redukt.
Nb_2O_3	blau-schwarz	0,125 V	$NbCl_5$ in HCl mit Pb oder Pt-Kathode	0,5 —0,59 V
Nb_2O_3	rotbraun	0,125 V	$NbCl_5$ in alk. salzsaurer Lsg. Pb-Kathode	0,5 —0,6 V
Nb_2O_3	rotbraun	0,075 V	$NbCl_5$ in H_2SO_4 Pb-Kathode	0,5 —0,6 V
NbO_2	grün	0,071 – 0,055 V	Na-Niobat HCl Pb-Kathode	0,46—0,49 V
$NbO_2 \cdot Nb_2O_5$	blau	– 0,032 V	$NbCl_5$ in H_2SO_4 Pb-Kathode	0,2 —0,3 V
Nb_2O_5	farblos	– 0,5 V	—	—

Er fand, daß eine Belastung von $D_K = 0{,}1$ Amp/dm² die besten Stromausbeuten ergab. Seine Reduktionen sah er für beendet an, wenn die Stromausbeuten auf 0 gesunken und das Potential der Lösungen sich nicht mehr veränderte.

Seine Apparatur hatte folgenden Aufbau:

Als Diaphragma diente eine rotierende Tonzelle (als Rührer für den Katholyten), in welcher sich die aus Platin bestehende Anode befand. Als Kathode diente ein Blei- oder Platinblech,

das die Anode zentrisch umgab. Als Anodenflüssigkeit diente Schwefelsäure von gleicher Konzentration wie im Kathodenraum. Das Potential der arbeitenden Zelle und der Kathodenflüssigkeit wurde gegen das Normal-Kalomelelement gemessen.

S. J. Kiehl und *Hart* (30) versuchten ebenfalls eine elektrolytische Reduktion von reiner Niobsäure und geben an, die Niob(3)Stufe in schwefelsaurer Lösung an einer Quecksilberkathode quantitativ erreicht zu haben. Als Kathoden- und Anodenraum dienten zwei weithalsige Flaschen, die durch einen mit Schwefelsäure gefüllten Heber leitend verbunden waren. Bei dieser Anordnung ist eine ungleiche Kathodenbelastung aber nicht zu vermeiden, sodaß die Angaben der Verfasser nicht ohne weiteres verständlich erscheinen. Sie führten die Reduktion bei Zimmertemperatur mit einem $D_K = 3$ Milliamp./cm² aus und bestimmten den Reduktionsgrad der Lösung durch Eintragen einer Probe in einen Überschuß von Permanganat, der mit Ferrosulfat zurückgemessen wurde. Mit den quantitativ reduzierten Lösungen führten *Kiehl* und *Hart* Messungen des Normalpotentials des Vorganges Nb(3)/Nb(5) aus, die einen Wert von

$$_0e_h = -0{,}133 \text{ bis } -0{,}176\,\text{V}$$

ergaben, wobei mit steigender Schwefelsäurekonzentration die Potentiale an einer Hg-Elektrode unedler ausfielen.

In gleicher Weise ermittelten *G. Grube* und *H. L. Grube* (31) das Potential desselben Vorganges. Sie elektrolysierten schwefel- und salzsaure Nioblösungen an einer Quecksilberelektrode bei Stromdichten von 1 Milliamp./cm² bei Zimmertemperatur. Den Reduktionsgrad bestimmten sie durch Titration einer Probe der Versuchslösung mit Permanganat. Sie arbeiteten im Gegensatz zu *Kiehl* und *Hart* mit einem Tondiaphragma, das ähnlich wie bei *Ott* als Anode ein Platinblech enthielt. Sie ermittelten das Normalpotential des Vorganges Nb(3)/Nb(5) zu

$$_0e_h = -0{,}342 \pm 0{,}002\,\text{V}$$

Ob eine quantitative Reduktion zur Niob(3)Stufe bei dieser Gelegenheit erreicht wurde, ist nicht mitgeteilt; die Autoren erwähnen nur eine zu 67% reduzierte Lösung.

Schoeller und *Mitarbeiter* (21) haben bei der Reduktion schwefelsaurer Lösungen von Niob mit Zink keine brauchbaren Resultate erhalten und lehnen daher diese Methode zur Niobbestimmung ab.

Tschernikow und *Karssajevskaja* (32) versuchten die Reduktion von Niob(5) nach den Angaben von *Schwarz* (28) und *Kiehl* und *Hart* (30), ohne befriedigende Resultate erhalten zu können.

R. Cunningham (33) schlug für die Analyse von Niob-Tantal-Verbindungen eine Kombination der Methoden von *Schoeller* und *Powell* (5) mit derjenigen von *Metzger* und *Taylor* (27) vor. Die gereinigten Oxyde der beiden Erdsäuren werden zu diesem Zwecke mittelst Tannin in zwei Fraktionen geschieden, von denen die erste alles Tantal und nur Spuren von Niob enthalten soll. Diese Fraktion wird sodann mit Bisulfat aufgeschlossen und nach Zusatz von Bernsteinsäure in stark phosphor- und schwefelsaurer Lösung durch einen Jones'schen Reduktor gegossen, wobei der Autor eine vollständige Reduktion des vorhandenen Niobs zur Nb(3)Stufe erreicht haben will, was indessen sehr unwahrscheinlich ist, umsomehr, als er in sehr verdünnten Lösungen arbeitet (Titration von Lösungsvolumen von 1000 ccm mit 0,1-n. $KMnO_4$, welche nur ca. 10 mg Nb enthalten).

Wenn auf diese Weise brauchbare Resultate erzielt worden sind, so beruht dies darauf, daß die vorausgegangene Tannin-Trennung schon sehr nahe quantitativ war.

Bei der Reduktion der Niobsäure treten sehr intensive Färbungen auf, und es ist wiederholt versucht worden, diese Tatsache für eine kolorimetrische Bestimmung von Niob neben Tantal auszuwerten. Die Methode stößt jedoch auf erhebliche Schwierigkeiten, indem es praktisch fast unmöglich ist, mit Zink oder ähnlichen Reduktionsmitteln eine konstante, reproduzierbare Färbung zu erreichen.

Auch die Gelbfärbung, welche Niobsäure in sehr konzentrierter Schwefelsäure nach Zusatz von Perhydrol annimmt, und welche wie beim Titan auf der Bildung von Perniobsäure beruht, wurde zu kolorimetrischen Bestimmungen herangezogen. Die Differenzierung von begleitendem Titan, das eine gleiche Färbung zeigt, wird dadurch erreicht, daß der Titangehalt vorgängig

der Niobbestimmung in verdünnter Schwefelsäure bestimmt wird, wo Niob(5) noch keine meßbare Färbung hervorruft. Solche Messungen wurden von *Melikoff* und *Jeltscheninoff* (34) ausgeführt, und *Y. Schaeppi* (35) hat in neuester Zeit die Methode auf ihre Empfindlichkeit hin untersucht. Es wurde festgestellt, daß der molare Extinktionskoeffizient, gemessen mit einer Quecksilberlampe und dem Zeiß'schen Filter Hg 436, ca. 3,4 beträgt und somit hinter der Extinktion von Farblösungen, die sich zu genauen quantitativen Bestimmungen eignen, zurückbleibt. Für genaue analytische Bestimmungen kleiner Mengen sind molare Extinktionskoeffizienten von 4—5 erforderlich. Die Methode erlaubt denn auch nicht, eine ähnlich genaue Bestimmung des Niobs auszuführen, wie etwa mit kolorimetrischen Mitteln Eisen, Mangan und zahlreiche andere Metalle bestimmt werden können.

G. von Hevesy und *J. Böhm* (36) fanden in der Röntgenspektralanalyse ein Mittel, welches erlaubt, eine Bestimmung von Tantal und Niob nebeneinander auszuführen. Für die Untersuchungen verwendeten die Autoren einen Siegbahn-Spektrographen von 162 mm Radius mit ruhendem Kalkspatkristall. Die Bestimmungen erfolgten in der Weise, daß sowohl im unaufgeschlossenen Mineral, als auch in den isolierten Erdsäuren das Tantal quantitativ bestimmt wurde. Aus der Differenz zwischen der Gesamtmenge der Erdsäuren und dem ermittelten Tantal ergab sich dann der Niobgehalt. Es zeigte sich, daß die Bestimmungen im unaufgeschlossenen Material und in den isolierten Erdsäuren stets übereinstimmten, sodaß die Tantalbestimmung direkt vorgenommen werden kann, wogegen das Niob aber nur durch eine anschließende gravimetrische Bestimmung ermittelt werden kann.

Als Vergleichselement wählten die Autoren Erbium, dessen Er-β_2-Linie sie mit der Ta-α_1-Linie im L-Spektrum verglichen. Durch Zusatz des Erbiums wurden die beiden Linien auf gleiche Intensität gebracht und aus der zugesetzten Menge und dem empirisch ermittelten Intensitätsverhältnis der Linien bei gleichem Tantal- und Erbiumgehalt die Menge des vorhandenen Tantals errechnet.

Die Methode erlaubt, geringste Mengen Tantal bis zu wenigen Zehntelsprozenten zu erfassen, doch ist die Genauigkeit auf

etwa 5% beschränkt, was bei hohen Tantalgehalten doch schon eine erhebliche Unsicherheit im Sinne der gewöhnlichen Analyse bedeutet.

Von Interesse ist auch noch ein Näherungsverfahren, das in sehr rascher Weise gestattet, die Zusammensetzung eines Gemisches reiner Erdsäuren zu ermitteln. Es gründet sich auf den Umstand, daß bei Temperaturen um 1000° C Niobsäure im trockenen Wasserstoffstrom praktisch vollständig zu Nb_2O_4 reduziert wird, während sich Tantal unter denselben Bedingungen völlig indifferent zeigt.

O. Ruff und *F. Thomas* (37) führten die Reduktion in einem Quarzrohr aus und oxydierten nach erfolgter Reduktion durch Glühen an der Luft wieder zum Niobpentoxyd. Aus der Sauerstoffaufnahme, die gewichtsanalytisch bestimmt wird, läßt sich dann der Gehalt an Nb_2O_5 berechnen, indem einer Gewichtszunahme von 1 mg bei der Oxydation ein Gehalt von 16,61 mg Nb_2O_5 entspricht. Dieses Verfahren beschränkt sich daher auf Produkte mit einem beträchtlichen Gehalt an Niob. Auch unter diesen Umständen müssen stets Probemengen von ca. 100 mg zur Verfügung stehen, da der Methode in der Wägegenauigkeit enge Grenzen gesetzt sind. Für rein qualitative Beurteilung eines Erdsäurengemisches leistet die Methode gute Dienste, indem das Nb_2O_4 infolge seiner intensiven schwarzen Farbe sofort in dem rein weiß bleibenden Tantalpentoxyd sichtbar wird.

In neuester Zeit haben *Treadwell* und *Nieriker* (38) im Rahmen von elektrolytischen Reduktionsversuchen sich erneut wieder mit der Reduktion des Niobs beschäftigt. Unter bestimmten Versuchsbedingungen konnten quantitative Reduktionen erzielt werden. Es fehlt indessen noch eine systematische Untersuchung über die Reduzierbarkeit der Niobsäure in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen. Auf Veranlassung von W. D. Treadwell habe ich es daher unternommen, die Reduzierbarkeit von Niobschwefelsäurelösungen bei vollständig homogenen Kathodenstromdichten unter absolutem Luftausschluß zu untersuchen und im selben Arbeitsgang die Titration der Lösungen durchzuführen, um die Bedeutung der Reduktionsmethode im Rahmen der Niob-Tantal-Analyse klar zu stellen.

II. Apparatur

Für die elektrolytische Reduktion von Nioblösungen entwickelte ich im Verlaufe der Untersuchungen eine Apparatur, die nach Möglichkeit alle Mängel der im vorigen Abschnitt erläuterten Versuchsanordnung vermeidet. Die Versuche führten schließlich zu einem universell verwendbaren Reduktor, welcher es ermöglicht, bei vollständigem Luftabschluß unter Innehaltung einer konstanten Temperatur im Anoden- und Kathodenraum eine Reduktion auszuführen. Die Anordnung ist derart, daß eine vollständig homogene Strombelastung der Kathode erreicht wird. Zur Verhinderung von Konzentrationsverschiebungen kann im Kathodenraum ein beliebiger hydrostatischer Überdruck gegenüber dem Anolyten aufrecht erhalten werden. Wo es notwendig erscheint, kann das Ruhepotential der Lösung im Kathodenraum laufend gemessen werden, unabhängig vom Stromdurchgang durch die Zelle. Das Potential der Kathode kann ebenfalls im Ruhezustand und arbeitend verfolgt werden.

Besonderen Wert legte ich auf eine einfache und rasche Demontierbarkeit aller Einzelteile, wobei aber die völlige Dichtheit gewährleistet bleiben mußte. Es schien auch sehr wünschenswert, die Versuchsanordnung so auszubauen, daß eine möglichst verlustlose Entnahme der Lösung aus dem Kathodenraum unter völligem Luftausschluß möglich ist.

Um die Reduktion an verschiedenen Kathodenmetallen studieren zu können, mußte ein rasches Auswechseln der Kathoden möglich sein, ohne jedoch zeitraubende Umstellungen in der Apparatur vornehmen zu müssen. Letztlich mußte die Versuchsanordnung so getroffen werden, daß die reduzierten Lösungen bequem und unter völligem Luftausschluß sowohl titriert als auch kolorimetriert werden konnten. Parallel mit der elektrolytischen Reduktion sollten auch Reduktionen mit Zink und Cadmium ausgeführt werden können. Die Einzelheiten der ganzen Apparatur sollen daher im folgenden eingehend erläutert werden.

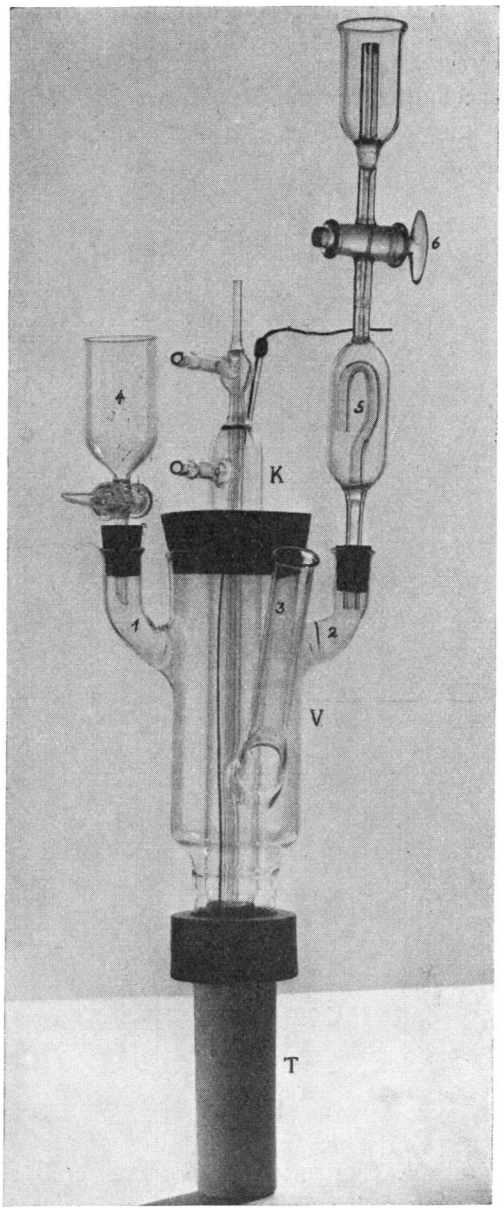


Fig. 1

1. Der elektrolytische Reduktor

a) *Das Reduktions- oder Kathodengefäß.* Der Kathodenraum besteht in der Hauptsache aus der Tonzelle T (Fig. 1) von 3 cm lichter Weite und 9 cm Höhe. An die Tonzelle angeschlossen ist

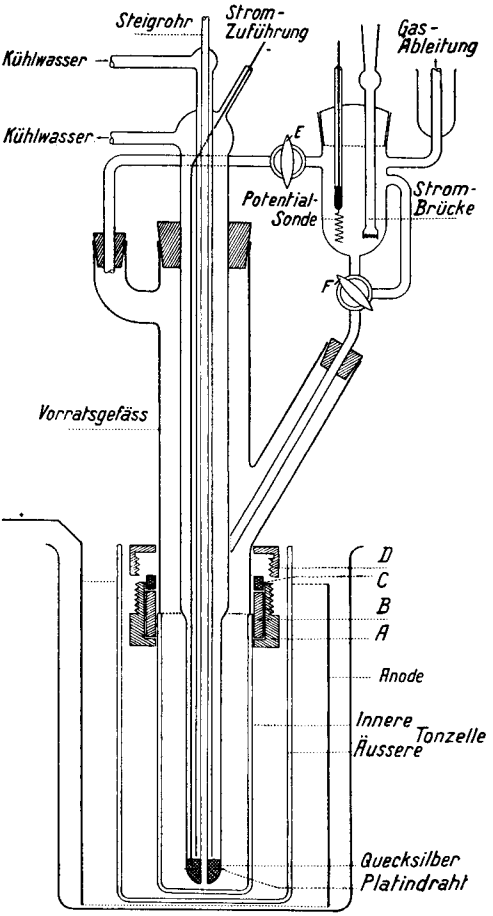


Fig. 2

das Vorratsgefäß V. Tonzelle und Vorratsgefäß sind mit Hilfe einer leicht lösbaren Schraubenverbindung absolut dicht und ziemlich druckfest miteinander verbunden. Der Aufbau des Ver-

schlusses ist aus Fig. 2 ohne weiteres ersichtlich. A und D sind zwei Hartgummimuffen, die den Gummiring B unter Zwischenlage des Druckringes C fest an die Tonzelle und das Vorrats-

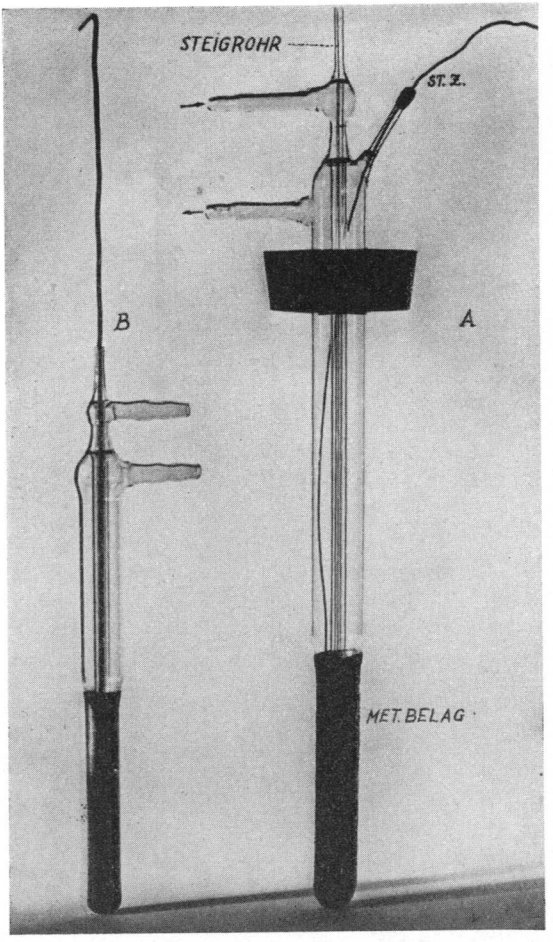


Fig. 3

gefäß anpressen. Es zeigte sich, daß es außerordentlich vorteilhaft ist, Tonzelle und Vorratsgefäß auf diese Weise rasch trennen zu können, da es bei längerem Gebrauch des Diaphragmas vor-

kommen kann, daß dieses springt oder aus andern Gründen ersetzt werden muß. Um verschiedene Volumina von Versuchslösung zur Reduktion verwenden zu können, wurden zwei Vorratsgefäße vorgesehen, die in Fig. 4 dargestellt sind.

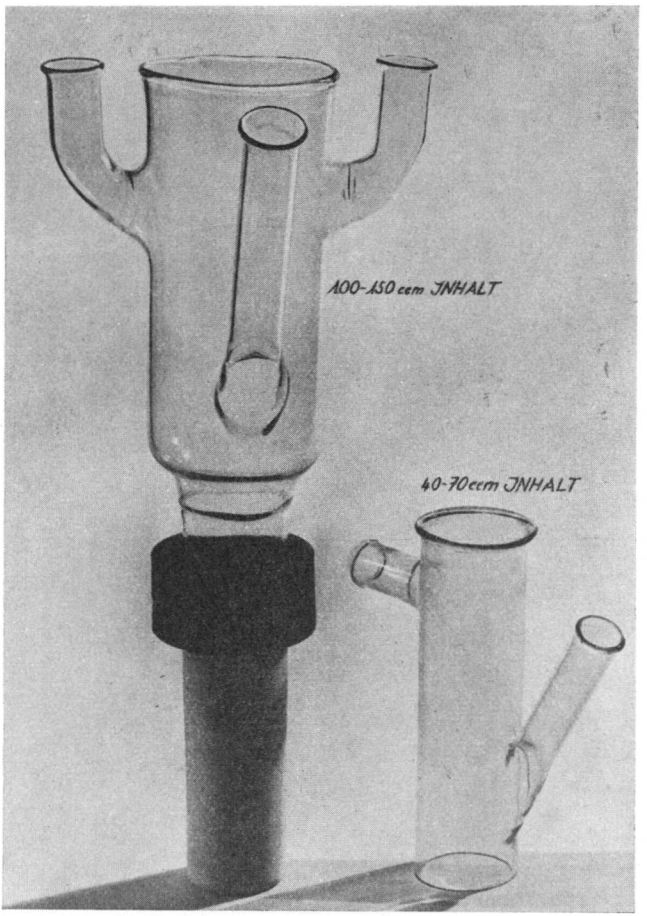


Fig. 4

Das Vorratsgefäß besitzt einen seitlichen Ansatz 1 (Fig. 1) zur Aufnahme des Fülltrichters 4; einen weitern Ansatz 2 für das Gasableitungsrohr mit dem Tropfenfänger 5 und dem Hahn 6. Da-

mit während der Reduktion keine Luft in den Kathodenraum eindringen kann, ist an den Quecksilberverschluß des Gasableitungsrohres eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure angeschlossen. Der schräge Ansatz 3 dient zur Aufnahme der Hilfselektrode (Fig. 2), womit während der Reduktion das Ruhepotential der Lösung laufend gemessen werden kann, unabhängig vom Stromdurchgang durch die Zelle. In den Schliffdeckel der Hilfselektrode sind die Potentialsonde und der Stromschlüssel eingeschmolzen. Erstere besteht aus einem Platindraht von 4 cm Länge und 0,5 mm Dicke, der zu einer kleinen Spirale aufgerollt ist. Der Stromschlüssel ist unten durch eine Glasfritte abgeschlossen und trägt am obern Ende eine Schliffhülse, in welche die Normalkalomelelektrode eingesetzt werden kann. Als Füllung des Stromschlüssels diente gesättigte Kaliumsulfatlösung.

b) *Die Kathode.* Zentral in den Reduktionsraum ist die Kathode eingesetzt. Ihr Aufbau ist aus Fig. 2 und Fig. 3 ersichtlich. Der Forderung nach völlig homogener Stromdichte Rechnung tragend, ist sie so konstruiert, daß keinerlei Stromschatten oder Gebiete maximaler Stromdichte auftreten. Sie besteht aus einem 2 cm weiten und 30 cm langen Glasrohr, das als Kühler ausgebildet ist. Auf den untern, etwas verjüngten Teil wurde auf eine Länge von 10 cm das Kathodenmetall aufgetragen. Zur Stromzuführung ist durch das Innere der Kathode ein Kupferdraht eingeführt, der am untersten Ende der Kathode in einige Tropfen Quecksilber taucht. Zwei diametral durch die Wand der Kathode durchgeführte Platindrähte von 0,5 mm Durchmesser, die ebenfalls in das Quecksilber eintauchen, vermitteln den Stromübergang vom Kupferdraht zum Metallbelag der Kathode. Auf der äußern Seite der Kathode sind die Platindrähte bis auf die Glasoberfläche abgeschliffen. Zentral durch die Kathode ist ein Steigrohr durchgeführt zur Entnahme der Proben aus dem Reduktionsraum. Er kann somit praktisch völlig entleert werden, ohne daß durch das Ableitungsrohr Stromschatten auf der Kathode entstehen.

Das Kathodenmetall ließen wir ursprünglich nach dem Schoop'schen Verfahren auf den Glaskörper aufspritzen. Es zeigte sich aber, daß durch diese Art des Auftragens des Metalles Span-

nungen im Glase enstanden und die Kathoden bei der geringsten Temperaturschwankung zerstört wurden. Ich entwickelte daher ein Verfahren, das ermöglicht, die Kathoden elektrolytisch mit dem betreffenden Metall zu überziehen.

Zu diesem Zweck wurden die Glaskörper in äußerst verdünnter Flußsäure sorgfältig gereinigt. Der verjüngte Teil der Kathode wurde hierauf in einer ammoniakalischen Silberlösung mit einem dünnen Silberspiegel versehen. Es ist darauf zu achten, daß der Belag vollständig homogen und dicht ausfällt, da sonst bei der Weiterbehandlung fehlerhafte Metallbeschläge entstehen. Die derart vorbereitete Kathode wird nun in einer Silbercyanidlösung bei einer Stromstärke von ca. 0,01 Amp./cm^2 so lange versilbert, bis der Belag eine Dicke von ca. 0,3 mm erreicht hat. Als Anode diente uns ein Feinsilberblech, das konzentrisch um die Kathode in das Cyanidbad gestellt wurde. Auf diesen Silberbeschlag wurde nun das eigentliche Kathodenmaterial, in unserm Falle Blei, Zink oder Cadmium, ebenfalls elektrolytisch abgeschieden.

Als Bleibad diente eine Lösung von Bleiperchlorat, die ca. 2,5% Blei und etwa 5% freie Perchlorsäure enthielt. Der Elektrolyt wurde hergestellt durch Auflösen der berechneten Menge Bleioxyd in einer wäßrigen Perchlorsäurelösung. Zur Verhinderung von Auswüchsen auf der Kathode wurde dem Bad noch eine Spur Gelatine zugefügt. Als Anode diente ein Bleiblech, das die Kathode konzentrisch umgab. Bei einer Stromstärke von 0,01 Amp./cm^2 konnte ich auf diese Weise mattglänzende, völlig glatte Bleiüberzüge von ca. 0,7 mm Dicke erhalten.

In entsprechender Weise wurde aus einem schwefelsauren Bade unter Verwendung einer Zinkanode ein Zinküberzug der Kathode hergestellt. Es gelang mir allerdings in keinem Fall, so glatte und dichte Niederschläge wie beim Blei zu erzielen. Ich war daher gezwungen, bedeutend dickere Niederschläge herzustellen, welche nachträglich mit der Feile geglättet werden mußten.

Für die Abscheidung von Cadmium auf der Kathode benützte ich ein Cyanidbad und als Anode 8 Reincadmiumstäbe, welche regelmäßig um die Kathode angeordnet wurden. Bei einer Strom-

dichte von 0,005 Amp./cm² konnte ich auf diese Weise glänzende, glatte Überzüge von ca. 1 mm Dicke erhalten.

Um die Überspannung des Wasserstoffs in saurer Lösung an diesen Kathoden noch zu erhöhen, wurden sie in einer Lösung von Quecksilbernitrat, welche ca. 1% freie Salpetersäure enthielt, unter Verwendung einer Anode aus reinem Quecksilber bei einer Stromdichte von 0,01 Amp./cm² amalgamiert.

Diese Kathoden haben vor den, nach dem Schoop'schen Verfahren hergestellten, den Vorzug, daß die Metallbeschläge schon bei geringer Dicke sehr haltbar sind. Zudem ließen sich die Kathodenmetalle in sehr reiner Form niederschlagen. Diese Tatsache ist im Hinblick auf eine möglichst hohe Überspannung des Wasserstoffs an der Kathode äußerst wichtig. Eine Erneuerung des Belages ist bei solchen Kathoden ebenfalls sehr einfach, indem der oberflächliche Belag mit Salzsäure leicht weggelöst werden kann, wonach die Silberschicht unangegriffen zurückbleibt und entsprechend neu galvanisiert werden kann. Gegen Temperaturschwankungen sind diese Kathoden weitgehend unempfindlich, sodaß auch Reduktionen bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden können.

Um die Kathodenpotentiale messen zu können, führte ich durch den Verschluß des Reduktionsraumes längs der Kathode einen Stromschlüssel, bestehend aus einem 7 mm weiten Glasrohr, ein. Sein unteres Ende war im Bereiche der stromdurchflossenen Lösung auf etwa 1,5 mm Durchmesser ausgezogen, sodaß praktisch auf der Kathode kein Stromschatten entstehen konnte. Die Spitze wurde leicht abgeschliffen und möglichst dicht an das Kathodenmetall angelegt. In das obere Ende des Schlüssels wurde die Vergleichselektrode mit einem Schliff eingesetzt. Als Füllung diente auch hier gesättigte Kaliumsulfatlösung. Um ein Auslaufen zu verhindern, wurde die Füllung des Hebers in seinem untersten Ende durch einen Zusatz von etwas Agar-Agar zu einer Gallerte verfestigt.

c) *Die Anode und der Anodenraum.* Als Anode verwendete ich entweder einen Zylinder aus reinem Zinkblech von 2 mm Dicke, 12 cm Höhe und 12 cm Durchmesser, oder einen Blei-

zylinder gleicher Abmessungen, der durch enges Aufrollen eines dünnen Bleirohres hergestellt wurde. Um den Zinkzylinder möglichst gegen Angriff durch den Anolyten zu schützen, wurde er durch Eintauchen in metallisches Quecksilber stark amalgamiert. Die Verwendung einer Zinkanode hat den Vorteil, daß keinerlei oxydierende Ionen im Anodenraum auftreten, die durch Diffusion in den Kathodenraum eine Reoxydation des Katholyten herbeiführen könnten. Dem gegenüber steht der Nachteil, daß sich die Anode mit der Zeit verbraucht und Zinkionen in die Versuchslösung im Kathodenraum gelangen können; ja es kann sogar vorkommen, daß sich auf der Kathode bei langer Reduktionsdauer ein leichter Zinkbelag bildet.

Der Zinkanode gegenüber hat die Verwendung der Bleispirale den Vorzug, daß sie gänzlich unangegriffen bleibt. Sie überzieht sich mit der Zeit mit einer regelmäßigen Schicht von Bleisuperoxyd und kann unbegrenzt verwendet werden. Gleichzeitig läßt sie sich auch als Kühler für den Anolyten verwenden. Bei der Reduktion entstehen jedoch an der Bleianode Perschwefelsäure und Spuren von Ozon, die, falls sie in den Kathodenraum gelangen, eine Reoxydation des Katholyten hervorrufen würden.

Zur Verhinderung der Diffusion vom Anodenraum in den Kathodenraum wurde daher sowohl bei der Verwendung einer Zinkanode, als auch bei einer Bleianode konzentrisch zwischen Kathodendiaphragma und Anode eine weitere Tonzelle geschaltet, die mit Schwefelsäure gleicher Konzentration gefüllt wurde wie die Versuchslösung im Kathodenraum.

Der äußere Anodenraum wurde mit 2-n. Schwefelsäure aufgefüllt. Reduktionszelle, äußere Tonzelle und Anode stehen in einem geräumigen Becherglas. Störung durch Persulfat oder Ozon wurde bei dieser Anordnung nie beobachtet.

2. Das Titrationsgefäß

Für die Titration von derart luftempfindlichen Lösungen, wie Niob(3)-Salze es sind, war es unumgänglich, einen Titrierbecher zu schaffen, bei dem unter völligem Luftabschluß gearbeitet werden kann. *W. D. Treadwell* und *R. Nieriker* (38) benützten für der-

artige Titrationen eine Anordnung, in welcher mit luftfreiem, wasserstoffhaltigem Stickstoff gearbeitet wurde. Es zeigte sich jedoch, daß sich diese Gasatmosphäre für Titrationen mit Permanganat gar nicht eignet, wenn der Endpunkt mit einer Platinsonde bestimmt wird. Auch in bezug auf Demontierbarkeit ließ ihre Apparatur noch zu wünschen übrig. Durch eine Reihe von Verbesserungen gelang es mir, die bestehenden Mängel ziemlich vollständig zu beseitigen. Die verbesserte Apparatur, wie sie in Fig. 5 dargestellt ist, soll daher im folgenden genau beschrieben werden.

Der Titrierbecher besitzt konische Form, sodaß die zu titrierenden Flüssigkeitsmengen in weiten Grenzen variiert werden können. Am Umfange des Titriergefäßes sind 4 Normalschliffe A, B, C, D angebracht zur Aufnahme

eines Gaseinleitungsrohres
einer Strombrücke
einer Bürette für Oxydationsmittel
einer Potentialsonde.

In den Schliffdeckel des Gefäßes ist die Bürette E für die Reduktionslösung eingesetzt. Ferner ist mit dem Quecksilberverschluß F ein Rührer eingeführt und der Stutzen G für die Gasableitung angeschmolzen.

Das Gaseinleitungsrohr für den zur Spülung des Gefäßes verwendeten Stickstoff mündet am tiefsten Punkt des Bechers und kann auch zur Entleerung des Titrationsgefäßes benutzt werden. An das Einleitungsrohr ist mit Quecksilberverschluß eine kleine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure angeschlossen, die als Strömungsmesser für das Spülgas dient.

Als Stromschlüssel dient eine 5 mm weite Glasröhre, die mit gesättigter Kaliumsulfatlösung gefüllt ist. Um ein rasches Auslaufen zu verhindern, ist das untere Ende mit einem Pfropfen aus Filterpapier verschlossen. In das obere Ende des Stromschlüssels kann mit einem Schliff direkt die Normalkalomel-Vergleichselektrode eingefügt werden.

Die Potentialsonde besteht, wie bei der Hilfselektrode, aus einer kleinen Platindrahtspirale, die in den Schliff D des Bechers eingesetzt wird. Sie reicht in die unmittelbare Nähe der Gaseinleitung und der Strombrücke.

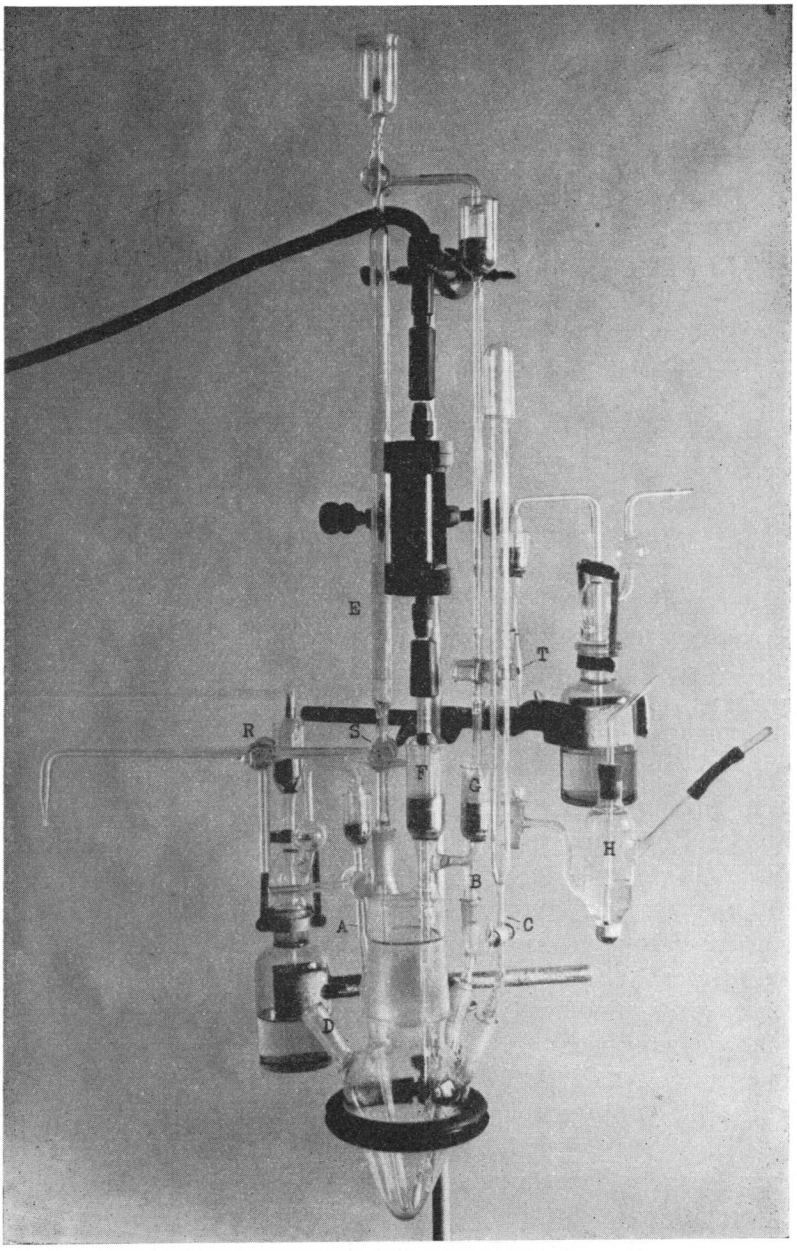


Fig. 5

Die Bürette E für die Reduktionslösung steht mit einem seitlichen Kapillaransatz mit dem obern Ende des Steigrohres der Kathode in Verbindung. Das obere Ende der Bürette ist mit dem Gasableitungsstutzen G verbunden. An diesen letzteren ist eine kleine Waschflasche angeschlossen, die verhindert, daß von außen Luft in den Becher gelangen kann. Durch entsprechende Stellung der Hähne R, S, T ist es möglich, das Spülgas wahlweise durch alle Teile des Titrierbechers strömen zu lassen und es auch noch zur Rührung an der Kathode zu verwenden. Dadurch wird erreicht, daß aller Sauerstoff aus der Apparatur vollständig ausgetrieben werden kann, eine Grundbedingung für zuverlässige Titrationen von sauerstoffempfindlichen Lösungen.

Für die zusätzliche mechanische Rührung sorgt ein kleiner Schraubenrührer. Er ist so schmal, daß er ohne weiteres durch den Quecksilberverschluß herausgezogen werden kann. Durch eine Metallführung ist er in seiner Lage fixiert. Den Antrieb erhält er mittelst einer flexiblen Welle von einem seitlich montierten Elektromotor.

Diese vorstehend geschilderte Titrationsapparatur eignet sich natürlich ohne weiteres auch für alle gewöhnlichen Titrationen mit visueller oder potentiometrischer Endpunktbestimmung. Durch Heizung mit einer kleinen, dreistufig regulierbaren elektrischen Heizkalotte kann auch bei erhöhter Temperatur gearbeitet werden, wodurch das Titrationsgefäß wirklich allgemein anwendbar wird.

Wie Fig. 6 zeigt, kann dieses Gefäß auch auf einfachste Art mit einem Cadmium- bzw. Zinkreduktor kombiniert werden. In einem der 4 seitlichen Normalschliffe kann ein solcher Reduktor mit Metallfilter eingesetzt werden. Statt der Bürette E (Fig. 5) wird in diesem Falle die Potentialsonde in den Deckel des Gefäßes eingesetzt. Der von uns verwendete Reduktor besteht aus einem 15 cm langen Hahnrohr von 1,5 cm lichter Weite. Das obere Ende wurde etwas erweitert, daß er ca. 50 ccm Untersuchungslösung aufzunehmen vermag. Der Reduktor ist mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. In die eine Bohrung ist ein Fülltrichter mit Hahn eingeführt, die zweite Bohrung nimmt ein Kapillarrohr auf, welches einerseits mit der Gasableitung G und anderseits mit einer Saugvorrichtung in Verbindung

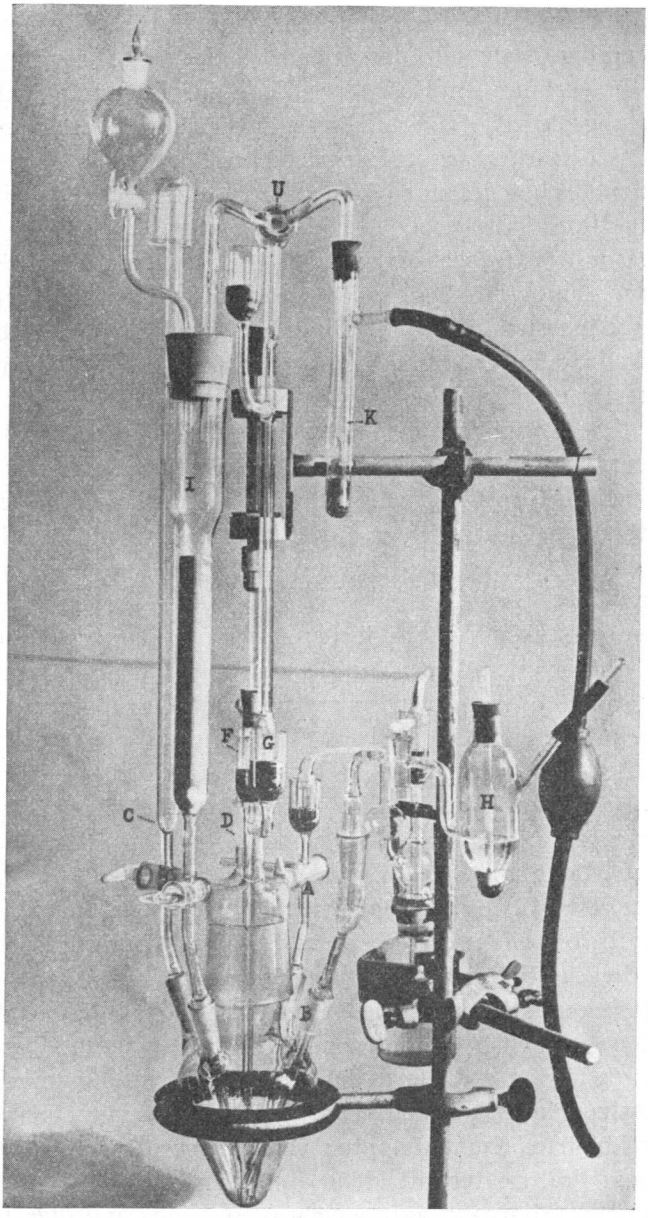


Fig. 6

steht. Das zwischen die Saugvorrichtung und die Mündung des Kapillarrohres im Reduktor geschaltete Qecksilberventil verhindert, daß von außen Luft in den Reduktor oder in das Titrationsgefäß gelangen kann. Durch sinngemäße Stellung des Dreiweghahns U kann Versuchslösung aus dem Becher in den Reduktor gesaugt werden, dessen Auslaufspitze zu diesem Zwecke am tiefsten Punkt des Titrationsbechers mündet. Anderseits ist es möglich, die im Reduktor befindliche Lösung in den Titrierbecher zu entleeren. Diese Anordnung gestattet, ein und dieselbe Lösung mehrere Male den Reduktor passieren zu lassen, ohne daß sie mit Luft in Berührung kommt.

3. Die Gasreinigungsanlage

Einen wesentlichen Teil der gesamten Anlage bildet die Apparatur zur Gewinnung absolut sauerstoff-freier Spülgase. Als zweckmäßig erwiesen sich Kohlensäure und Stickstoff, wogegen in Verbindung mit einer Platinsonde Wasserstoff ungeeignet ist.

Eine Absorption der letzten Spuren Sauerstoff aus der Kohlensäure, wie sie in Stahlflaschen erhältlich ist, durch geeignete Waschflüssigkeit erfordert aber eine umfangreiche Apparatur und ist dennoch nicht sehr zuverlässig. Die Herstellung reinster Kohlensäure in größeren Mengen aus geschmolzenem Kaliumkarbonat mit luftfreier Salzsäure würde solche Quantitäten Karbonat erfordern, daß dieses Verfahren zum vornherein ausscheidet. Ich verzichtete daher gänzlich auf die Anwendung von Kohlensäure und verwendete auch bei der Titration saurer Lösungen mit bestem Erfolg reinsten Stickstoff.

a) *Die Absorptionsapparatur.* Der als Medizinalstickstoff in Stahlflaschen erhältliche Stickstoff ist bereits von sehr großer Reinheit. Er enthält nur wenige Zehntelprozente Sauerstoff. Zur Entfernung dieser letzten Spuren leiteten wir das Gas durch ein Kontaktrohr über fein verteiltes Kupfer mit Kieselgur als Träger. Unter diesen Bedingungen wird schon bei 200° C der Sauerstoff vom Kupfer sehr rasch aufgenommen. Günstige Resultate erzielte ich mit einer nach *F.R.Meyer* und *G.Ronge* (39) hergestellten Ab-

sorptionsmasse. „250 g $CuCl_2.2\,aq$ werden in 2 Lit. Wasser gelöst, 250 g Infusorienerde zugegeben und unter starkem Rühren mit einer Lösung von 200 g NaOH in 500 ccm Wasser bei 60° C gefällt. Nach ca. 10 Min. wird die Masse in 10 Lit. dest. Wasser gegossen. Nach dem Absitzen des Niederschlages wird das überste-

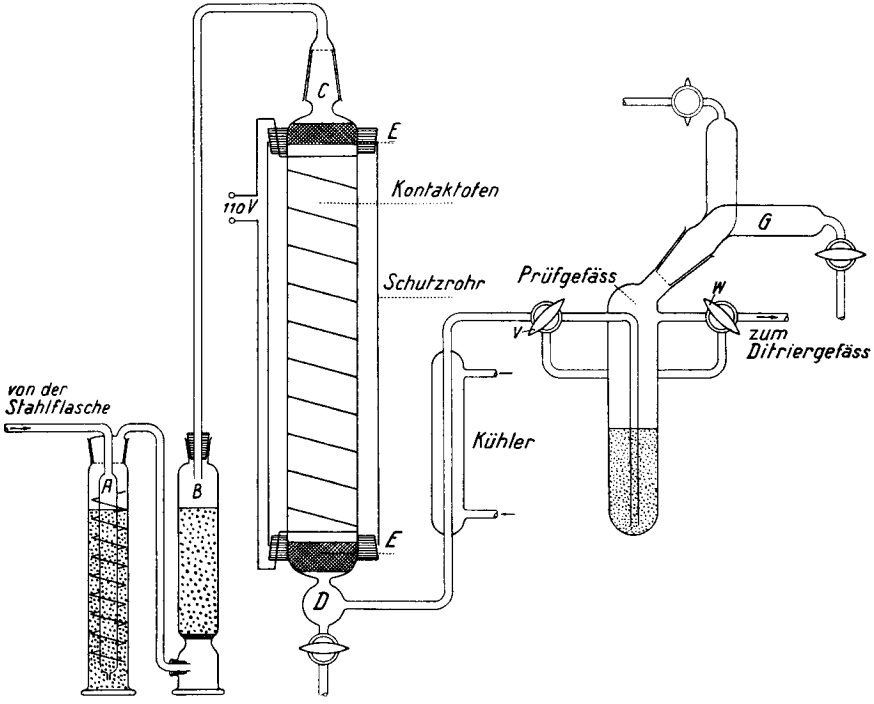


Fig. 7

hende Wasser abgehebert und die Oxydmischung auf einer großen Nutsche abgesaugt. Der nasse Kuchen wird mit einem Spatel auf mindestens 5 mm kleine Stücke zerschnitten und im Trockenschrank bei 150—180° C vollständig getrocknet, bis die Stücke einen bräunlichen Schimmer haben. Dieses Material wird durch Sieben auf einem weitmaschigen Drahtnetz von Staub befreit und in den Absorptionsturm eingeführt. Durch den Turm wird Wasserstoff geleitet. Ist die Luft aus dem Rohr verdrängt, so wird es auf

200° C geheizt. Die Substanz auf dem Kieselsäureträger zersetzt sich und nimmt schließlich eine dunkelviolette Farbe an, womit sie zur Verwendung bereit ist."

Der Kontaktofen besteht aus einem 75 cm langen und 4 cm weiten Glasrohr. Am obern Ende C (Fig. 7) wird der Stickstoff nach Vorreinigung in einer Waschflasche A (konz. H_2SO_4) und einem Trockenturm B (NaOH) eingeleitet. Die Gasableitung D am untern Ende besitzt eine kugelige Erweiterung. In ihr sammelt sich das bei der Regeneration gebildete Wasser und dieses kann von Zeit zu Zeit durch einen Hahn abgelassen werden. Die Kontaktmasse ist oben und unten durch eine Asbestschicht E abgeschlossen. Das Rohr ist außen spiralförmig mit einem 3 mm breiten Heizband bewickelt, sodaß trotzdem die Reaktionsmasse dauernd beobachtet werden kann. Die Wicklung wird mit einem Regulierwiderstand direkt an die Lichtleitung angeschlossen. Bei einer Stromstärke von 4,2 Amp. ist das Rohr in ca. 15 Min. auf die notwendige Temperatur von 200° C aufgeheizt. Zum Schutze gegen Wärmestrahlung ist der Absorptionsturm von einem 7 cm weiten Schutzrohr aus Glas umgeben.

Der Apparat ist bedeutend leistungsfähiger, als der übliche Verbrennungsofen mit Kupferspänen. Der Aufbau aus Glas ermöglicht eine dauernde Überwachung der Kontaktmasse. Man erkennt an einer gelben Zone sehr deutlich die Grenze zwischen Kupferoxyd und unverbrauchtem Metall. Ist der ganze Rohrinhalt nahezu erschöpft, so genügt zur Regenerierung ein Wasserstoffstrom, der mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 3—4 Blasen pro Sekunde bei 200° C durch den Turm geleitet wird. Es ist wichtig, daß nur mit geringer Strömungsgeschwindigkeit reduziert wird, damit die Aktivität des Kontaktes nicht durch Überhitzung vermindert wird. Die frisch reduzierte Masse reicht für einen mäßigen Stickstoffstrom während 40—60 Std.

Bei der Reaktionstemperatur von nur 200° C ist der Dissoziationsdruck des Sauerstoffes am Kupferoxyd viel geringer, als bei der Verwendung von dichten Kupferspänen, die auf 600—700° C erhitzt werden müssen, um die nötige Reaktionsfähigkeit zu erreichen. Dementsprechend ist auch die reinigende Wirkung der Absorptionsmasse bedeutend größer. Nach einem Prüfver-

fahren von *H. Kautsky* und *A. Hirsch* (40) soll sich im derartig gereinigten Gas nur noch ein Sauerstoffgehalt von $4 \cdot 10^{-5}$ % befinden.

b) *Kontrolle des Stickstoffs auf Spuren von Sauerstoff.* Zur Prüfung des Spülgases auf Sauerstoff leiteten wir dasselbe durch eine ätzalkalische Suspension von weißem Manganohydroxyd. Infolge der Bildung von Braunstein wird der schneeweiße Niederschlag durch Spuren von Sauerstoff sofort braun gefärbt.

Zur Kontrolle passiert das Gas eine kleine Waschflasche (in Fig. 7 „Prüfgefäß") zu ¾ mit 2-n. NaOH gefüllt. Seitlich in einem Schliff drehbar angeordnet, ist das Ansatzrohr G, das mit einigen Kristallen $MnSO_4 . 7$ aq beschickt ist. Ist das gesamte Prüfgefäß durch hinreichendes Durchperlen von Stickstoff von jeder Spur Sauerstoff befreit, so läßt man durch Drehen des Ansatzes um 180° ein wenig von dem Manganosalz in die Natronlauge fallen. Es entsteht ein schneeweißer Niederschlag, der bei Abwesenheit von jeder Spur Sauerstoff auch nach stundenlangem Gebrauch nicht verfärbt wird.

Zu Beginn eines Versuches wurde der Stickstoff jeweils unter Umgehung des Kontrollgefäßes durch entsprechende Stellung der Hähne V und W (Fig. 7) direkt durch das Titrationsgefäß geleitet. Die Kontrollapparatur wurde erst kurz vor der Titration eingeschaltet.

4. Versuchsanordnung zur Kolorimetrie

Da bei der Reduktion von Nioblösungen intensive Färbungen auftreten, schien es interessant, die Reduktion auch kolorimetrisch während der Elektrolyse verfolgen zu können. Das Zeißsche Stufenphotometer nach Pulfrich, welches uns für die Messungen zur Verfügung stand, mußte daher so ergänzt werden, daß die Füllung der Meßküvetten unter Luftabschluß erfolgen konnte. Zu diesem Zwecke versah ich die Meßgefäße mit einem luftdicht schließenden Hartgummideckel, der mit einer Gummidichtung mittelst zweier kleiner Spannschrauben auf die Küvette gepreßt wird. In den Deckel ist ein kapillares Einleitungs- und Ableitungsrohr, ebenfalls aus Hartgummi, eingeschraubt. Das Einleitungsrohr wurde mit dem Dreiweghahn R (Fig. 5) durch ein möglichst kur-

zes Kapillarrohr verbunden, während das Ableitungsröhrchen in den Fülltrichter der Reduktionszelle mündet. Statt die Versuchslösung aus dem Kathodenraum in die Bürette E (Fig. 5) zu leiten, ist es mit dieser Anordnung möglich, die Meßküvette bei entsprechender Stellung von R zu füllen. Auch ein Ausspülen der Küvette mit reinem Stickstoff vor der Messung ist bei sinngemäßer Stellung der Hähne R, S und T möglich, sodaß also während der Messung keine Reoxydation der Versuchslösung eintreten kann. Als Meßgefäß verwenden wir die zum Kolorimeter gehörige Küvette von 5,00 mm Schichtdicke.

5. Messung der Potentiale

Die Messung aller Potentiale und die Aufnahme von Titrationskurven bei elektrometrischer Bestimmung des Endpunktes erfolgten nach der Kompensationsmethode. Als Kompensator stand mir ein von der Firma Trüb Täuber in Zürich hergestelltes Präzisionsinstrument zur Verfügung, das die unmittelbare Ablesung von Millivolt gestattet. Als Nullinstrument diente ein Drehspulgalvanometer mit einer Stromempfindlichkeit von $3 \cdot 10^{-8}$ Amp. pro Skalenteil.

Wie die vorstehende Beschreibung zeigt, wurden für die ganze Apparatur nach Möglichkeit keine Schlauchverbindungen und nur einfach gebohrte Gummistopfen verwendet. Bekanntlich diffundiert ja Sauerstoff durch Gummischläuche hindurch und mehrfach gebohrte Stopfen lassen sich nach unseren Erfahrungen nur in den seltensten Fällen völlig dicht aufsetzen. Die Verbindung sämtlicher Apparateteile mit Normalschliffen oder Quecksilberverschlüssen hat neben der völligen Dichtheit den Vorteil, daß alle Teile sehr rasch und leicht ausgewechselt und vertauscht werden können. Dieser Aufbau kann daher sehr empfohlen werden und gestattet, daß jeder einigermaßen geübte Analytiker sofort mit der Apparatur zu arbeiten vermag. Der Vorteil der Schliffverbindung erwies sich als so wesentlich, daß die von *F. Sommer* (41) und *W. R. Schoeller* (42) geäußerten Bedenken (zu starre und zu kostspielige Apparatur) zumal bei ständigem Arbeiten mit der Einrichtung nicht schwerwiegend sind. Zur Vorsorge wurden zu-

dem alle Schliffverbindungen mit je 2 kleinen Zuhaltefedern gegen selbständiges Lösen gesichert. In Fig. 5 und 6 sind solche Anordnungen z. T. deutlich erkennbar. Die Zuverlässigkeit der gesamten Apparatur und die vollständige Entlüftung der Titrierbecher wurde verschiedentlich mit der oben erwähnten Manganosuspension geprüft. Der Niederschlag blieb stets schneeweiß und Titrationen mit genau bekannten Ausgangslösungen ergaben vollständig genaue Resultate.

III. Arbeitsweise

1. Reduktion mit Metallfiltern

Zur Ausführung einer Reduktion im oben beschriebenen Zink- oder Cadmiumreduktor wird dieser zunächst bis zu der knapp über der Metallfüllung angebrachten Marke mit Säure gleicher Konzentration wie in der Versuchslösung aufgefüllt. Durch den Tropftrichter wird sodann die abgemessene Probe der Versuchslösung in den Reduktor einfließen gelassen. Durch den Hahn des Reduktors fließt die reduzierte Lösung in den völlig entlüfteten Titrierbecher. In dem Maße, wie die Lösung aus dem Reduktor ausfließt, (ca. 50 ccm in 30 Min.) strömt durch das Verbindungsrohr bei entsprechender Stellung des Hahnes U (Fig. 6) aus dem Titrierbecher reiner Stickstoff in das obere Ende des Reduktors nach. Soll die reduzierte Lösung ein zweites Mal durch den Reduktor fließen, so wird mit der Saugvorrichtung nach Umstellung des Hahnes U die Lösung aus dem Titrierbecher wieder in den Reduktor gesaugt. Da sich der obere Teil desselben beim ersten Durchlauf der Versuchslösung mit reinem Stickstoff gefüllt hat, ist eine Reoxydation bei dieser Operation nicht zu befürchten. Durch erneutes Umstellen von U kann jetzt die Lösung wieder in den Becher zurückfließen, wobei sie also zum dritten Mal das Metallfilter passiert.

Die beim letzten Durchlauf einer Reduktion im Filter verbleibenden Reste der Versuchslösung werden durch reines Lö-

sungsmittel, das aus dem Tropftrichter zugegeben wird, in den Titrierbecher gespült. Nach beendigter Waschung enthält der bis zur Marke gefüllte Reduktor die gleiche Menge reines Lösungsmittel wie unmittelbar vor der Reduktion. Während der ganzen Reduktion soll das Reduktionsmetall von der Flüssigkeit bedeckt bleiben, denn nur so lassen sich Gaseinschlüsse im Filter vermeiden, die eine starke Verminderung der aktiven Oberfläche der Metallschicht zur Folge hätten.

Die im Titrierbecher vorliegende reduzierte Lösung kann nun nach den bekannten Methoden der potentiometrischen Titration geprüft werden.

2. Elektrolytische Reduktion

Zur Ausführung einer elektrolytischen Reduktion wird wie folgt vorgegangen: Zunächst wird die zur Verwendung kommende Kathode frisch amalgamiert, sorgfältig gereinigt und getrocknet. Die Reduktionszelle wird hierauf gemäß Fig. 1 zusammengestellt. Tonzelle und Vorratsgefäß sollen ebenfalls völlig trocken sein, damit keine unkontrollierbare Verdünnung der Versuchslösung eintritt.

Die üblichen Tonzellen werden vor ihrer Verwendung als Diaphragma 2—3 Tage in 20-proz. Natronlauge eingelegt und hernach gründlich mit Wasser gespült. Das Waschwasser, welches durch die Zellen hindurchgesaugt wird, ersetzt man allmählich durch verdünnte Salzsäure und wäscht erneut bis zum Verschwinden der Chlorreaktion nach. Die reinen Zellen werden bei 100° C scharf getrocknet und solchermaßen vorbereitet für die Reduktion verwendet.

Die Reduktionszelle wird mit der Versuchslösung gefüllt und einige Minuten ruhen gelassen, bis das Diaphragma vollständig durchtränkt ist. Erst jetzt wird die äußere Tonzelle mit Schwefelsäure gleicher Konzentration wie die Versuchslösung gefüllt und der Anodenraum mit 2-n. Schwefelsäure aufgefüllt. Durch Einschalten des Stromes wird die Reduktion in Gang gesetzt. Als günstig haben sich Stromdichten von $D_K = 1—5$ Amp./dm² erwiesen. Durch eine zu hohe Stromdichte kann der Verlauf der Re-

duktion verzögert werden, infolge der störenden Wirkung der Gasblasen an der Kathode, oder es kann auch zu einer Metallabscheidung aus der Lösung auf der Kathode kommen. Durch Kühlung mit Leitungswasser von Anode und Kathode wird die Temperatur auf ca. 10^0 C gehalten.

Mit Hilfe einer Saugvorrichtung *) wird ein Überdruck des Katholyten gegen den Anolyten von 2—3 cm Wassersäule aufrecht erhalten. Dadurch wird eine Kataphorese des Anolyten in den Kathodenraum sicher verhindert. Durch den Überdruck im Kathodenraum kann wohl ein kleiner Verlust an Versuchslösung eintreten, nicht aber eine unerwünschte Konzentrationsänderung.

Der noch im Kathodenraum befindliche Sauerstoff wird durch den kathodisch entwickelten Wasserstoff allmählich verdrängt und durch die Gasableitung aus der Apparatur ausgetrieben.

Das obere Ende des Steigrohres der Kathode wird mit Hilfe eines kurzen Schlauchstückes mit der Titrationsapparatur verbunden.

Inzwischen wird durch völlig luftfreien Stickstoff das Titriergefäß und die Bürette E (Fig. 5) während einer halben Stunde ausgespült. Durch Verschließen der Gasableitung G mittelst des Hahns T in der Titrationsapparatur kann nun der Stickstoff aus dem Titrierbecher durch die Reduktionszelle geleitet werden, wo er eine intensive Rührung des Katholyten bewirkt.

Soll das Potential der Versuchslösung in der Reduktionszelle während der Elektrolyse verfolgt werden, so verwendet man die in Fig. 2 beschriebene Hilfselektrode. Durch Verschließen des Hahns E (Fig. 2) wird durch den kathodisch entwickelten Wasserstoff die Lösung aus der Reduktionszelle durch den Hahn F in die Meßzelle gedrückt. Nachdem sich genügend Lösung darin befindet, wird die Gasableitung wieder geöffnet und dadurch die leitende Verbindung Meßzelle/Kathodenraum unterbrochen, und die Messung des Potentials der reduzierten Lösung kann unabhängig vom Stromdurchgang durch die Reduktionszelle erfolgen. Nach beendigter Messung kann die Lösung aus der Hilfselektrode durch Öffnen von F wieder in die Reduktionszelle zurückfließen.

---

*) Vgl. dazu *W. D. Treadwell* und *R. Nieriker*, Helv. **24**, 1067 (1941).

Die Entnahme von Flüssigkeitsproben aus der Reduktionszelle erfolgt in der Weise, daß durch Verschließen der Wasserstoffableitung der Reduktionszelle der kathodisch abgeschiedene Wasserstoff die Lösung aus der Zelle durch das Steigrohr der Kathode auspreßt.

Soll die ausfließende Lösung zur Titration Verwendung finden, so wird durch sinngemäße Stellung von R und S die Lösung in die Bürette E hochsteigen gelassen. Der Hahn T muß dabei so gestellt sein, daß sowohl das Spülgas aus dem Titrierbecher als auch der Stickstoff in der Bürette entweichen kann. Durch Umstellung von R wird die reduzierte Lösung bis an die Auslaufspitze der Bürette herabfließen gelassen, worauf man durch erneutes Umstellen des Hahns R die Lösung bis zur obern Marke in der Bürette hochsteigen läßt. Ist die Bürette vollständig gefüllt, so wird die Gasableitung der Reduktionszelle wieder geöffnet. Die in der Bürette vorhandene Lösung kann nun in genau abgemessener Menge in den Titrierbecher vorgelegt, oder zur Titration einer vorgelegten Lösung verwendet werden. In entsprechender Weise kann die Versuchslösung aus dem Reduktor entnommen werden und statt in die Bürette E durch Umstellung des Hahns R in die Meßküvette des Kolorimeters geleitet werden. Durch hinlängliches Durchspülen der Küvette mit Lösung wird eine einwandfreie Füllung gewährleistet. Die überschüssige Lösung gelangt hierbei durch das Überlaufsröhrchen der Küvette über den Fülltrichter in den Reduktor zurück. Da die Meßküvette etwas höher steht als der Flüssigkeitsspiegel im Reduktor, gelingt es ohne weiteres, die Lösung aus der Küvette nach beendeter Messung wieder in den Reduktor zu entleeren. Mit einem Minimum an Versuchslösung ist es also möglich, die Farbänderung während der Reduktion im Kolorimeter messend zu verfolgen.

Derartige Bestimmungen, im Zusammenhang mit entsprechenden Titrationen, sollen nun im folgenden mitgeteilt werden.

IV. Herstellung und Titerbestimmung der Lösungen

1. Nioblösungen

Wie schon in der Einleitung kurz angeführt, ist die Herstellung molekulardisperser Niob- oder Tantallösungen von entscheidender Bedeutung für die Möglichkeit einer quantitativen Reduktion des Niobs für sich oder in einem Gemisch mit Tantalsäure.

Als in Säuren lösliches Salz des Niobs kommt einzig $NbCl_5$ in Frage. Es ist in Schwefel- und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur löslich, unterliegt jedoch sowohl an feuchter Luft als auch in Lösung der Hydrolyse, die zur teilweisen Abscheidung eines Oxydhydrates führt. Unter gewissen Vorsichtsmaßnahmen, von denen später noch die Rede sein wird, kann diese Hydrolyse stark verzögert und sogar vollständig unterdrückt werden.

Da Niob normalerweise als Pentoxyd vorliegt, muß es bei Verwendung des Pentachlorides zuerst in dieses übergeführt werden. Es stehen dazu verschiedene Wege offen:

a) Nach einem von *F. Ott* (18) vorgeschlagenen Verfahren wird das Pentoxyd in inniger Mischung mit Zuckerkohle reduzierend erhitzt und das Reaktionsprodukt unter peinlichem Luftausschluß bei etwa 400° C mit gasförmigem Chlor in Pentachlorid übergeführt.

b) Nach einem Verfahren von *W. Biltz* (43) wird das Oxyd durch Behandeln mit Schwefelwasserstoffgas, das mit Schwefelkohlenstoff gesättigt ist, 5 Std. lang bei 1000° C behandelt, zur Überführung in ein Sulfid, das seiner Zusammensetzung nach ungefähr zwischen den Verbindungen Nb_2S_3 und Nb_2S_4 liegt. Das Sulfid wird anschließend wie unter a) angegeben chloriert.

c) Eine weitere Möglichkeit, welche von uns näher untersucht wurde *), besteht in einer Behandlung des Niobpentoxydes bei ca. 400° C mit gasförmigem Chlor, welches mit Tetrachlorkohlenstoff gesättigt ist. Dabei ist auf völligen Luftausschluß zu achten.

---

*) Bei der Ausführung der Versuche hat Herr cand. chem. Robinet mitgewirkt.

Die beiden erstgenannten Methoden eignen sich nicht, um eine vorliegende Probe quantitativ in das Chlorid überzuführen, womit sie für unsern Endzweck, einer analytischen Bestimmung des Niobs, ausscheiden.

Zahlreiche Versuche nach der dritten Methode ergaben neben Niobpentachlorid stets einen überwiegenden Anteil Nioboxychlorid, der sich, entgegen andern Autoren, nicht vollständig in verdünnter Salz- und Schwefelsäure löste. Es mußte daher auf die Verwendung des Chlorides verzichtet, und die Lösung direkt aus dem Oxyd hergestellt werden.

Grundsätzlich eignet sich für die Reduktion sowohl eine salzsaure wie eine schwefelsaure Nioblösung. Phosphorsäure ist, wie orientierende Versuche übereinstimmend mit *W. D. Treadwell* und *R. Nieriker* (38) ergeben haben, als Lösungsmittel ungeeignet. Sie verschiebt nämlich, infolge der Bildung von komplexer Niobphosphorsäure, das Nb(3)/Nb(5)-Potential so stark nach der unedlen Seite, daß sowohl mit Cadmium und Zink, als auch elektrolytisch eine quantitative reproduzierbare Reduktion nicht stattfindet. Flußsäure, in der sich Niob- und Tantalpentoxyd auch in geglühtem Zustande sehr gut lösen, verhindert die Reduktion quantitativ. So blieb eine schwefelsaure Nioblösung, welche einige Prozente Flußsäure enthielt, nach Durchfluß durch den Cadmiumreduktor vollständig farblos, und im elektrolytischen Reduktor konnte eine meßbare Reduktion ebenfalls nicht festgestellt werden.

Für die Herstellung salzsaurer Lösungen, ausgehend vom Pentoxyd, hat *T. B. Osborne* (25) unter Anwendung von konzentrierter HCl eine brauchbare Vorschrift angegeben. Da aber das Arbeiten mit derart starker Salzsäure, wie sie nötig ist, um das Niob in Lösung zu halten, sehr unangenehm ist, und das Auftreten von freiem Chlor an der Anode umfassende Schutzmaßnahmen erfordern würde, verzichtete ich ganz auf die Anwendung von salzsaurer Lösung.

Für schwefelsaure Lösungen sind folgende Punkte zu beachten:

In heißer konz. Schwefelsäure ist Niobpentoxyd beträchtlich löslich, doch scheidet sich nach Erkalten ein Teil der Niobsäure wieder ab. Nach den Messungen von *Kiehl* und *Hart* (30), die sich

mit unsern Erfahrungen vollständig decken, bleiben bei 25° C ca. 15 g Niobpentoxyd pro 100 ccm konzentrierte 95,6-prozentige Schwefelsäure in Lösung. Es gelingt nicht, Niobpentoxyd in kalter Säure zu lösen. Selbst nach inniger Vermengung mit Oxalsäure, unter welchen Bedingungen Titansäure sich lösen läßt, bleibt alles Oxyd ungelöst zurück.

Verdünnte Schwefelsäure vermag bedeutend weniger Pentoxyd zu lösen. Die maximale Konzentration, welche *Kiehl* und *Hart* bei 3-m. Schwefelsäure erhalten konnten, ohne daß sich die Lösung trübte, betrug 0,038-m. Nb_2O_5. Es ist ihrer Ansicht nach nicht möglich, in schwächerer Säure als 3-m. eine beständige Lösung zu erhalten, selbst wenn die Verdünnung der konzentrierten Säure unter Eiskühlung erfolgt.

In allen bis jetzt bekannten Arbeiten wurden wegen der Schwierigkeit, ungetrübte Lösungen zu erhalten, die Reduktionen stets in Schwefelsäure einer 3 bis 10-m. Konzentration vorgenommen. Es bestehen aber gegen die Anwendung so hoher Konzentrationen vom analytischen Gesichtspunkt aus ernstliche Einwände.

Sowohl Cadmium als erst recht Zink oder eine elektrolytische Reduktion greifen Schwefelsäure in den angegebenen Konzentrationen erheblich an (Bildung von H_2S und andern Reduktionsprodukten). Die zulässige Grenze für eine analytisch einwandfreie Reduktion ohne Angriff der Schwefelsäure liegt bei einer Konzentration von ungefähr 6-n. Die folgende Zusammenstellung zeigt den Angriff der Säure mit steigender Konzentration bei der Reduktion an unserer amalgamierten Bleikathode bei 10° C.

Tabelle 2.

Säure-konzentration	Stromdichte Amp./cm²	Schwärzung von Pb-Acetatpapier durch H_2S	20 ccm Katholyt verbr. nach 1 Std. Reduktion 0,01-n. $KMnO_4$
2-n. H_2SO_4	0,1	keine	0,0 ccm
4-n. „	0,1	keine	0,0 „
5-n. „	0,1	kaum	0,10 „
6-n. „	0,1	deutlich nach 1 Std.	0,12 „
7-n. „	0,1	deutlich nach 15 Min.	0,15 „

Um verdünnte, echte Lösungen herzustellen, muß die Hydrolyse der Niobsäure verhindert werden. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, durch Zusatz von Komplexbildern das Ausfallen eines Oxydhydrates zum hemmen. *V. Schwarz* (28) fügte, wie schon früher erwähnt, Weinsäure zu, wogegen andere Autoren Zitronen- oder Bernsteinsäure empfehlen. Nach unsern Erfahrungen sind aber solche Lösungen nur unbedeutend beständiger als solche ohne Zusätze, wie dies aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

Tabelle 3.

Temp.	Weinsaure Nb-Lsg. 0,005-m. nach Schwarz	Bernsteinsaure Nb-Lsg. 0,005-m. nach Cunningham	Schwefelsaure Nb-Lsg. 0,005-m. ohne Zusätze
98°	nach 1 Std. starke Opaleszenz Nach 2 Std. Ausflockung	nach 1 Std. Ausflockung	nach 1 Std. Ausflockung
50°	Nach 3 Tagen klar.	Nach 5 Tagen starke Opaleszenz. Nach 6 Tagen Ausflockung.	
30°	Nach 7 Tagen völlig klar.	Nach 14 Tagen min. Bodenkörper.	
15°	nach 14 Tagen völlig klar	nach 14 Tagen min. Bodenkörper	nach 14 Tagen min. Bodenkörper

Lösungen mit Zusätzen von Wein- oder Bernsteinsäure unterliegen also beim Erwärmen sehr rasch der Hydrolyse. Lösungen ohne solche Zusätze zeigen bei denselben Bedingungen nur wenig schneller dieselbe Trübung. Solche Zusätze sind also nur geeignet, die Einsicht in den Reaktionsmechanismus und die Titrationen zu erschweren, eventuell müssen sogar Blindwerte für die Zusätze ermittelt werden, was natürlich die Genauigkeit einer Analyse nur ungünstig beeinflußt.

Nach unseren Erfahrungen läßt sich durch energische Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung auf ca. —10° C beim tropfenweisen Verdünnen der konzentrierten Lösungen die Hydrolyse vollständig unterdrücken. 0,01-n. Nioblösungen in 2—3-n. Schwefelsäure bleiben bei —4° C einige Wochen vollständig klar.

Für die Herstellung von Niob(5)sulfatlösungen stehen folgende 3 Methoden zur Verfügung:

a) Liegt das Pentoxyd in geglühtem Zustande vor, so werden die für 1 Lit. 0,01-n. Lösung benötigten 0,6645 g Substanz in einer Platinschale mit 10 ccm frisch dest. Flußsäure versetzt. Man behandelt in der Wärme unter Ersatz der verdampften Säure so lange, bis alles klar gelöst ist. Hierauf konzentriert man auf 2—3 ccm und läßt erkalten. Die Lösung versetzt man mit 15 ccm konz. Schwefelsäure und erwärmt vorsichtig auf dem Sandbad bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebel. Man raucht bei dieser Temperatur den größten Teil der Schwefelsäure ab, womit auch die Flußsäure vollständig entfernt wird. Es ist unbedingt notwendig, daß der letzte Rest der Flußsäure verflüchtigt wird, weil sonst durch den verbleibenden Rest ein Teil als Oxyfluorid $(ONbF_5)H_2$ gebunden wird und sich der Reduktion entzieht. Nach *V. Schwarz* soll das Niob als $Nb_2O_4(SO_4)$ in Schwefelsäure gelöst werden können. In konz. Säure dürfte eher eine Niob-Schwefelsäure vorliegen, etwa von der Formel $[(SO_4)_2NbO_2Nb(SO_4)_2]H_2$.

Ist durch das Abrauchen sämtliches Niob in die lösliche Form übergeführt, so wird der Inhalt der Schale quantitativ mit konz. Schwefelsäure in einen 100 ccm Maßkolben gespült und noch so viel konz. Säure zugegeben, daß sich beim Verdünnen auf 1 Lit. die gewünschte Säurekonzentration ergibt. Der Maßkolben wird hierauf in eine Eis-Kochsalz-Mischung gestellt und unter ständigem Umschwenken tropfenweise mit Eiswasser aufgefüllt. Dabei ist zu beachten, daß die Temperatur nie über 0^0 C steigt. Den nahezu gefüllten Kolben bringt man in Wasser von 15^0 C und füllt nach Temperaturausgleich bis zur Marke auf. Diese Stammlösung wird im Eisschrank bei -4^0 C aufbewahrt. Sie bleibt 3—4 Wochen völlig klar.

b) Nach einer zweiten Methode wird das geglühte Nioboxyd (für 1 Lit. 0,01-n. Lösung 0,6645 g) mit 3—5 g Kaliumbisulfat aufgeschlossen. Der Aufschluß wird in konz. Schwefelsäure aufgenommen, und die Stammlösung wie unter a) angegeben fertiggestellt.

c) Liegt die Erdsäure als ungeglühtes Oxydhydrat vor, so läßt sich eine Stammlösung sehr einfach herstellen, indem man die

notwendige Menge Oxyd direkt mit der konz. Schwefelsäure versetzt. Durch mäßiges Erwärmen geht dieses leicht in Lösung. Diese Niobschwefelsäure wird wie unter a) zu 100 ccm Stammlösung verdünnt.

Zur Herstellung der Reduktionslösungen werden genau 20,0 ccm der Stammlösung in einen 200 ccm Maßkolben abpipetiert und unter Kühlung in Eiskochsalz mit Eiswasser auf 200 ccm verdünnt. Auch diese verdünnten Lösungen halten sich bei -4^0 C mehrere Tage unverändert. Es empfiehlt sich aber trotzdem, die verdünnten Lösungen sofort zu verwenden.

2. Tantallösungen

Für die Herstellung der Tantallösungen gelten die vorstehenden Vorschriften ohne Änderung. Auch Tantal-Stammlösungen halten sich bei tiefer Temperatur recht lange (ca. 2 Wochen). Jedoch sind die verdünnten Lösungen der Hydrolyse stärker unterworfen als die entsprechenden Nioblösungen und halten sich nur max. 5—6 Tage ohne Trübung.

3. Titerbestimmung

Obschon der Gehalt der Lösungen an Erdsäure durch die Verwendung genau abgewogener Mengen eigentlich bekannt war, wurde der Titer jeweils gravimetrisch kontrolliert.

20 ccm der Lösung werden mit etwas Wasser verdünnt und mit reinem Ammoniak exakt neutralisiert. Die neutrale Lösung wird mit 1—2 Tropfen Schwefelsäure wieder ganz schwach angesäuert und 15 Min. gekocht. Hierauf wird durch ein aschenfreies Filter filtriert und der Niederschlag auf dem Filter mit 1-prozentiger warmer Ammonnitratlösung und hernach mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Nitratreaktion auf Brucin gewaschen. Nach Trocknen bei 100^0 C wird verascht und der Rückstand im Platintiegel bei 1000^0 C zu Nb_2O_5 verglüht und als solches gewogen.

Bei Lösungen, in denen das Niob in reduzierter Form vorliegt, wird die abgemessene Probe durch Einleiten von Luft vorgängig wieder zur fünfwertigen Stufe oxydiert.

Um zu zeigen, daß eine Konzentrationsverschiebung während der Reduktion nicht stattfindet, wurden verschiedentlich vor und nach der Reduktion Titerbestimmungen des Katholyten ausgeführt, die im Rahmen der Analysengenauigkeit stets übereinstimmten.

4. Weitere Analysenlösungen

Sämtliche weiter benötigten Lösungen, wie Bichromat, Vanadat, Ferri- und Ferrolösungen wurden durch genauestes Abwägen der analysenreinen Salze der entsprechenden Verbindungen hergestellt und ihr Titer durchwegs durch potentiometrische Titration nach den bekannten Verfahren mit Kaliumpermanganat als Urlösung ermittelt.

Die Permanganatlösung selbst wurde hergestellt durch Verdünnen der im Handel erhältlichen 0,1-n. Lösung mit 4-fach destilliertem Wasser, dessen letzte Destillation über Permanganat erfolgte. Die Titerbestimmung wurde ebenfalls potentiometrisch mit reinstem Natriumoxalat vorgenommen *), wobei sehr genaue Resultate erhalten werden konnten. Die Permanganatlösung wurde im Dunkeln, vollständig vor Staub geschützt, aufbewahrt. Sie hielt ihren Titer, gemäß unsern Kontrollen, über Monate bis auf 2.10^{-4} Einheiten genau.

V. Reduktion von Kaliumbichromatlösungen

Da es mir daran gelegen war, vor den Versuchen mit Nioblösungen die Leistung des elektrolytischen Reduktors kennen zu lernen, wurde versucht, ob sich schwefelsaure Chromlösungen quantitativ zur Chrom(2)Stufe reduzieren ließen.

Wie aus den Messungen von *G. Grube* und *H. L. Grube* (31) zu entnehmen ist, liegt das Normalpotential des Vorganges Cr(2)/Cr(3) bei ca. —0,4 V, dasjenige des Vorganges Nb(3)/Nb(5) bei —0,35 V.

*) Vergl. dazu: *del Fresno,* Z. El. Ch. **31**, 199 (1925).

Wenn es also gelingen würde, eine schwefelsaure Chromi-Lösung vollständig zur Chromo-Stufe zu reduzieren, so war ananzunehmen, daß unter der Voraussetzung, daß Niob in ähnlich molekularer Dispersion vorliegt wie ein entsprechendes Chromi-Salz, eine Reduktion des Niobs auch gelingen würde.

Durch Abwägen einer entsprechenden Menge von analysenreinem $K_2Cr_2O_7$ wurde eine ca. 1/50-m. Lösung in 2-n. H_2SO_4 hergestellt. Der Reduktor wurde mit 100 ccm dieser Lösung beschickt und mit einer Stromstärke von 2 Amp. reduziert. Im Verlaufe der Reduktion änderte sich die Farbe der Lösung von orange über gelb, grün nach hellblau, um nach einer Elektrolysendauer von 4 Std. sich nicht mehr weiter zu verändern. In Abständen von 1 Std. wurden jeweils 5 ccm der Lösung aus dem Kathodenraum in den Titrierbecher übergeführt und mit der ursprünglichen Bichromatlösung elektrometrisch titriert. Der Verlauf der Reduktion ergab folgendes Bild:

Kathode:	Blei
Katholyt:	1/50-m. $K_2Cr_2O_7$ in 2-n. H_2SO_4
Anode:	Zink, amalgamiert
Anolyt:	2-n. H_2SO_4
Stromstärke:	2 Amp. = D_K = 0,04 Amp./cm²
Elektrolysendauer:	60 Min., Cr(2)Gehalt ca. 42 %
Elektrolysendauer:	120 Min., Cr(2)Gehalt ca. 84 %

Nach 4 Std. Elektrolysendauer wurden 5 ccm der ursprünglichen Bichromatlösung mit der reduzierten Lösung potentiometrisch titriert.

Tabelle 4.

ccm Cr(2)Lsg.	e_h	ccm Cr(2)Lsg.	e_h
0	+ 904	14,60	+ 758
5,00	+ 884	14,90	+ 36
10,00	+ 861	15,20	— 46
14,00	+ 792	15,50	— 56
14,30	+ 784		

Aus dem zugehörigen Kurvenbild I (Fig. 8) ergibt sich ein Verbrauch bis zum scharf ausgeprägten Potentialsprung von

14,78 ccm Kathodenlösung. Das Umschlagspotential liegt bei ca. +370 MV.

Entsprechend der Gleichung Cr(6) + 3 Cr(2) = 4 Cr(3) sollten bei vollständiger Reduktion genau 15,00 ccm verbraucht werden. Es ergibt sich hier rechnungsmäßig eine Reduktion von 101,3%. Dieser theoretisch unmögliche Sachverhalt erklärt sich vermutlich aus der Tatsache, daß in der ursprünglichen Bichromatlösung nicht mehr der gesamte Chromgehalt in der 6-wertigen

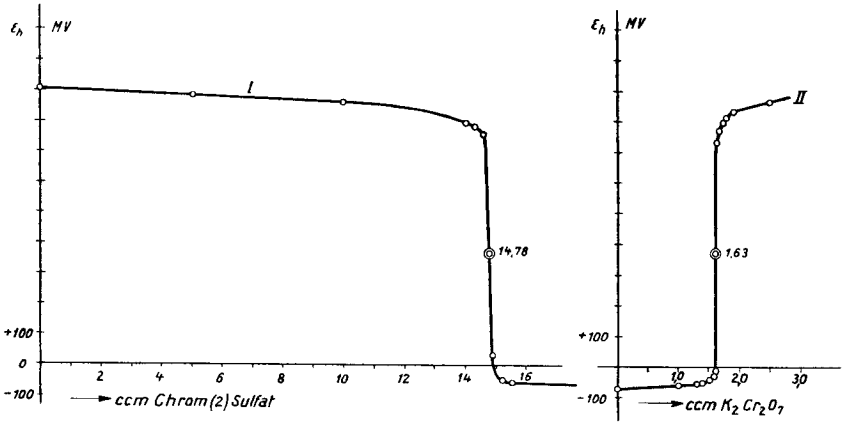


Fig. 8. Elektrometrische Titration von Chrom(2)Sulfat mit Bichromat.

Stufe vorlag, sondern daß ein minimaler Prozentsatz durch eventuell vorhandene organische Substanz schon reduziert worden war.

Um die Verhältnisse weiter zu klären, wurden folgende Versuche ausgeführt:

Kathode:	Blei
Katholyt:	grünes Chromi-Sulfat in 2-n. H_2SO_4 (523 mg Cr/Lit.)
Anode:	Zink, amalgamiert
Anolyt:	2-n. H_2SO_4
Stromstärke:	2 Amp. = D_K = 0,04 Amp./cm²
Elektrolysendauer:	60 Min., Cr(2)Gehalt ca. 50 %
Elektrolysendauer:	120 Min., Cr(2)Gehalt ca. 85 %

Die elektrometrische Titration von vorgelegtem Permanganat 0,01-n. mit der reduzierten Lösung ergab einen Reduktionsgrad

von 98,0%. Eine entsprechende Titration mit Bichromat einen solchen von 97,0%. Der Potentialsprung ist sowohl bei der Titration mit Permanganat wie mit Bichromat sehr schroff und ausgeprägt.

Kathode: Blei
Katholyt: 1/50-m. $K_2Cr_2O_7$ in 4-n. H_2SO_4
Anode: Blei
Anolyt: 4-n. H_2SO_4

Tabelle 5.

Reduktionsverlauf einer 1/50-m. Bichromat-Lösung.

Zeit Min.	V	Amp.	Pot. der Kathode MV	ccm red. Lösung vorgel.	Verbrauch Bichromat	% Cr(2)	Farbe
0	4,8	1	-1122	—	—	—	orange
60	4,9	1	-1118	5,00	0,35	21	gelb
105	4,8	1	-1082	5,00	0,80	54	grünblau
180	4,8	1	-1064	5,00	1,35	81	bläulich
240	4,4	1	-1049	5,00	1,525	91	bläulich
300	4,3	1	-1032	5,00	1,575	95	hellblau
360	4,3	1	-1020	5,00	1,63	98	hellblau
375	4,3	1	-1020	5,00	1,65	99	hellblau
390	4,3	1	-1020	5,00	1,63	98*)	hellblau

*) Die Titration dieser Messung ergab folgende Werte:

Vorgelegt: 5,00 ccm reduzierte Lösung.

ccm $K_2Cr_2O_7$	e_h	ccm $K_2Cr_2O_7$	e_h
0	— 71	1,65	+ 733
1,00	— 62	1,70	+ 774
1,30	— 55	1,74	+ 798
1,40	— 50	1,80	+ 816
1,50	— 43	1,91	+ 836
1,57	— 32	2,50	+ 868
1,61	— 14		

Die zugehörige Titrationskurve ist in Fig. 8, II dargestellt. Das Potential der frisch reduzierten Lösung betrug an einer blanken Platinelektrode — 71 MV, dasjenige der hälftig reduzierten Lösung [Cr(2)/Cr(3) = 1:1] betrug — 64 MV, während das Potential des Umschlagpunktes + 370 MV betrug.

Es zeigt sich also, daß mit einer Bleikathode im benutzten Reduktor die Cr(2)Stufe vollständig erreicht werden kann. Durch die Titration der reduzierten Lösung mit der ursprünglichen Lösung wird einwandfrei gezeigt, daß unter den herrschenden Umständen eine Konzentrationsverschiebung der Lösung nicht eintritt. Die Genauigkeit, die sich erreichen läßt, entspricht durchaus den üblichen Bestimmungsmethoden.

Bei weiteren Versuchen wurde statt der Bleikathode eine solche mit sehr stark amalgamiertem Blei verwendet, sodaß die Kathodenoberfläche nur aus Quecksilber bestand. Im Verlaufe der Reduktion zeigte die Lösung eine stetige Abnahme der Farbintensität und die ausgeführten Kontrolltitrationen ergaben nur einen Reduktionsgrad von 78%, der sich bei längerer Fortsetzung der Elektrolyse noch verminderte. Eine Untersuchung der Kathode nach Unterbruch der Reduktion zeigte, daß sich auf der Kathode metallisches Chrom abgeschieden hatte. Die Reduktion war also unter Metallabscheidung über die Cr(2)Stufe hinaus gegangen. Das Quecksilber auf der Kathode hatte diese zusätzliche Reduktion in zweifacher Weise begünstigt: einmal durch Erhöhung des Kathodenpotentials gemäß der höheren Überspannung des Wasserstoffes am Quecksilber, vor allem aber durch Depolarisation des Kathodenvorganges durch Legierungsbildung.

Bei der Anwendung von amalgamierten Kathoden zur Reduktion von Kationenlösungen auf eine Stufe geringerer Wertigkeit zum Zwecke der Analyse muß sehr vorsichtig verfahren werden, um Verluste durch Metallabscheidung zu vermeiden. Bis zu zu einem gewissen Grad kann der Metallabscheidung durch Erhöhung der Säurekonzentration entgegengewirkt werden.

Bei der Verwendung von nicht amalgamierten Kathoden wird bei ähnlicher Tendenz zur Legierungsbildung wie bei Quecksilber dennoch nur ein minimaler Fehler entstehen, weil sich die Bildung der Legierung infolge der geringen Diffusionsfähigkeit auf eine äußerst dünne Schicht der Kathode beschränken wird, sodaß noch keine merklichen analytischen Fehler zu entstehen brauchen.

Bei diesen Reduktionen ist auch dem Umstand Rechnung zu tragen, daß im Laufe der Elektrolyse infolge der ungleichen Wanderungsgeschwindigkeit von $H^{\cdot}$ und SO_4'' die Säurekonzentration

im Kathodenraum pro 1 Äquivalent entladener H-Ionen um ca. 0,2 Äquivalente abnimmt, während sich die Säure im Anodenraum um den gleichen Betrag konzentriert. Die Säurekonzentration muß also so hoch gewählt werden, daß die resultierende Endkonzentration noch sicher genügt, um alles Metall in Lösung zu halten.

VI. Reduktion von Niob(5)Sulfat-Lösungen

1. Reduktion mit Chrom(2)Sulfat

Auf Grund des unedleren Potentials von Chrom(2)Lösungen gegenüber Niob(3)Sulfat wurde geprüft, ob der Unterschied von 0,05 Volt eventuell unter Zuhilfenahme von potentialverschiebenden Anionen genügen würde, um eine Nb(5)Sulfat-Lösung mit Chrom(2)Sulfat elektrometrisch zu titrieren, wie dies z. B. bei Mn, Cr, Fe, Mo, U, W und zahlreichen andern Metallen möglich ist.

In den Titrierbecher wurden 20,0 ccm einer ca. 0,01-m. Nb(5)Sulfat-Lösung vorgelegt. Das Anfangspotential (nicht definiert) dieser Lösung an der blanken Platinsonde betrug +600 MV. Nachdem der Titrierbecher völlig luftfrei gemacht worden war, wurde eine frisch bereitete Cr(2)Sulfat-Lösung aus der Bürette zugegeben. Nach Zusatz von 0,5 ccm Cr(2)SO_4 war das Potential, ohne irgend einen Sprung zu zeigen, schon auf —56 MV gefallen und änderte sich bei weiterer Zugabe von Reduktionsmittel nur noch um wenige MV.

Es bestand daher wenig Aussicht, durch Zusatz von Anionen das Gleichgewicht nach der Seite von Nb(3)Sulfat verschieben zu können, sodaß weitere Versuche in dieser Richtung nicht unternommen wurden.

2. Reduktion mit Cadmium

Zur Prüfung, wie weit Niob(5)Sulfat sich im Cadmiumreduktor zu Nb(3)Sulfat reduzieren läßt, wurden genau abgemessene Proben langsam durch den Reduktor fließen gelassen und der Ge-

halt an Niob(3) durch elektrometrische Titration mit Permanganat oder Bichromat festgestellt. Weitere Bestimmungen erfolgten in der Weise, daß zu der reduzierten Lösung ein Überschuß von Ferrisulfat gegeben wurde und die gebildete Menge Ferrosalz zurückgemessen wurde. Endlich läßt sich die Titration auch direkt mit Ferrisulfatlösung ausführen, wobei man den Endpunkt am bequemsten elektrometrisch ermittelt. Zum Vergleich der Titrationsmöglichkeiten sind in Fig. 9 die Titrationskurven mit Permanganat, Bichromat und Ferrisulfat mit gleichen Niobmengen einander gegenübergestellt.

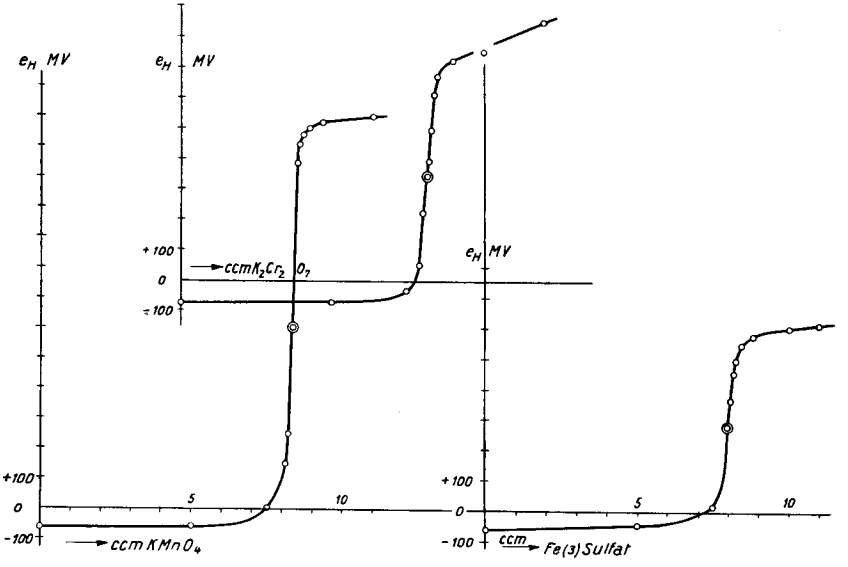


Fig. 9. Elektrometrische Titration von Nb(3)Sulfat mit $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, Fe(3)Sulfat.

Bei genügender Azidität der Lösung erfolgt rasche Einstellung der Potentiale an der verwendeten Sonde von blankem Platin, und es treten dementsprechend am Endpunkt schroffe Potentialsprünge auf mit nahezu symmetrischem Verlauf in bezug auf den Endpunkt.

Die Ergebnisse einer ersten Versuchsreihe sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

vorgelegt ccm Nb(5)SO_4	Konzentration H_2SO_4 der Lsg.	Potential d. red. Lsg.	Farbe	Reduktionsgrad %
20,0	2-n.	–158	dunkelblau	12,5
20,0	2-n.	–118	dunkelblau	12,6
40,0	2-n.	–116	dunkelblau	12,5

Ganz analoge Resultate wurden mit Lösungsproben von 15,0 und 30,0 ccm erhalten. Unabhängig von der angewendeten Menge an Niob(5)Sulfat trat eine Reduktion von ca. 12,5% ein, wobei die Lösung eine rein blaue Färbung zeigte, die von *Ott* (18) und andern der Bildung einer Additionsverbindung vom Typus $NbO_2.Nb_2O_5$ zugeschrieben wird. Theoretisch entspricht dies einer Reduktion von 16,66%, bezogen auf Nb(3). Offenbar handelt es sich hier um eine Reduktionsstufe, die relativ leicht erreicht werden kann. Allerdings läßt sich aus den folgenden Versuchen ersehen, daß unter geringfügiger Veränderung der Versuchsbedingungen andere Resultate erhalten werden. Die in obiger Tabelle zu ersehende gute Reproduzierbarkeit ist nur dadurch entstanden, daß unter genau gleichen Versuchsbedingungen gearbeitet worden ist.

In einer weitern Versuchsreihe wurden die Bedingungen im wesentlichen dadurch geändert, daß die Reduktion bei höherer Konzentration der Schwefelsäure durchgeführt wurde. Hierbei wurden merklich höhere Reduktionsgrade erhalten, wie das die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 7.

vorgelegt ccm Nb(5)SO_4	Konzentration H_2SO_4 der Lsg.	Potential d. red. Lsg.	Farbe	Reduktionsgrad %
20,0	2,5-n.	–149	dunkelblau	17,35
20,0	3,5-n.	–158	dunkelblau	16,0
20,0	3,5-n.	–174	dunkelblau	18,3
20,0	5,3-n.	–164	dunkelblau	29,75
20,0	5,3-n.	–172	dunkelblau	28,4
10,0	5,3-n.	–170	dunkelblau	25,0

Die Lösungen wurden jeweils 5—6mal durch den Reduktor fließen gelassen, bis das Potential sich bei weiterem Durchlauf

nicht mehr änderte. Auch diese Lösungen zeigten eine rein blaue, sehr intensive Färbung, frei von jeder Trübung, die auf eine eingetretene Hydrolyse hätte schließen lassen. An einer blanken Platinsonde zeigten die Lösungen ein Potential von nur —165 MV

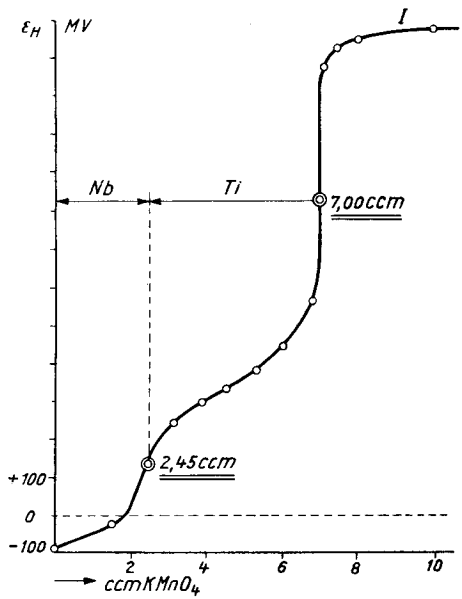


Fig. 10

(Durchschnitt); es blieb also weit hinter dem verfügbaren Potential von —0,4 des Cadmiums zurück. Es entstand nun die Frage, ob die unvollständige Reduktion auf Reaktionswiderständen beruhe, die sich durch einen geeigneten Überträger beseitigen lassen. Es wurde daher versucht, Niob(5)Sulfat-Lösungen durch Zusatz einer genau abgemessenen Menge Titansulfat mit Cadmium als Reduktionsmittel über die bis jetzt erreichte Stufe hinaus zu reduzieren. Das Titansulfat sollte als Ladungsüberträger wirken, da es in schwefelsaurer Lösung durch Cadmium vollständig zu Ti(4)-Sulfat reduziert werden kann.

Das Resultat eines solchen Versuches ist in der folgenden Tabelle und in Fig. 10 dargestellt.

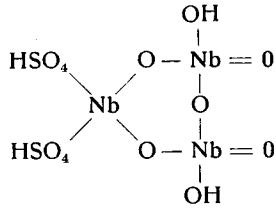
Tabelle 8.

vorgelegt ccm	Konzentration H_2SO_4 der Lsg.	Potential d. red. Lsg.	Farbe	Reduktionsgrad %
10,0 Nb(5)- + 5,0 Ti(4)- Sulfat	2-n.	-83	dunkelblau	20,4

Die elektrometrische Titration (Fig. 10) zeigt einen sehr deutlichen Wendepunkt bei +150 MV, der die beendigte Oxydation des Niob(3)Sulfats anzeigte. Scharf getrennt davon erscheint dann der große Potentialsprung (Mitte bei +800 MV), der den Endpunkt der Titanoxydation anzeigt. Da Niob(3) glatt neben Titan(3) titriert werden kann, erweist sich das Potential Titan(3)/Titan(4) noch zu positiv, um die Reduktion des Niobs zu begünstigen.

Die beschriebenen Versuche zeigen also, daß es nicht möglich ist, im Cadmiumreduktor eine vollständige Reduktion von Niob(5)Sulfat zu Niob(3)Sulfat zu erreichen. Der in 2,5 und 3,5-n. H_2SO_4 erzielbare Reduktionsgrad von 17,2% (Durchschnitt) liegt in der Nähe der oben erwähnten blauen Reduktionsstufe, entsprechend $NbO_2.Nb_2O_5$ (16,66% Reduktion auf Niob(3) berechnet).

Die sorgfältige Reduktion im Cadmiumreduktor in 3-n. H_2SO_4 führt also zu einer Zwischenverbindung, die man etwa wie folgt formulieren könnte:



Eine Verbindung von diesem Typus würde nur wenig ionogenen Charakter aufweisen und müßte der weitern Reduktion erheblichen Widerstand entgegenstellen. Es wäre dann verständlich, daß bei den Titrationen derjenigen Reduktionen, welche merklich über die Nb_3O_7-Stufe hinausgegangen sind, dennoch keine neuen Potentialsprünge in der Kurve auftreten. Die Formel würde es auch verständlich machen, daß stark wechselnde Reduktions-

verhältnisse schon bei geringer Änderung der Versuchsbedingungen eintreten können, wie dies tatsächlich bei den beschriebenen Versuchen der Fall war. Auf keinen Fall läßt sich jedoch mit einem Kathodenpotential von —0,4 V eine vollständige Reduktion von Niob(5) zu Niob(3) erreichen.

3. Reduktion mit Zink

Da die Reduktionsversuche mit Cadmium zu unbefriedigenden Resultaten führten, wurde zu Versuchen mit Zink übergegangen. Es steht dabei ein Reduktionspotential von —0,75 Volt zur Verfügung, das also fast das doppelte des Cadmiums beträgt.

Der Reduktor wurde mit elektrolytisch gefällten Zinkflittern beschickt, die mit einer sauren ca. 5-prozentigen Quecksilbernitratlösung amalgamiert worden waren, um eine zu starke Wasserstoffentwicklung im Reduktor zu verhindern.

In der Tat wird in dieser Weise eine bedeutend weiter gehende Reduktion, im Durchschnitt ca. 77%, bei Zimmertemperatur erreicht. Erhöhung der Temperatur auf 45—70° C wirkte sich im Sinne einer Verschlechterung der Reduktion aus. Dies ist zum Teil auf Hydrolyse der Niobsäure zurückzuführen, wodurch vorhandenes Nb(5)Sulfat unter Gelbildung in Oxydhydrat übergeht und sich daher der Reduktion entzieht. Ferner begünstigt die höhere Temperatur die Rückoxydation unter Wasserstoffentwicklung. Die Konzentration des Niob(5)Sulfates an Schwefelsäure betrug bei der Versuchsreihe, die in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt ist, 2,68-n.

Tabelle 9.

vorgelegt ccm $Nb(5)SO_4$	Konzentration H_2SO_4 der Lsg.	Temperatur	Farbe	Reduktionsgrad %
10,0	2,68-n.	18°	dunkelbraun	76,1
20,0	2,68-n.	18°	dunkelbraun	77,8
20,0	2,68-n.	ca. 45°	dunkelbraun	76,2
20,0	2,68-n.	ca. 70°	dunkelbraun	63,5 *)

*) Bei diesem Versuche wurden der Lösung eine beträchtliche Menge (5 g) Bernsteinsäure zugesetzt, um beim Erwärmen nach Möglichkeit eine Hydrolyse zu vermeiden.

In zwei weiteren Versuchen wurde die Berührungszeit mit dem Zink erhöht, indem die Durchlaufzeit durch den Reduktor verdoppelt und die Anzahl der Durchläufe vermehrt wurde. Die Konzentration der Schwefelsäure in der Versuchslösung betrug wiederum 2,68-n. Es ergaben sich folgende Werte:

Berührungszeit mit dem Zink	Reduktionsgrad
40 Min.	81,3 %
150 Min.	82,6 %

Mit einer Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration in den Versuchslösungen konnte die Reduktion nicht mehr weiter gesteigert werden, wie die folgende Zusammenstellung einer Versuchsreihe zeigt.

Tabelle 10.

vorgelegt ccm $Nb(5)SO_4$	Konzentration H_2SO_4 der Lsg.	Potential d. red. Lsg.	Farbe	Reduktionsgrad %
20,0	4,5-n.	-0,067 V	dunkelbraun	81,4
20,0	5,0-n.	-0,074 V	dunkelbraun	82,3
20,0	6,2-n.	-0,084 V	dunkelbraun	82,8

Nach dem Durchlauf durch den Reduktor zeigten die Lösungen stets eine reine dunkelbraune Färbung, ohne die geringste Trübung. Die Potentiale der frisch reduzierten Lösungen schwankten in ziemlich weiten Grenzen je nach ihrer Azidität. An einer Potentialsonde von glattem Platin konnten e_H-Werte von ca. —93 MV beobachtet werden, also Potentiale, die sehr erheblich unter dem Normalpotential des Zinks von —760 MV liegen. Im Zinkreduktor standen sogar noch unedlere Potentialwerte zur Verfügung, da während der Reduktion nur wenig Zink in Lösung ging.

Auch mit dem stärkeren Reduktionsmittel Zink konnte also keine definierte stöchiometrische Reduktionsstufe erreicht werden.

Die obigen Reduktionsversuche entsprechen einer mittleren Wertigkeitsstufe des Niobs von 3,3, während von andern Autoren mit etwas anders zusammengesetzten Lösungen Reduktionswerte bis zu einer mittleren Wertigkeit des Niobs von 3,1, entsprechend einer 95-prozentigen Reduktion, erhalten wurden.

Die oben beschriebenen Reduktionsversuche lassen sich recht

gut reproduzieren, sodaß sie unter Verwendung eines empirischen Faktors von 1/0,82 zu einer technischen Bestimmung verwendet werden können. Es läßt sich ungefähr dieselbe Genauigkeit erreichen, wie sie bei einer einmaligen Trennung der Oxyfluoride von Tantal und Niob oder der Tanninmethode erzielt wird.

Da jedoch eine Totalreduktion zur dreiwertigen Stufe von Niob(5)Sulfat möglich erscheint, habe ich systematische weitere Reduktionsversuche auf elektrolytischer Grundlage unternommen, über die im folgenden Kapitel berichtet werden soll.

4. Elektrolytische Reduktion

Zur Untersuchung der Reduktionsfähigkeit von Niob(5)-Schwefelsäure im elektrolytischen Reduktor wurden ca. 0,02-m. Lösungen von Niob- und Tantalsäure in 2-n. H_2SO_4 hergestellt und diese durch Elektrolyse an einer glatten Bleikathode von 50 cm^2 Oberfläche während 3 Std. mit 2—3 Amp. bis zum stationären Endwert reduziert und anschließend in vollkommen luftfreiem Stickstoff mit 0,01-n. $KMnO_4$ oxydiert, um den Wirkungswert der Lösungen zu ermitteln. Hierauf wurde eine Reihe von Mischungen der Lösungen hergestellt, die in genau gleicher Weise elektrolytisch reduziert und hernach mit 0,01-n. $KMnO_4$ titriert wurden. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zusammengestellt.

Tabelle 11.

Versuchslösung	konz. H_2SO_4	Farbe	Reduktionsgrad bez. auf Nb(3)
Nb(5)Sulfat	1,5-n.	braun	97,5 %
Nb(5)Sulfat	2,0-n.	braun	147 %
Ta(5)Sulfat	1,5-n.	farblos	5,99 %
Nb(5) + Ta(5)Sulfat 1:1	2,0-n.	braun	119 %
Nb(5) + Ta(5)Sulfat 1:1	2,0-n.	braun	99,6 %
Nb(5) + Ta(5)Sulfat 1:6	2,0-n.	braun	153 %
Nb(5) + Ta(5)Sulfat 1:6	2,0-n.	braun	112 %
Nb(5) + Ta(5)Sulfat 6:1	2,0-n.	braun	70,2 %

Es scheint, daß unter diesen Bedingungen eine vollständige Reduktion von Niob(5)Sulfat zur dreiwertigen Stufe erreicht wird.

Zur Erklärung der teilweise starken Abweichung vom erwarteten Sollwert konnten Flüssigkeitsverschiebungen des Katholyten in Betracht kommen, ferner das Auftreten von Reduktionsprodukten aus der Schwefelsäure. Bei höherem Tantalgehalt der Lösung besteht vermehrte Neigung zur Hydrolyse. Die zu niedrigen Reduktionswerte bei solchen Versuchslösungen könnten daher durch die Bildung von kolloidalen Lösungen verursacht worden sein.

Um die Vorgänge bei der Reduktion besser übersehen zu können, habe ich mich daher in der Folge auf die Untersuchung der Reduzierbarkeit und Bestimmung von praktisch reinen Nioblösungen beschränkt. Da es sich bei den vorstehend geschilderten Versuchen gezeigt hatte, daß bei der Reduktion gelegentlich eine geringe Trübung infolge Hydrolyse der Lösung aufgetreten war, wurde die Schwefelsäurekonzentration in den Versuchslösungen erhöht. Bei lange dauernder Elektrolyse konnte auf der Kathode ein geringer Zinkniederschlag beobachtet werden, der dadurch entstanden war, daß das Zink der verwendeten Anode im Verlaufe der Reduktion in den Kathodenraum eingedrungen war und dort abgeschieden wurde. Um ein Eindringen von solchen Fremdionen in die Versuchslösung zu verhindern, wurde daher für die folgenden Versuche auch eine Bleianode hinter einem zweiten Diaphragma gewählt. Die erreichten Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle 12.

Kathode	konz. H_2SO_4(K)	Anode	konz. H_2SO_4(A)	Strom-stärke	Reduktion in % nach Std.		
Pb	2,68	Pb	2-n.	4 Amp.	3½ Std.	41 %	dunkelgrün
					4½ Std.	44,7 %	dunkelgrün
Cd	2,68	Pb	2-n.	3 Amp.	5 Std.	81,5 %	dunkelbraun
					6 Std.	91,3 %	hellbraun
Zn	2,65	Pb	2-n.	3 Amp.	2½ Std.	88,3 %	dunkelbraun
					3½ Std.	93,6 %	hellbraun
					4½ Std.	98,4 %	hellbraun
Zn	3,53	Zn	2-n.	3 Amp.	1½ Std.	94,2 %	braun
					2½ Std.	94,2 %	braun
Zn	3,52	Zn	2-n.	3 Amp.	2 Std.	99,9 %	braun
					3 Std.	108,0 %	braun
					4 Std.	107,1 %	braun

Eine Reihe analoger Versuche bestätigte die oben mitgeteilten Ergebnisse, indem ein durchschnittlicher Reduktionsgrad von 78—99% erreicht wurde. Das Ende der vollständigen Reduktion wird mit bemerkenswerter Deutlichkeit durch den rein braunen Ton der Lösung angezeigt (Verschwinden der tintenfarbigen Zwischenstufe). Das Optimum der grünen Färbung entspricht etwa einer 50-prozentigen Reduktion.

Die Verwendung einer amalgamierten Zinkkathode beschleunigt also die Reduktion wesentlich und es werden mit ihr die besten Resultate erreicht. Diese Erscheinung läßt sich nicht allein auf Grund des Kathodenpotentials erklären. Vielmehr muß angenommen werden, daß während der Reduktion ein Teil des Zinks

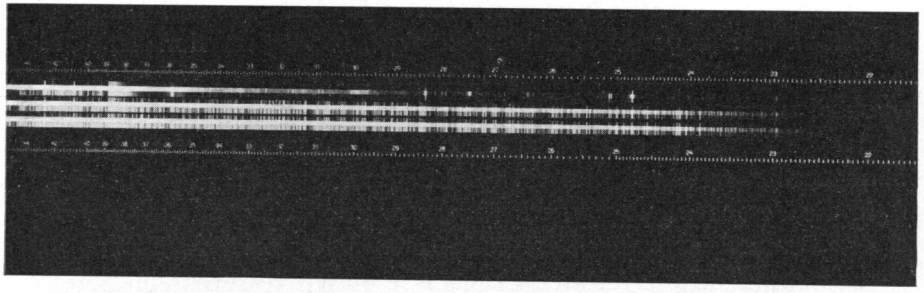


Fig. 11. Funkenspektrum von Niobpentoxyd mit wenig Tantalpentoxyd.

der Kathode in Lösung geht und dabei rein chemisch eine Reduktion des Niob(5)Sulfates bewirkt, wie dies im Zinkreduktor ebenfalls geschieht. Die rasche Reduktion ist sehr wichtig, weil dann die inzwischen erfolgende Konzentrationsverschiebung im Katholyten entsprechend klein bleibt.

Zur Bestimmung des Reduktionsgrades diente die Titration einer abgemessenen Probe des Katholyten mit $KMnO_4$. Hierbei zeigte sich beim Arbeiten in wasserstoffhaltigem Stickstoff eine regelmäßig auftretende, sehr lästige Störung, die darin bestand, daß eine vorzeitige, stark positive Passivierung der Sonde eintrat, die erst nach längerem Warten verschwand, sodaß die Titrationen sehr zeitraubend und der Endpunkt unsicher wurde. Die Erscheinung beruhte darauf, daß an der mit Wasserstoff beladenen Platin-

sonde eine Deckschicht von MnO_2 entstand, sodaß nun das Potential der Lösung nicht mehr angezeigt werden kann, sondern durch den MnO_2-Belag bedingte, stark positive Potentiale auftreten.

Der Versuch, die Deckschichtenbildung durch Zusatz von Halogeniden zu verhindern, führte nicht zum Ziel. Erst nachdem ich dazu überging, die Titration im reinen Stickstoff durchzuführen, wurden vollkommen einwandfreie Potentialkurven bei der Titration mit der Platinsonde erhalten.

In wasserstoffhaltigem Stickstoff konnten nur mit Ferrisulfat oder Bichromat einwandfreie Titrationskurven erhalten werden.

Bei den späteren Versuchen wurde daher stets in einer Atmosphäre von reinstem Stickstoff titriert. Die amalgamierte Zinkkathode wurde durch eine solche aus reinem Blei ersetzt, welches oberflächlich amalgamiert wurde, da der Verlauf der elektrolytischen Reduktion ohne die zusätzliche chemische Reduktion durch das Zink untersucht werden sollte. Als Anode wurde eine Bleispirale verwendet.

Die Versuchslösungen mußten aus einem andern Niobpräparat hergestellt werden, als für die ersten Versuche verwendet worden war. Orientierende Reduktionsversuche und die qualitative Prüfung zeigten, daß dasselbe nicht mehr so rein war, wie das Präparat für die ersten Versuche. Im Funkenspektrum des Oxydgemisches konnten die Tantallinien 2635,6 und 3311,2 beobachtet werden. Wegen der großen Kompliziertheit der Spektren wurde vorderhand auf eine Ausmessung der Linien zur quantitativen Tantalbestimmung verzichtet. Fig. 11 zeigt das sehr linienreiche Spektrum eines solchen Niobpräparates, das mir als Ausgangsmaterial zur Verfügung stand.

Zur angenäherten Bestimmung des Niobgehaltes des verwendeten Präparates wurden geglühte Proben nach der Methode von *Ruff* und *Thomas* in reinem, mit Phosphorpentoxyd getrocknetem Wasserstoff bei ca. 900° C reduziert und aus der Sauerstoffaufnahme bis zur völligen Rückoxydation des Reduktionsgemisches dessen Gehalt an Nb_2O_5 berechnet. Es ergab sich ein Durch-

schnittsgehalt von 72% Nb_2O_5. Bei der Reduktion mit Wasserstoff konnten auch kleine Mengen von Zinnsäure in dem Niobpräparat erkannt werden. Das entstehende Zinn verursachte durch Legierungsbildung eine deutliche Korrosion des kleinen Platinschiffchens, in welchem die Reduktion ausgeführt wurde, während mit reinen Präparaten keine Spur eines Angriffs des Platins bei der Reduktion beobachtet werden konnte.

Zur Reinigung der Niobsäurepräparate folgte ich im wesentlichen den Angaben von *C. Marignac:* Durch wiederholtes Fällen aus einer salzsauren, H_2O_2-haltigen Lösung (durch Verdünnen und Erhitzen), wurde zunächst ein möglichst reines Gemisch der Erdsäuren hergestellt. Hierauf wurden sie in die Kaliumdoppelfluoride übergeführt und versucht, die Erdsäuren aus flußsaurer Lösung durch fraktionierte Kristallisation zu trennen, wobei jeweils die zuerst ausgefallenen, tantalreichen Fraktionen verworfen wurden. Auch bei Einhaltung der genau gleichen Arbeitsbedingungen konnten auf diese Weise keine übereinstimmenden Analysenresultate erhalten werden. Die Tantalfraktionen betrugen im Durchschnitt 5—40% der angewandten Substanzmenge.

Zum Vergleich wurde auch versucht, das Tantal nach der Tanninmethode von *Schoeller* und *Powell* abzutrennen. Es gelang unter genauer Einhaltung der vorgeschriebenen Versuchsbedingungen, die im Mittel aus 3 Bestimmungen (18,3%, 21,7%, 20,7%) 20,2% der Einwaage betrug. Es gelang jedoch nicht, wie *Schoeller* und *Powell* angeben, nach zweimaliger Fraktionierung einen rein gelben Ta-Niederschlag zu erhalten, sondern er enthielt stets geringe Mengen Niob, die sich durch eine orange Färbung des Ta-Niederschlages verrieten. Eine qualitative Prüfung durch Reduktion einer solchen Tantal-Fraktion in 4-n. Schwefelsäure mit reinstem Zink ergab ebenfalls einen geringen Niobgehalt, indem nach 5 Min. eine Blaufärbung, welche nach einiger Zeit in braun überging, auftrat. Mit dieser Reaktion läßt sich 1 mg Niob leicht in wenigen ccm nachweisen.

Die nunmehr praktisch tantalfreien Niobfraktionen wurden orientierungshalber wiederum im Wasserstoffstrom reduziert und durch Oxydation der Gehalt an Nb_2O_5 festgestellt; sämtliche Pro-

ben zeigten einen über 95% liegenden Gehalt. Diese Niobsäure diente als Ausgangsprodukt für die nächsten Versuche, wobei folgende Resultate erreicht wurden:

Tabelle 13.

Kathode	konz. H_2SO_4(K) n (Anf.)	max. Redukt. %	Farbe	Stromstärke	konz. H_2SO_4(K) n (Ende)	n (Anf.) / n (Ende)
Pb/Hg	2,89	66,62	braun	3 Amp.	1,85	1,56
Pb/Hg	2,89	66,62	braun	3 Amp.	1,83	1,58
Pb/Hg	2,89	60,16	braun	3 Amp.	1,63	1,77
Pb	3,59	49,5	braun	3,2 Amp.	1,88	1,91
Pb	3,58	31,0	grün	2 Amp.	2,37	1,51

Ein Vergleich der Kathodenpotentiale der arbeitenden Elektrode dieser Versuchsreihe während der Elektrolyse zeigte, daß am amalgamierten Blei Werte von durchschnittlich —1 Volt erreicht werden bei einer Stromdichte von 6 Amp./dm^2, wogegen mit reinem Blei bei denselben Stromdichten nur 0,7 bis max. 0,9 Volt erreichbar sind. Dies macht es verständlich, daß die Reduktion mit amalgamierten Kathoden stets zur rein braunen Niob(3)-Stufe führt. Mit reinen Bleikathoden erfolgt die Reduktion bedeutend langsamer und die braune Stufe wird nur erreicht, wenn das Potential der arbeitenden Elektrode sich mindestens zwischen —0,8 und —0,9 Volt bewegt. Dieser Unterschied ist aus den beiden letzt angeführten Zahlenreihen der Tabelle sehr deutlich ersichtlich. Beim Erreichen der grünen Stufe betrug das Kathodenpotential der reinen Bleielektrode max. —0,78 Volt und die Elektrolyse führte auch nach 9-stündiger Dauer nur zu einer ca. 50-prozentigen Reduktion. Mit einem Kathodenpotential an der reinen Bleielektrode, das zwischen 800 und 900 MV lag, wurde die braune Stufe nach 7½ Std. Elektrolyse erreicht.

Es erweist sich als unzweckmäßig, die Elektrolyse länger als bis zum Erreichen des stationären Reduktionsgrades auszudehnen; es treten sonst sehr leicht unkontrollierbare Aziditäts- und Konzentrationsverschiebungen im Kathodenraum ein, wie folgendes Beispiel zeigt.

Tabelle 14.

Minuten	Volt	Amp.	Potential d. Elektrode	Potential d. Lsg.	Reduktion %	Farbe
15	3,4	0,5	—	—	—	blassblau
30	3,4	0,5	—	—	—	blau
45	3,4	0,5	—	—	—	blaugrün
60	3,3	0,5	- 978 MV	- 78 MV	—	grün
105	3,2	0,5	- 991 MV	-102 MV	—	dunkelgrün
225	3,4	0,5	-1006 MV	-114 MV	68,0	braungrün
345	3,4	0,5	-1004 MV	-116 MV	73,5	braun
460	3,4	—	—	—	75,0	braun
1360	3,0	0,4	- 948 MV	—	51,5	braun

Die gravimetrische Analyse der Kathoden- und Anodenflüssigkeit ergab, daß im Kathodenraum noch 48% der gesamten Niobauswaage festgestellt werden konnten, und im Anodenraum 43,5%. Von der Kathodenflüssigkeit waren ungefähr $^2/_3$ in den Anodenraum ausgewandert. Die gravimetrische Analyse stimmt recht genau mit dem maßanalytischen Befund überein, wonach im Kathodenraum nach 1360 Min. noch 51% des Niobgehaltes festgestellt werden konnte.

Die Resultate der Tabelle 13 zeigen eine gute Reproduzierbarkeit. Zwischen dem erreichten maximalen Reduktionsgrad und der Aziditätsverschiebung im Kathodenraum ist ein deutlicher Zusammenhang erkennbar. Unter der Annahme einer Auswanderung von Niobsulfat in den Anodenraum, die proportional zur Konzentrationsverschiebung der Schwefelsäure im Katholyten erfolgt, läßt sich aus diesen Versuchen eine durchschnittliche Reduktion von ca. 100% ermitteln, was auch mit dem Erreichen der reinen braunen Farbe gut übereinstimmt.

Die gravimetrische Kontrolle der Konzentrationsveränderung des Niobgehaltes im Katholyten wurde bei den Versuchen der Tabelle 13 ebenfalls durchgeführt, doch ergab sich kein einheitliches Bild. Dies beruht darauf, daß am Ende eines Versuches nur noch wenige ccm reduzierte Lösung zur Verfügung standen und bei der geringen Konzentration an Nb_2O_5 der Wägefehler bei der gravimetrischen Bestimmung zu sehr ins Gewicht fällt. Qualitativ ließ sich eine Abnahme des Gehaltes an Nb_2O_5 im Katholyten im Verlauf der Reduktion eindeutig nachweisen.

Um die Farbänderungen im Verlaufe der Elektrolyse zu charakterisieren, wurde die Reduktion auch spektralphotometrisch verfolgt.

Die Versuchslösung aus dem Kathodenraum wurde unter völligem Luftabschluß in eine Meßküvette geleitet und der Farbton und die Farbintensität unter Verwendung verschiedener Farbfilter messend verfolgt. Gleichzeitig mit der Messung der Extinktion erfolgte die Bestimmung des erreichten Reduktionsgrades durch Titration einer Probe der Versuchslösung mit Permanganat.

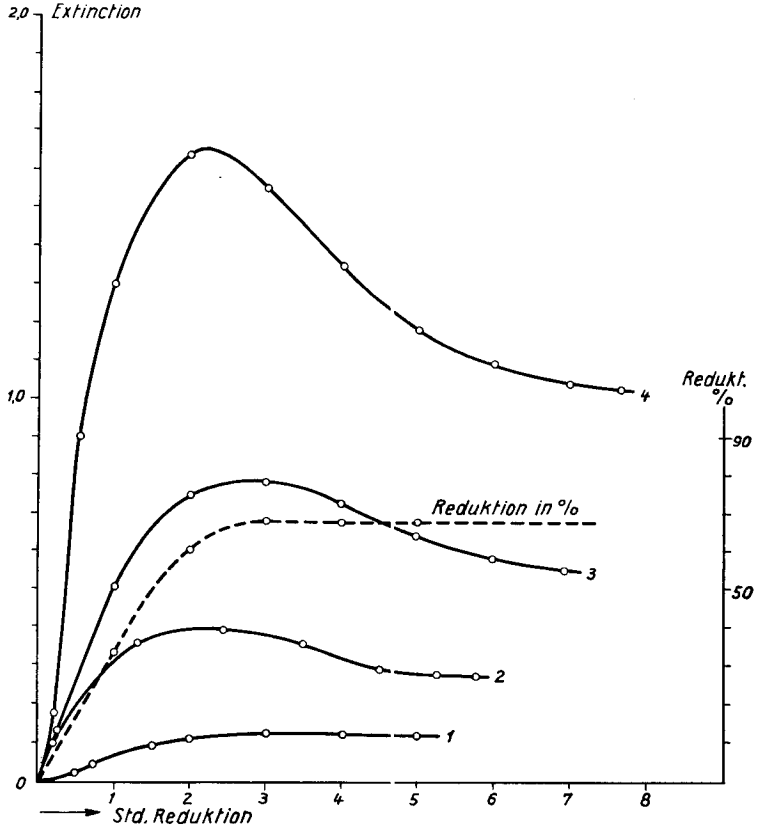


Fig. 12. Extinction von Nb(5)Sulfat in Funktion der Reduktionsdauer gemessen mit Hg-Lampe und Filter Hg 436 (Zeiss).

Es ließen sich bei allen elektrolytischen Versuchen folgende stufenlos ineinander übergehende Farbtöne beobachten:

Die Versuchslösung, welche zu Beginn der Reduktion vollständig farblos ist, nimmt zuerst eine immer intensiver werdende Blaufärbung an, die unter weiterer Farbvertiefung nach grün wechselt. Schließlich erreicht man über eine braungrüne Stufe eine rein braune Färbung. Die Verhältnisse einer derartigen Versuchsreihe sind in den folgenden Tabellen und Versuchsreihen dargestellt:

Tabelle 15.

1) Quecksilberkathode
Niob(5)Sulfat: 0,002-n. entspr. 13,1 mg Nb_2O_5/100 ccm
Azidität im Kathodenraum: 2,5-n. H_2SO_4
Azidität im Anodenraum: 3-n. H_2SO_4

Min.	Volt	Amp.	Pot. der arbeitenden Elektrode MV	Reduktion %	$E = \log \frac{100}{D}$ Filter Hg 436	Farbe
0	3,7	1,0	-1031	—	0,000	farblos
30	—	—	—	—	0,017	bläulich
45	—	—	—	—	0,045	—
60	3,7	1,0	-1068	33,0	—	blaugrün
90	—	—	—	—	0,088	blaugrün
120	4,0	1,0	-1068	60,0	0,107	braun
180	3,9	1,0	-1066	67,5	0,122	braun
240	3,9	1,0	-1079	67,5	0,123	braun
300	3,8	1,0	-1086	67,5	0,120	braun

2) Quecksilberkathode
Niob(5)Sulfat: 0,005-n. entspr. 32,8 mg Nb_2O_5/100 ccm
Azidität im Kathodenraum: 2,5-n. H_2SO_4
Azidität im Anodenraum: 2-n. H_2SO_4

0	4,6	2,0	-1064	—	—	farblos
10	5,1	2,0	-1088	—	0,102	bläulich
40	5,5	2,0	-1094	—	—	grün
60	5,5	2,0	-1090	—	0,335	grünbraun
80	5,5	2,0	-1084	49,0	0,351	grünbraun
145	5,5	2,0	-1050	62,0	0,392	braun
210	5,6	2,0	-1080	64,0	0,353	braun
270	5,6	2,0	-1096	65,2	0,315	rein braun
330	5,7	2,0	-1112	65,6	0,287	rein braun
375	5,7	2,0	—	—	0,276	rein braun
405	—	—	—	—	0,270	rein braun

3) Quecksilberkathode
Niob(5)Sulfat: 0,01-n. entspr. 65,6 mg Nb_2O_5/100 ccm
Azidität im Kathodenraum: 2,5-n. H_2SO_4
Azidität im Anodenraum: 2-n. H_2SO_4

Min.	Volt	Amp.	Pot. der arbeitenden Elektrode MV	Reduktion %	$E = \log \frac{100}{D}$ Filter Hg 436	Farbe
0	3,8	1,0	—	—	—	farblos
15	3,8	1,0	—	—	0,131	bläulich
35	4,0	1,0	—	—	0,335	blau
60	4,2	1,0	- 992	35,0	0,504	blaugrün
120	4,0	1,0	- 961	49,0	0,745	blaugrün
180	4,0	1,0	- 976	57,0	0,780	braun
240	3,9	1,0	- 956	63,0	0,725	braun
300	4,2	1,0	-1000	65,0	0,640	braun
360	4,4	1,0	-1036	66,0	0,578	braun
415	4,6	1,0	—	65,4	0,547	braun

4) Quecksilberkathode
Niob(5)Sulfat: 0,025-n. entspr. 164,0 mg Nb_2O_5/100 ccm
Azidität im Kathodenraum: 4-n. H_2SO_4
Azidität im Anodenraum: 4-n. H_2SO_4

0	5,4	2,0	—	—	—	farblos
10	—	—	—	—	0,176	bläulich
35	—	—	—	—	0,900	blau
60	5,4	2,0	-1060	33,5	1,300	dunkelblaugrün
120	5,4	2,0	-1102	52,5	1,639	dunkelblaugrün
180	5,5	2,0	-1092	62,0	1,547	braungrün
240	5,6	2,0	-1112	65,5	1,341	dunkelbraun
300	5,4	2,0	-1102	67,2	1,181	dunkelbraun
360	5,6	1,9	-1116	67,5	1,088	rein braun
420	5,5	2,0	-1122	67,5	1,038	rein braun
460	—	—	—	—	1,020	rein braun

5) Bleikathode
Niob(5)Sulfat: 0,01-n. entspr. 66,5 mg Nb_2O_5/100 ccm
Azidität im Kathodenraum: 4-n. H_2SO_4
Azidität im Anodenraum: 4-n. H_2SO_4

0	4,1	1,0	—	—	—	farblos
15	4,1	1,0	- 808	—	0,285	bläulich
25	4,1	1,0	- 809	—	0,404	blau
40	4,1	1,0	- 813	12,0	0,552	blau
90	4,1	1,0	- 818	40,0	0,723	dunkelblau
120	4,2	1,0	- 817	—	0,740	dunkelblau
150	4,2	1,0	- 815	—	0,775	blaugrün
180	4,0	1,0	- 813	58,0	0,761	grün
235	4,0	1,0	- 812	70,0	0,719	grünbraun
510	4,0	1,0	- 812	74,0	0,555	braun

In den Figuren 12 und 13 sind die erhaltenen Werte graphisch dargestellt. Es zeigt sich bei allen Konzentrationen der Versuchslösung ein ausgesprochenes Maximum der Extinktion beim Erreichen der braungrünen Stufe. Ein deutliches Maximum auch für die anfänglich auftretende Blaustufe läßt sich dagegen nicht deut-

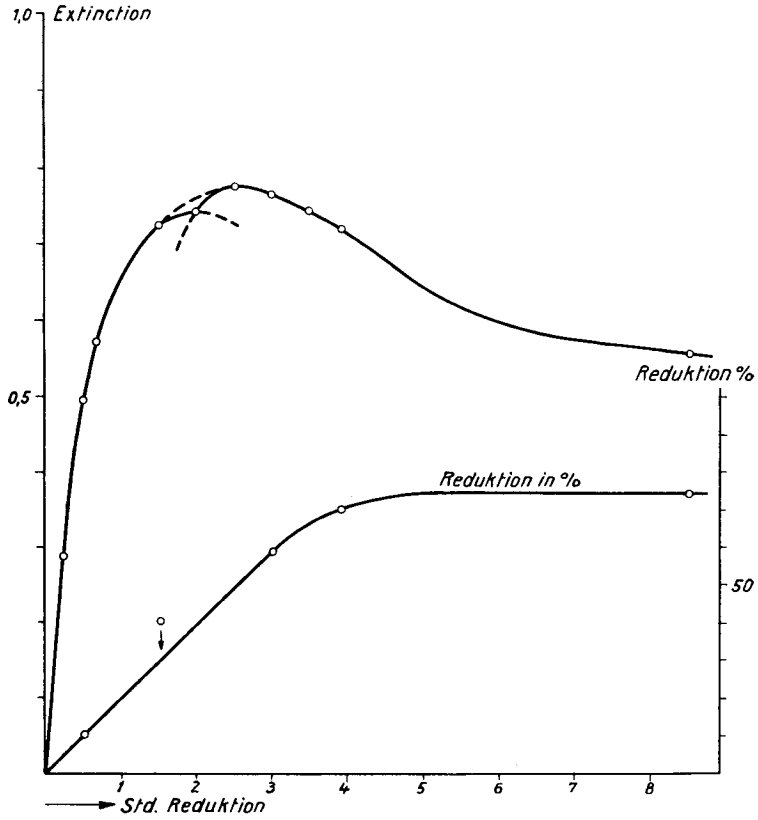


Fig. 13. Extinction von Nb(5)Sulfat in Funktion der Reduktionsdauer an einer reinen Pb-Kathode gemesen mit Hg-Lampe und Filter Hg 578 (Zeiss).

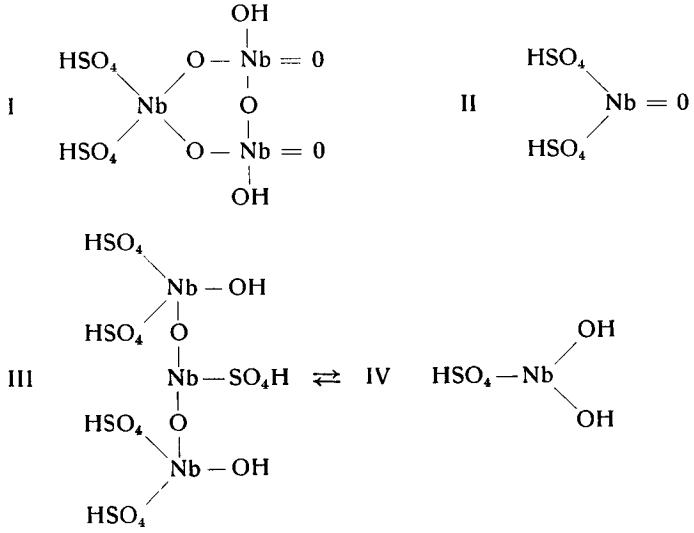
lich erkennen, auch dann nicht, wenn zur Verlangsamung der Reduktion eine Kathode aus reinem Blei mit etwas edlerem Kathodenpotential verwendet wird. Das Maximum der Extinktion tritt stets

vor der Erreichung des stationären Reduktionsgrades auf. Aus diesem Sachverhalt muß folgendes abgeleitet werden:

Die außerordentlich intensiven Färbungen beruhen auf der Bildung von Additionsverbindungen, in welchen Niob als Anion und Kation in verschiedener Wertigkeit vorhanden ist. Aus dem Reduktionsgrad, der beim Auftreten einer mehr oder weniger ausgeprägten Farbstufe erhalten wird, lassen sich folgende Verbindungen als wahrscheinlich ableiten:

16,66 % Nb^{III}	Blau	Nb_3O_7 $(Nb_2O_3 \cdot Nb_2O_5)$	I
50,0 % Nb^{III}	Blaugrün	NbO_2 $(Nb_2O_3 \cdot Nb_2O_5)$	II
66,66 % Nb^{III}	Grünbraun	$2\,Nb_2O_3 \cdot Nb_2O_5$	III
100,0 % Nb^{III}	Braun	Nb_2O_3	IV

In schwefelsauren Lösungen liegen diese Verbindungen sehr wahrscheinlich als Sulfate vor, sodaß folgende Strukturformeln für diese verschiedenen Reduktionsstufen angenommen werden können.



Bei der Reduktion gehen diese Formen ohne sichtbare Abstufungen ineinander über. Für diesen stufenlosen Übergang spricht auch die Tatsache, daß bei der potentiometrischen Titration einer zur Braunstufe reduzierten Lösung, die stets den aus

Fig. 14 ersichtlichen Verlauf nimmt, die Farbstufen in umgekehrter Reihenfolge auftreten. Aus dem Verlauf einer solchen Titrationskurve, wie sie in Fig. 14 dargestellt ist, ist ersichtlich,

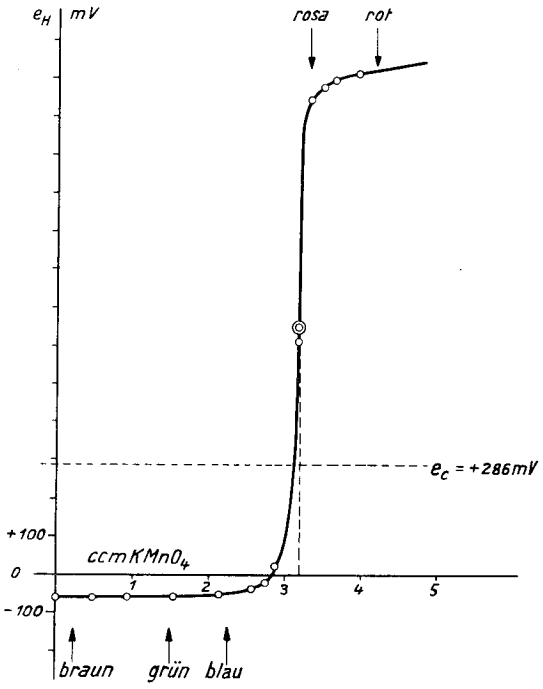


Fig. 14. Potentiometrische Titration von Nb(3)Sulfat mit Kaliumpermanganat 0,01 n.

daß keinerlei Potentialsprünge auftreten, die einer reinen Wertigkeitsstufe entsprechen würden, wie dies z. B. bei der elektrometrischen Titration einer Vanadin(2)-Lösung festgestellt werden kann.

VII. Zusammenfassung

1. Es wird eine kritische Besprechung der Literatur über die Reduktion von Nb(5)Sulfat mit Metallfiltern und durch Elektrolyse durchgeführt und hierbei gezeigt, daß noch immer keine allgemeingültigen Versuchsbedingungen für die quantitative Reduktion zu Nb(3)Sulfat vorliegen.

2. Es werden neue Versuche zur Reduktion von Nb(5)Sulfat im Cd-Filter mit reinstem elektrolytischem Cadmium durchgeführt, bei denen die Azidität systematisch zwischen 2-n. und 5,3-n. variiert worden ist. Unter Einhaltung von genau vorgeschriebenen Versuchsbedingungen konnte in 2-n. Schwefelsäure ein Reduktionsgrad von 12,5% in gut reproduzierbarer Weise erhalten werden. In Schwefelsäure von 2,5—3,5-n. stieg der Reduktionsgrad auf 17%. In 5,3-n. Schwefelsäure wurden Reduktionsgrade von 25—30% erreicht.

Die mit Cd reduzierten Nb-Sulfatlösungen sind von rein blauer Farbe.

3. Es werden zu 2) analoge Reduktionsversuche von Nb(5)-Sulfat mit reinem, elektrolytisch hergestellten Zink durchgeführt. In einem beträchtlichen Bereich der Schwefelsäurekonzentration (2,68—6,2-n. H_2SO_4) wurde im Mittel ein Reduktionsgrad von 82% Nb(3) erreicht, wobei die Lösungen jeweils eine rein braune Farbe annehmen.

Für die orientierende analytische Bestimmung eignen sich für die Reduktion mit Cadmium Schwefelsäurekonzentrationen von 2,5—3,5-n.; für die Reduktionen mit Zink ergibt die Konzentration zwischen 2,5 und 3,5-n. H_2SO_4 die günstigsten Resultate.

Es ist in beiden Fällen mit einem empirischen Umrechnungsfaktor zu arbeiten, der unter den beschriebenen Arbeitsbedingungen beim Cadmium 1 : 0,17; beim Zink 1 : 0,82 beträgt.

4. Es wurde eine Versuchsanordnung zur elektrolytischen Reduktion und potentiometrischen Titration unter vollständigem Luftausschluß ausgearbeitet, wobei als Spülgas vollkommen luftfreier Stickstoff verwendet wurde.

5. Mit dem neuen elektrolytischen Reduktor wurde die Reduktion von Niob(5)Sulfat unter Verwendung von Blei, Cadmium, Zink und Hg als Kathodenmaterial unter Variation von Azidität und Stromdichte untersucht. Mit Kathodenpotentialen von ca. —1,1 V, entsprechend einer Stromdichte von 1,0—5,0 Amp./qdm, konnte quantitative Reduktion zu Nb(3) erzielt werden.

6. Bei einer Schwefelsäurekonzentration von 2,5-n. und darüber wandert im Verlauf der Reduktion ein Teil des Nb als Nb-Schwefelsäure-Anion in den Anodenraum aus. Bei der analytischen Gehaltsbestimmung der Lösung muß daher eine Korrektur für den ausgewanderten Teil des Niobs gemacht werden, indem die Aziditätsverschiebung im Kathodenraum im Verlaufe der Reduktion ermittelt wird.

Diese Aziditätsverschiebung ist als Umrechnungsfaktor für die ausgewanderte Nb-Schwefelsäure zu berücksichtigen.

7. Es wurde gezeigt, daß eine blanke Platinelektrode bei Verwendung von Wasserstoff als Spülgas bei der Titration mit Permanganat auch in stärker saurer Lösung versagt, als Folge einer Deckschichtenbildung von Mangandioxyd.

8. Während der elektrolytischen Reduktion wurde die Extinktion der Lösung spektralphotometrisch gemessen. Die grünbraune Lösung mit der maximalen Extinktion entsprach einer Reduktion von ca. 60% zu Nb(3). Ein hervortretendes Maximum für die anfänglich auftretende blaue Lösung konnte nicht sicher beobachtet werden.

Zur Abklärung der Farbstufen, die ohne Potentialsprünge ineinander übergehen, müssen verschiedene Redox-Systeme in der Lösung angenommen werden mit Nb(5), Nb(4) und Nb(3) als Bestandteil.

9. Es wurde die gravimetrische Trennung von Niob und Tantal nach der Tanninmethode von *Schoeller* und *Powell* nachgeprüft und damit brauchbare Resultate von ähnlicher Genauigkeit wie mit der elektrolytischen Reduktion erhalten.

10. Die Reduktionsmethode von *Ruff* und *Thomas* mit Wasserstoff wurde zur orientierenden Analyse von reinen Niob-Tantal-Gemischen verwendet und damit brauchbare Resultate erzielt.

Literaturverzeichnis

1. *W. Böttger:* Die chemische Analyse Bd. 31, 101 (1942).
2. *H. Rose,* Z. anal. Ch. **1**, 70 (1862); Pogg. Ann. **63**, 307, 693, **69**, 118.
3. *C. Marignac,* Oeuvre complette I, II (1840—1887).
4. *L. Weiss* u. *M. Landecker,* Z. anorg. Ch. **64**, 65 (1900).
5. *A. R. Powell* u. *W. R. Schoeller,* Z. anal. Ch. **75**, 204 (1928); **96**, 252 (1934).
6. *G. Hönigschmid* u. *R. Schlee,* Z. anorg. Ch. **225**, 64 (1935).
7. *L. Silvermann,* Z. anal. Ch. **109**, 277 (1937).
8. *R. Weihrich,* Die chemische Analyse in der Stahlindustrie, vgl. 1.
9. *G. Thanheiser,* Mitt. K.-Wilh.-Inst. f. Eisenforschung **22**, 255 (1940).
10. *H. Fuke* u. *J. Daubländer,* Techn. Mitt. Krupp, Forschungsbericht **2**, 174 (1939).
11. *H. Wirtz,* Metall u. Erz **36**, 551 (1939).
12. *G. Brauer,* Z. anorg. Ch. **245**, 1 (1941).
13. *E. Wedekind* u. *W. Maas,* Z. angew. Ch. **23**, 2314 (1910).
14. *O. Ruff* u. *E. Schiller,* Z. anorg. Ch. **72**, 329 (1911).
15. *A. Knop,* Jahresber. d. Chemie, 1347 (1871).
16. *O. Hahn* u. *H. Gille,* Z. anorg. Ch. **112**, 283 (1920).
17. *G. W. Sears,* Am. Soc. **51**, 122 (1929).
18. *F. Ott,* Diss. Techn. Hochschule München, 1911.
19. *E. F. Smith* u. *R. D. Hall,* C. II, 1160 (1905).
20. *E. Meimberg* u. *P. Winzer,* Z. angew. Ch. **26**, 83, 157 (1913).
21. *W. R. Schoeller,* Z. anal. Ch. **75**, 200 (1928); Analyst **47**, 93 (1922); Z. anal. Ch. **99**, 205 (1934); Analyst **49**, 215 (1924); Z. anorg. Ch. **151**, 221 (1926).
22. *Russ,* Z. anorg. Ch. **31**, 42 (1902).
23. *W. H. Foote* u. *R. W. Langley,* Chem. News 103 (1911).
24. *Nordenskjöld, Rose, Blomstrand, Gmelin* u. *Kraut's* Handbuch d. anorg. Chem., Bd. VI_1, 7. Aufl.
25. *T. B. Osborne,* Chem. News **53**, 43 (1886).
26. *W. D. Treadwell* u. *A. Freuler,* Helv. **5**, 810 (1922).
27. *F. D. Metzger* u. *C. F. Taylor,* Z. anorg. Ch. **62**, 383 (1909).
28. *V. Schwarz,* Z. angew. Ch. **46**, 552 (1933).
29. *K. Someya,* Z. anorg. Ch. **138**, 291 (1924).
30. *S. I. Kiehl* u. *Hart,* Am. Soc. 1608 (1928).
31. *G. Grube* u. *H. L. Grube,* Z. El. Ch. **44**, 771 (1938).
32. *I. A. Tschernikow* u. *M. P. Karssajevskaja,* Z. anal. Ch. **99**, 398 (1934).

33. *R. Cunningham,* Ind. Eng. Ch. Anal. Ed. **10,** 233 (1938).
34. *Melikoff* u. *Jeltscheninoff,* C. 1276, I (1905).
35. *Y. Schaeppi,* Diss. E. T. H. (1945).
36. *G. v. Hevesy* u. *J. Böhm,* Z. anorg. Ch. **164,** 69 (1927).
37. *O. Ruff* u. *F. Thomas,* Z. anorg. Ch. **156,** 213 (1926).
38. *W. D. Treadwell* u. *R. Nieriker,* Helv. **25,** 474 (1942).
39. *F. R. Meyer* u. *G. Ronge,* Z. angew. Ch. **52,** 637 (1939).
40. *H. Kautsky* u. *A. Hirsch,* Z. anorg. Ch. **222,** 126 (1935).
41. *F. Sommer,* Diss. Universität Bern (1942).
42. *W. R. Schoeller,* Analyst **67,** 321 (1942).
43. *W. Biltz* u. *A. Voigt,* Z. anorg. Ch. **120,** 75 (1922).

Lebenslauf

Am 14. November 1916 wurde ich, Bürger von Fehraltorf und Aarau, in Zürich als Sohn des Prof. Dr. Oscar Guyer, Rektor der Kant. Handelsschule in Zürich, und der Mathilde geb. Gujer, geboren. Daselbst besuchte ich während 6 Jahren die Primarschule und trat dann an das Gymnasium der Kantonsschule Zürich über. Nach Absolvierung der Unterstufe wechselte ich im Frühjahr 1931 an die kantonale Oberrealschule, wo ich im Herbst 1935 die Reifeprüfung bestand. Nach 1 Semester an der Universität Genf, Abteilung für Chemie, immatrikulierte ich mich im Herbst 1936 an der Eidg. Techn. Hochschule, Abteilung für Chemie. Nach längeren Unterbrüchen wegen Militärdienst erhielt ich im Frühjahr 1942 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Seither arbeite ich als Assistent an der analytischen Abteilung, wo ich die vorliegende Arbeit ausführte, welche durch längere Dienstleistungen verschiedentlich unterbrochen wurde.

Zürich, 12. Dezember 1945.

Hans Guyer.