

**Zur Bestimmung und Trennung
von Titan, Niob und Tantal
im Mineral Euxenit**

Von der

**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH**

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der
technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

GUIDO BISCHOFBERGER

von Oberegg (Kt. Appenzell I.-Rh.)

Referent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell

Korreferent: Herr Priv.-Doz. Dr. O. Gübeli

1950

Buchdruckerei Zeno Fischers Erben Uzwil

Meinen lieben Eltern

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell

möchte ich für seine Ratschläge und seine Förderung
bei meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen

Inhalt

<i>I. Einleitung</i>	5
<i>II. Literaturbesprechung</i>	7
A. Die Bestimmung der Summe der Oxyde	7
B. Die Trennung des Titans von Niob und Tantal	9
C. Die Trennung von Niob und Tantal	19
<i>III. Praktischer Teil</i>	26
A. Analyse des Minerals Euxenit	26
Zusammenstellung der Resultate	31
B. Chlorierung	32
Zusammenstellung der Resultate	38
Analyse des Euxenits durch Chlorierung	39
C. Thermische Reduktion	40
1. Apparatur	40
2. Reduktionsversuche	42
3. Löslichkeitsversuche	44
4. Reduktionsversuche mit reinen Oxyden	44
5. Röntgenographische Untersuchung	46
D. Spektrographische Bestimmung von Niob und Tantal	47
<i>Zusammenfassung</i>	53

I. Einleitung

Die Elemente Titan, Niob und Tantal finden in der letzten Zeit als Legierungsbestandteile in der Stahlerzeugung steigende Verwendung. Gleich dem Titan bilden Niob und Tantal mit Kohlenstoff stabile Karbide. Durch die stark Kohlenstoff abbindende Eigenschaft dieser Elemente ist es möglich, den Kornzerfall in austenitischen Chrom-Nickel-Stählen zu verhindern. Sie werden deshalb in geringen Mengen den rostsicheren Stählen zugesetzt, um ungünstige Karbidausscheidungen zu unterdrücken. Weiterhin soll ihr Zusatz zu Stählen die Härte und Zähigkeit erhöhen, die Warmfestigkeit verbessern und die chemische Widerstandsfähigkeit steigern.

Damit ist die rasche und genaue Bestimmung und Trennung dieser Elemente stark in den Vordergrund getreten. Da sie in der Natur fast immer vergesellschaftet auftreten und ihre Trennung, bedingt durch ihre außerordentlich nahe Verwandtschaft, technisch sehr schwierig durchführbar ist, findet man auch im Stahl nur selten eines der Elemente, sondern zumeist die Metalle nebeneinander.

Die Eigenschaften der Niob- und Tantalverbindungen bieten wenig Möglichkeiten für spezifische und empfindliche Reaktionen. Der Nachweis dieser Elemente und ihre Trennung gehört daher bis heute zu den schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie. So weist noch in neuerer Zeit *P. Klinger*¹⁾ im Rahmen einer Darstellung der Entwicklung der analytischen Chemie im Eisenhüttenlaboratorium darauf hin, daß ein einwandfreies analytisches Trennungs- oder Bestimmungsverfahren für Niob und Tantal noch nicht bekannt ist.

Ebenso bereitet die Entfernung des Titans aus Niob- und Tantalpräparaten beachtliche Schwierigkeiten, und bis heute ist noch kein Verfahren bekannt geworden, das eine einwandfreie und glatte Abtrennung des Titans gestattet.

¹⁾ *P. Klinger*, Techn. Mitt. Krupp, Forschungsberichte 1938, 191; dgl. Stahl und Eisen 58, 1481, (1938)

Die Elemente Titan, Zirkon, Hafnium und Thorium der vierten Gruppe des periodischen Systems werden zusammen mit den Elementen Vanadium, Niob und Tantal der fünften Gruppe zu den Erdsäuren-Bildnern gezählt. Die charakteristischen Vertreter aber sind Titan, Niob und Tantal.

Niob und Tantal sind gänzlich unlöslich in allen Säuren mit Ausnahme der Flußsäure. Die Oxyde dieser Metalle verhalten sich wie Säureanhydride. Sie lösen sich in Basen unter Salzbildung, wobei das Niob und Tantal verschiedene kompliziert zusammengesetzte Komplexverbindungen bilden können. Dagegen sind Tantal und Niob noch weniger als Titan befähigt, mit Säuren Salze zu bilden. Die Verbindungen dieser Elemente haben eine große Tendenz zur Hydrolyse. Die chemischen Eigenschaften sind stark verwandt und die Elemente beeinflussen sich gegenseitig. Phosphor, seltene Erden, Zirkon, Wolfram und besonders Titan beeinflussen ihr Verhalten. Die Bestimmung ist daher kompliziert, die Trennungen sind mit Verlust verbunden und liefern unreine Produkte.

In der Natur treten Niob und Tantal stets gemeinsam auf. Sie können sich in den Mineralien gegenseitig vertreten. Diese Isomorphie wird dadurch hervorgerufen, daß Niob und Tantal nahezu gleiche Atom- und Ionenradien besitzen:

	Atomradius	Radius des 5-wertigen Ions
Niob	1,43 Å	0,64 Å
Tantal	1,44 Å	0,68 Å

Daher kommt es, daß diese beiden Elemente sich chemisch sehr nahe stehen, wohl in allen Verbindungen isomorph sind und nur schwer voneinander getrennt werden können.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Niobverbindungen dient hauptsächlich das Mineral Columbit. Niob tritt dort neben Tantal in Form von Metasäuren (Fe, Mn) [(Nb, Ta) O₃]₂ auf. Ist

der Tantalgehalt überwiegend, so wird das Mineral Tantalit genannt. Als Niobat und Titanat der seltenen Erden und des Urans kommt in der Natur das Mineral *Euxenit* vor, $[R(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3 \cdot R_2\text{TiO}_3]$ worin $R = \frac{\text{Y, Ce}}{3} \cdot \frac{\text{Ca, Fe, ThO, UO}}{2}$.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. *Dr. W. D. Treadwell* habe ich mich nun in der vorliegenden Arbeit mit einer analytischen Studie an einem Euxenit aus Madagaskar befaßt. In diesem Rahmen möchte ich daher noch auf die mineralogische Fachliteratur hinweisen ²⁾3).

II. Literaturbesprechung

Für die Trennung der Elemente Titan, Niob und Tantal ist eine Reihe von Methoden bekannt, die alle zur Voraussetzung haben, daß erst einmal die Gesamtoxyde quantitativ und rein erfaßt werden. Während die analytische Trennung dieser Elemente schwierig ist, sind die Verfahren zur gemeinschaftlichen Abscheidung der Erdsäuren schon besser bearbeitet und für den analytischen Nachweis brauchbar.

A. Die Bestimmung der Summe der Oxyde

Alle Erdsäuren enthaltenden Mineralien können nach *L. Smith*⁴⁾ durch Flußsäure aufgeschlossen werden. Man erreicht durch ihre Anwendung eine fast quantitative Trennung der Erdsäuren von den basischen Bestandteilen.

Die klassische und zumeist angewandte Methode aber für die Zersetzung von niob- und tantalhaltigen Mineralien ist die Kaliumbisulfat-Schmelze, die erstmals von *C. Marignac*⁵⁾ vorge schlagen wurde. Die Schmelze wird in kaltem Wasser aufgenommen, wodurch nach Zusatz von wenig Schwefelsäure die Erdsäuren gesamthaft durch Hydrolyse abgeschieden werden.

²⁾ *Doelter*, Handbuch der Mineralchemie, III, 1, 100, (1918)

³⁾ *Hintze*, Handbuch der Mineralogie, I, 1, 437 (1933), Erg. Bd. 1938, 470

⁴⁾ *L. Smith*, Am. Chem. Journ. 5, 44;
dgl. B. 16, 1886 (1883)

⁵⁾ *C. Marignac*, Oeuvre complete I, II, (1840—1887)

*L. Weiß und M. Landecker*⁶⁾ bestreiten jedoch die einwandfreie Trennung durch Hydrolyse und empfehlen als gemeinsames quantitatives Fällungsmittel die schweflige Säure. Niob und Tantal lassen sich aus der Lösung eines Aufschlusses mit Kaliumbisulfat durch Einleiten von gasförmigem SO₂ ausfällen, wodurch eine recht weitgehende Trennung von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe erreicht werden soll. Eine genaue Arbeitsvorschrift findet sich bei *R. Wehrich*⁷⁾.

*H. Schlecht und L. Schlecht*⁸⁾ wollen durch Hydrolyse sogar eine getrennte Ausfällung der Oxydhydrate des Ti ans, Vanadins, Niobs und Tantals erreicht haben. Die Rohstoffe werden mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen und die Aufschlußlösung mit Wasser stufenweise verdünnt. Wenn auch höchstens eine Anreicherung dieser Verbindungen erzielt wird, so werden doch die Erdsäuren damit frei von Verunreinigungen erhalten.

Die Arbeiten, die zur gemeinsamen Abscheidung der Erdsäuren organische Fällungsmittel zu Nutze ziehen, sind zahlreich. *Th. R. Cunningham*⁹⁾, *H. Pied*¹⁰⁾ und *B. N. Melent'ev und A. S. Terekhovo*¹¹⁾ bestimmen das Niob und Tantal mit Hilfe von Kupferron, während *I. P. Alimarin und B. I. Frid*¹²⁾ und neuerdings *H. Fuke und J. Daubländer*¹³⁾ sowie *P. Klinger und W. Koch*¹⁴⁾ Phenylarsinsäure dazu verwenden. Bei Anwendung von Phenylarsinsäure wird etwa anwesendes Zirkon¹⁵⁾ mitgefällt. Bei Anwendung von Kupferron werden sowohl Zirkon

⁶⁾ *L. Weiß und M. Landecker*, Z. anorg. Ch. 64, 65 (1909)

⁷⁾ *R. Wehrich*, Die chemische Analyse in der Stahlindustrie, 2. Aufl., 95 (1939)

⁸⁾ *H. Schlecht und L. Schlecht*, D.R.P. 709 091, Kl. 12i/39

⁹⁾ *Th. R. Cunningham*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 233 (1938)

¹⁰⁾ *H. Pied*, C. r. 179, 897 (1924)

¹¹⁾ *B. N. Melent'ev und A. S. Terekhovo*, C. A. 37, 3019 (1943)

¹²⁾ *I. P. Alimarin und B. I. Frid*, Saw. labor. 6, 823 (1937) und
Saw. labor. 7, 913 (1938)

¹³⁾ *H. Fuke und J. Daubländer*, Techn. Mitt. Krupp, Forschungsberichte 2, 174 (1939)

¹⁴⁾ *P. Klinger und W. Koch*, Arch. Eisenhüttenw. 13, 127 (1939/40)

¹⁵⁾ *A. C. Rice, H. C. Fogg und C. James*, Am. Soc. 48, 895 (1926)

P. Klinger, Techn. Mitt. Krupp 3, 1 (1935)

vgl. Arch. Eisenhüttenw. 7, 113 (1933/34)

vgl. Z. angew. Ch. 47, 403 (1934)

als auch Titan vollständig mitgefällt. Die in der Literatur erschienenen Arbeiten über die Bestimmung und Fällung von Titan mit Kupferron sind von *R. Flagg*¹⁶⁾ zusammengestellt worden.

Die Abscheidung der Erdsäuren mit Perchlorsäure wird zuerst erwähnt von *L. Weiß und M. Landecker*⁶⁾. *L. Silvermann*¹⁷⁾ verwendet sie zur Abscheidung von Niob aus einem 18-8-Chrom-Nickel-Stahl. Titan bleibt teilweise in Lösung.

*K. Brüning, K. Meier und H. Wirtz*¹⁸⁾ geben in Anlehnung an die erwähnten Methoden für den Analysengang von Mineral- und Stahlproben genaue Vorschriften an, die eine quantitative und reine Abscheidung von Niob und Tantal gewährleisten. Der Aufschluß erfolgt mit Flussäure, Kaliumbisulfat oder mit Natriumperoxyd im Nickeltiegel, die Erdsäuren werden beim Kochen der Aufschlußlösung durch Hydrolyse oder durch SO_2 gefällt.

*W. R. Schoeller und A. R. Powell*¹⁹⁾ weichen insofern von den obigen Verfahren ab, als sie in umgekehrter Weise die Erdsäuren nach dem Aufschluß mit Kaliumbisulfat mit Weinsäure auflösen und die Begleitmetalle mit Schwefelwasserstoff und Ammonsulfid ausfällen, wodurch die beiden Erdsäuren in reiner Form in Lösung bleiben sollen.

B. Die Trennung des Titans von Niob und Tantal

Schon 1866 hat *C. Marignac*²⁰⁾ eine Trennung der Niob- und Tantalsäure von der Titansäure auf die verschiedene Löslichkeit ihrer Kaliumdoppelfluoride zu gründen versucht. Niob und Tantal sollten in Form von K_2NbF_7 bzw. K_2TaF_7 auskristallisieren,

¹⁶⁾ *R. Flagg*, Organic Reagents, 136 (1948)

¹⁷⁾ *L. Silvermann*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 6, 287 (1934)
dgl. Z. anal. Ch. 109, 277 (1937)

¹⁸⁾ *K. Brüning, K. Meier und H. Wirtz*, Metall und Erz, 36, 551 (1939)

¹⁹⁾ *W. R. Schoeller und A. R. Powell*, Z. anal. Ch. 75, 204 (1928)
Z. anal. Ch. 96, 252 (1934)

²⁰⁾ *C. Marignac*, Ann. chim. phys. (4) 8, 73 (1866)
Journ. prakt. Ch. 97, 449, 454
Z. anal. Ch. 59, 237 (1920)

während das Titan in Lösung bleibt. Die Methode ist jedoch ungenügend, da die Flußsäure die Löslichkeit des Niob- und Tantal Körpers steigert, die des Kaliumtitanfluorids herabsetzt, sodaß Titan wenig Neigung zeigt, in die Mutterlauge zu gehen.

Ein zweites, ebenfalls von *C. Marignac*²¹⁾ ausgearbeitetes Annäherungsverfahren beruht darauf, daß Niob- und Tantsäure beim Schmelzen mit Soda lösliche Natriumniobate und Natriumtantalate geben, während die in gleicher Weise entstehenden Natriumtitanate wasserunlöslich sind. Eine wirkliche Trennung vom Titan wird jedoch auch damit nicht erreicht.

*L. Weiß und M. Landecker*⁶⁾ haben bei ihrem Studium über die quantitative Bestimmung der Erdsäuren eine Verbesserung des Marignac'schen Soda-Schmelzverfahrens versucht, indem sie zu der Sodaschmelze der Erdsäuren geringe Mengen Natronsalpeter zugaben. Hiedurch sollte die Titansäure vollkommen unlöslich werden. *O. Ruff und E. Schiller*²²⁾ sowie *O. Hauser und Lewite*²³⁾ konnten jedoch die Resultate nicht bestätigen.

Es ist auch häufig vorgeschlagen worden, die Titansäure einfach vermöge der gegenüber andern Erdsäuren viel geringeren Hydrolysierbarkeit der Sulfatlösung durch fraktionierte Fällung zu trennen. Niob wird zuerst, Titan erst in den letzten Fraktionen gefällt. Die Methode ist unverlässlich, da keine Fraktion ganz aus Titanhydrat besteht und selbst die letzte Fraktion viel Niob und Tantal enthält. *L. Weiß und M. Landecker*⁶⁾ haben versucht, durch mehrmalige Wiederholung den Prozeß quantitativ zu gestalten.

Die erreichten Resultate der obigen Autoren können auch von *W. Foote und R. Langley*²⁴⁾ nicht bestätigt werden. Sie erklären die Methode als viel zu ungenau; denn das Verhalten des Titans und der Erdsäuren für sich allein in schwefelsaurer Lösung ist ein

²¹⁾ *C. Marignac*, Arch. des Sciences phys. et nat. 29, 265 (1867)
Journ. prakt. Ch. 102, 448

²²⁾ *O. Ruff und E. Schiller*, Z. anorg. Ch. 72, 329 (1911)

²³⁾ *O. Hauser und Lewite*, Z. angew. Ch. 25, 103 (1912)

²⁴⁾ *W. Foote und R. Langley*, Chem. News 103, 103 (1911)
Z. anal. Ch. 59, 239 (1920)

ganz anderes, als dasjenige des Gemisches. Das Titan und die beiden Erdsäuren bilden bei der Hydrolyse wahrscheinlich Komplexe.

*O. Hauser und H. Herzfeld*²⁵⁾ benutzten zur Trennung des Titans von Niob und Tantal die von *M. Dittrich*²⁶⁾ gemachte Beobachtung, daß frisch gefällte Titansäure in Salicylsäure löslich ist, während Niob- und Tantalsäure mit Salicylsäure unlösliche Verbindungen geben. Die Ausführung der Trennung beschreibt *J. H. Muller*²⁷⁾ bei seinen Untersuchungen der Titansalicylsäure. Darnach soll die Salicylsäurereaktion auch zur kolorimetrischen Bestimmung des Titans verwendbar sein.

*F. Windmaisser*²⁸⁾ hat das Verfahren von *Dittrich* weiter entwickelt. Mit Hilfe der Fluoridmethode trennt er zunächst das Tantal ab. Aus dem restlichen Oxydgemisch isoliert er dann das Titan mit Salicylsäure. Aber auch hier ist zur quantitativen Trennung eine Wiederholung der Operation nötig.

Eine eingehende Studie über die Abscheidung der Titansäure von Niob- und Tantaloxyd verdanken wir *R. D. Hall und E. F. Smith*²⁹⁾. Wenn auch keine neuen Möglichkeiten vorgeschlagen werden, so ist doch ihre Arbeit insofern wertvoll, als sie die bereits bekannten Methoden einer kritischen Sichtung unterziehen. Nach zahlreichen eigenen Versuchen kommen sie zu keinem positiven Resultat.

*R. Schoeller und H. Webb*³⁰⁾ entwickeln die sog. Weinsäurehydrolyse. Die Pyrosulfatschmelze eines Oxydgemisches wird in Weinsäurelösung gelöst. Durch Kochen werden die beiden Erdsäuren ausgefällt, während das Titan größtenteils in Lösung bleibt. Durch Wiederholung der Operation wird das restliche

²⁵⁾ *O. Hauser und H. Herzfeld*, Zentralbl. für Mineralogie 1910, 759

²⁶⁾ *M. Dittrich und S. Freund*, Z. anorg. Ch. 56, 344 (1908)

²⁷⁾ *J. H. Muller*, Am. Soc. 33, 1506 (1911)

²⁸⁾ *F. Windmaisser*, Z. anorg. Ch. 248, 283 (1941)

²⁹⁾ *R. D. Hall und E. F. Smith*, Am. Soc. 27, 1369 (1905)

³⁰⁾ *R. Schoeller und H. Webb*, Analyst 54, 704 (1929)

57, 288 (1932)

58, 147 (1934)

Titan aus dem Niederschlag geholt. Die Genauigkeit der Methode wird jedoch stark durch Begleitstoffe beeinflusst.

*R. Schoeller*³¹⁾ entwickelt ferner ein Verfahren, das mit Hilfe von Tannin das Titan abtrennt. Denn in einer schwefelsäurehaltigen Tanninlösung bleiben die Erdsäuren als unlösliche Komplexe zurück, während das Titan in Lösung geht.

Beim Trennungsgang der Weinsäurehydrolyse wird davon Gebrauch gemacht, daß die in der Lösung befindlichen Niobverbindungen der Hydrolyse in höherem Grade und der Peptisierbarkeit in geringerem Maße unterworfen sind als die entsprechenden Titanverbindungen. Eine Verstärkung dieses Effektes und Abschwächung der adsorptiven Bindung von Titan- und Niobsäure wurde nun in einer der Hydrolyse vorausgehenden geringen Reduktion von *G. Brauer*³²⁾ gesucht. Er ließ die warme, weinsaure Lösung der Niobsäure vor dem Einfließen in das heiße, salzsaure Fällungsbad einen mit Zinkamalgam gefüllten Reduktor rasch durchlaufen und bewirkte dann die Ausfällung durch Eingießen in die 4—5fache Menge siedender 3*n*-Salzsäure unter Luftausschluß in einer CO₂-Atmosphäre. Beim raschen Passieren des Reduktors wird eine Reduktion von Niob- und Titansalz nur teilweise erfolgen, aber wegen der Lage der Redox-Gleichgewichtspotentiale vornehmlich das Titan erfassen. Die Verbesserung der Trennung ist offenbar darin begründet, daß die Komponenten Ti(III) und Nb(V) des teilweise reduzierten Gemisches weit größere Unterschiede im Verhalten aufweisen, als Ti(IV) und Nb(V). Insbesondere wird die Absorption an den großen Mengen ausfallenden Nioboxydrates für Ti(III) sicherlich kleinere Beträge als für Ti(IV) erreichen.

Erfolgreiche Versuche, Titan neben Niob und Tantal kolorimetrisch zu bestimmen, sind erst in neuerer Zeit erfolgt, nachdem schon früh die Farbreaktionen des Titans mit wasserstoff-superoxydhaltiger Schwefelsäure³³⁾, Chromotropsäure³⁴⁾ und Sa-

³¹⁾ *R. Schoeller*, *Analyst* 54, 453 (1929)

³²⁾ *G. Brauer*, *Z. anorg. Ch.* 248, 1 (1941)
dgl. *Naturwissenschaften* 28, 30 (1940)

³³⁾ *A. Weller*, *B.* 15, 2592 (1882)

L. Weiß und H. Kaiser, *Z. anorg. Ch.* 65, 345 (1910)

³⁴⁾ *R. D. Hall. und E. F. Smith*, *Proc. Am. Phil. Soc.* 44, 99 (1905)

licylsäure²⁷⁾ bekannt waren. So wurde von *P. Klinger und W. Koch*¹⁴⁾ festgestellt, daß die Titanfärbung in verdünnter Schwefelsäure, die Niobfärbung in 100 prozentiger Schwefelsäure am stärksten ist. Von den gleichen Autoren ist zur Bestimmung des Titans die Farbreaktion mit Chromotropsäure verwendet worden. Sie wird von Niob und Tantal nicht gestört und kann zur Bestimmung des Titans in Erdsäuren dienen.

Wohl das beste Verfahren zur einwandfreien und glatten Abtrennung des Titans von den beiden Erdsäuren stammt von *A. Knop*³⁵⁾ und stützt sich auf die verschiedenen Siedepunkte der betreffenden Chloride. Aber auch dieser Weg ist nur von einem Teil der Bearbeiter mit Erfolg besritten worden, und die Arbeiter unterscheiden sich stark in der Art der Chlorierung. Es wird daher in diesem Zusammenhang etwas eingehender auf die Chlorierung der drei Erdsäuren eingegangen.

Im letzten Jahrhundert schon wurden Versuche angestellt, die die Trennung der Erdsäurechloride zum Ziele hatten. So hat *F. Woehler*³⁶⁾ die Elemente Titan, Niob und Tantal mit Zuckerkohle im Chlorstrom geglüht, wodurch Sublimate und Rückstände mit verschiedenen Löslichkeiten auftraten.

Genau hundert Jahre später hat *P. Süe*³⁷⁾ die gleiche Arbeit veröffentlicht. Er chlorierte ein Gemisch von Erdsäureoxyd und Kohle und leitete die Dämpfe des entstandenen Pentachlorides und Nioboxchlorides sofort mit dem Chlorstrom durch Kohle, die auf Rotglut erhitzt war.

Bei den Versuchen, Niob- und Tantaloxyd in die Chloride überzuführen, verwenden *E. Smith und P. Maas*³⁸⁾ Salzsäure- und Bromwasserstoffsäuregas. Die Oxyde wurden in einem Verbrennungsrohr bei hoher Temperatur behandelt, wobei ein weißes Sublimat, Nioboxchlorid, entstand. Das Tantaloxyd blieb unangegriffen.

³⁵⁾ *A. Knop*, Jahresber. 1877, 1347

dgl. Zeitschr. f. Krist. 1, 284 (1877)

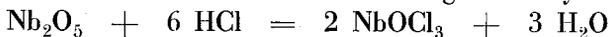
³⁶⁾ *F. Woehler*, Pogg, Ann. 48, 92 (1839)

³⁷⁾ *P. Süe*, C. R. 208, 814 (1939)

dgl. Bull. soc. chim. Fr. 5^e série, 6, 830 (1939)

³⁸⁾ *E. Smith und P. Maas*. Z. anorg. Ch. 7, 96, (1894)

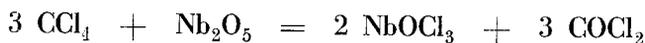
V. Spitsyn und N. Preobrazhenskii³⁹⁾ haben erst kürzlich wieder die Reaktion der Niobsäure mit Salzsäure und Chlor ihren eingehenden Untersuchungen zu Grunde gelegt. Darnach verläuft die Reaktion von Niobpentoxyd mit Salzsäuregas bei 300—400° und mit Chlor bei 350—700° unter Bildung von Oxychlorid.



Bei der Abkühlung der Reaktionsprodukte findet aber Hydrolyse statt, sodaß die Reaktion nach links verläuft. Die Umsetzung geht besser bei Gegenwart von 30 % Kohle, wobei eine Mischung von Niobpentachlorid und Nioboxychlorid entsteht.

Die erste Feststellung, daß Tetrachlorkohlenstoffdampf die Oxyde sowohl von Niob als auch von Tantal unterhalb Rotglut in ihre Chloride überführt, stammt von E. Demarcay⁴⁰⁾. Er gibt an, daß die Reaktion mit Niob-5-oxyd sich bereits bei 280° vollzieht. Titan-4-chlorid bildet sich leicht aus Titanoxyd und Tetrachlorkohlenstoff bei 440°.

Ebenfalls statt reines Chlor brauchen M. Delafontaine und C. Linebarger⁴¹⁾ gasförmigen Tetrachlorkohlenstoff und wollen beweisen, daß damit eine Trennung von Niob und Tantal möglich ist. Bei ihren Untersuchungen über die Reaktion von Tetrachlorkohlenstoff und Niob-5-oxyd bzw. Tantal-5-oxyd gelangen sie zu andern Resultaten als Demarcay. Ueber das auf 400° im Glasrohr erhitzte Nioboxyd werden Tetrachlorkohlenstoffdämpfe geleitet. Es findet eine momentane Reaktion statt. Sie erhalten ein gelbweißes Sublimat, bestehend aus viel Nioboxychlorid (weiß) und wenig Niobpentachlorid (gelb). Die Hauptreaktion ist:



Mit Tantaloxyd geht die Reaktion viel schlechter. Durch Erhitzen bis zur Sinterung des Glases findet keine Sublimation, sondern nur ein Weichwerden des Oxydes statt. Jedenfalls wollen sie damit mindestens eine Reinigung des Tantaloxyses von verunreinigendem Nioboxyd erzielt haben.

³⁹⁾ V. Spitsyn und N. Preobrazhenskii, C. A. 34, 7771 (1940)
C. A. 35, 2433 (1941)

⁴⁰⁾ E. Demarcay, C. r. 104, 111 (1887)

⁴¹⁾ M. Delafontaine und C. Linebarger, Am. Soc. 18, 532 (1896)

C. Balke und E. Smith⁴²⁾ beschreiben bei der Atomgewichtsbestimmung von Niob eine komplizierte Apparatur, womit sie mit Erfolg die Chlorierung von Niobpentoxyd durchführten.

Im Gegensatz zu *Delafontaine und Linebarger* berichten *O. Ruff und F. Thomas*⁴³⁾, daß ihnen die Herstellung des Tantal-5-chlorides gelungen sei. Durch Erhitzen des Tantaloxides in einem Quarzrohr (keine Temperaturangabe) und Ueberleiten eines mit Tetrachlorkohlenstoff gesättigten Chlorstromes wurde Tantal-5-chlorid erhalten, das durch sehr vorsichtige Sublimation unter 1—2 mm Druck bei 200—220° gereinigt wurde. Auch die Benützung von andern Chloriden wird erwogen. So verwandeln bei ca. 330° nicht bloß CCl_4 , PCl_5 und S_2Cl_2 , sondern auch WCl_6 und vor allem AlCl_3 das Tantaloxyd allmählich in Tantal-5-chlorid. Beim Aluminiumchlorid war die Umwandlung besonders rasch und schon gegen 250° möglich. Mit Tetrachlorkohlenstoff ging sie jedoch langsam von statten. Während Niob-5-oxyd bei 270° in der Hauptsache zum Chlorid umgesetzt wurde, so blieb das Tantaloxyd in Tetrachlorkohlenstoff fast unverändert. Die Behauptung von *Delafontaine und Linebarger*, daß das Tantalpentoxyd von verunreinigendem Niobpentoxyd sich leicht durch Behandeln mit Tetrachlorkohlenstoff bei höherer Temperatur reinigen lasse, besteht demnach zu recht.

Auch *Cuvellier*⁴⁴⁾ will eine Trennung von Niob und Tantal durch Chlorierung erreicht haben. Er chloriert bei 1050° mit Chlor und findet das Tantal vollständig unverändert wieder, währenddem das Niob chloriert und so getrennt werden konnte.

*O. Ruff und F. Thomas*⁴⁵⁾ haben in einer weiteren Arbeit die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Niobpentoxyd und Tantalpentoxyd in Bombenröhren sowie auf Gemische beider Oxyde untersucht. Es wird gezeigt, daß Nioboxyd schon bei 200—220° leicht in reines Niob-5-chlorid übergeht, während Tantaloxyd bei dieser Temperatur nicht angegriffen wird. Eine Trennung

⁴²⁾ C. Balke und E. Smith, Am. Soc. 30, 1640, (1908)

⁴³⁾ O. Ruff und F. Thomas, Z. anorg. Ch. 148, 1 (1925)

⁴⁴⁾ Cuvellier, E. P. 507 124 (9. 6. 1939) Kl. lii

⁴⁵⁾ O. Ruff und F. Thomas, Z. anorg. Ch. 156, 214 (1926)

von Niob und Tantal auf diesem Wege läßt sich jedoch nicht erreichen, da in Gegenwart von Nioboxyd auch das Tantaloxyd beim Abdestillieren Tantal-5-chlorid liefert. Es findet folgender Umsatz statt:



Die Chlorierung der Erdsäureoxyde mit Schwefelchlorür im Chlorstrom ist von *E. F. Smith*⁴⁶⁾ und *R. D. Hall*⁴⁷⁾ zuerst verwendet und von *F. Bourion*⁴⁸⁾ weiter entwickelt worden. Das Verfahren gibt trotz zweimaliger Sublimation des dargestellten Chlorides kein reines, sondern ein schwefelchlorürhaltiges Produkt. Außerdem verläuft die Reaktion, die eine ziemlich hohe Temperatur erfordert, sehr träge.

Von diesem Nachteil der Verarbeitung des flüchtigen Teiles, nämlich des Gemisches von überschüssigem Schwefelchlorür mit den flüchtigen Chloriden berichtet ebenfalls *W. B. Hicks*⁴⁹⁾ in seiner Arbeit über die Anwendung von Schwefelchlorür bei der Bestimmung und Analyse der seltenen Erden. Dagegen zersetzt nach *Hicks* das zur Zersetzung von widerstandsfähigen Mineralien besonders geeignete Schwefelchlorür Euxenit vollständig, wobei Niob, Tantal, Titan und Wolfram in Form von flüchtigen Chloriden von Kieselsäure und den seltenen Erden abgetrennt werden.

Statt eines Chlor-Chlorschwefelstromes, der die Chloride verschmiert, verwenden daher *O. Ruff* und *E. Schiller*²²⁾ das viel reaktionsfähigere Tetrachlorkohlenstoffgas zur Chlorierung der Niob- und Tantalsäure. Hierbei erhielten sie in kürzerer Zeit und bei niedrigerer Temperatur statt eines gelben, schmierigen Produktes ein rein weißes Niob- und Tantalchlorid.

Besondere Anstrengungen wurden unternommen, um das Niobpentachlorid möglichst frei vom Oxychlorid zu erhalten. Alle bisher beschriebenen Darstellungsarten des Niobpentachlorides, die vom Oxyd ausgehen, liefern mehr oder weniger stark mit dem

⁴⁶⁾ *E. F. Smith*, Am. Soc. 20, 289 (1898)

⁴⁷⁾ *R. D. Hall*, Am. Soc. 26, 1235 (1904)

⁴⁸⁾ *F. Bourion*, Ann. Chim. et Phys. (8) 20, 547

⁴⁹⁾ *W. B. Hicks*, Am. Soc. 33, 1492 (1911)

Oxychlorid vermischte Präparate. *E. Schiller*⁵⁰⁾ erhielt beim Chlorieren mit Tetrachlorkohlenstoff ein reines weißes Sublimat. Nioboxchlorid soll rein weiß und sublimierbar, Niopentachlorid rein gelb und schmelzbar sein. Nach *C. W. Balke und E. F. Smith*⁴²⁾ bildet sich beim Chlorieren mit Schwefelchlorür zunächst ebenfalls Nioboxchlorid, das sich nur durch sehr langwierige Wiederholung der Chlorierung an Chlor anreichern läßt. *F. Ott*⁵¹⁾ chlorierte bei Gegenwart eines sehr großen Kohleüberschusses mit Chlor. Ein Versuch, nach *Roscoe*⁵²⁾ Nioboxchlorid in Dampfform im Gemische mit Chlor über glühende Kohle weiter zu chlorieren, brachte keine befriedigende Verbesserung. Dagegen führte ein nach *H. Biltz und L. Gonder*⁵³⁾ ausgearbeitetes Verfahren, das als Ausgangsmaterial eine sauerstofffreie Verbindung, das Sulfid, verwendet, in einer einzigen Operation zum Ziel. Das durch Ueberleiten eines Gemisches von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff über Niopentoxyd bei 1000⁰ hergestellte Niobsulfid wurde in einem Glasrohr bei 350⁰ mit Chlor zur Reaktion gebracht.

Ebenfalls um das Oxychlorid zu vermeiden haben *O. Hönigschmid und K. Wintersberger*⁵⁴⁾ das Niobsulfid chloriert. Immerhin enthält ihr Chlor noch Spuren von Sauerstoff, das dann Oxychlorid bildet.

Als Analysenmethode der radioaktiven Uranmineralien versucht *A. Karl*⁵⁵⁾ die Chlorierung mit Phosgen. Niobate von Uran und der seltenen Erden wurden in einem trockenen Strom von Phosgen bei 550⁰ erhitzt. Die flüchtigen Chloride von Niob, Tantal, Titan, Uran, Eisen und Aluminium sammelten sich quantitativ im kalten Teil des Verbrennungsrohres sowie im angeschlossenen U-Rohr mit verdünnter Salzsäure, während die nichtflüchtigen Chloride der seltenen Erden, Alkalien, andere Metalle, Zirkon, Thorium und Kieselsäure quantitativ im Quarzschiff-

⁵⁰⁾ *E. Schiller*, Diss. Danzig 1911

⁵¹⁾ *F. Ott*, Diss. München (1911)

⁵²⁾ *Roscoe*, Chem. News, 37, 25 (1898)

⁵³⁾ *H. Biltz und L. Gonder*, B. 40, 4969 (1907)

⁵⁴⁾ *O. Hönigschmid und K. Wintersberger*, Z. anorg. Ch. 219, 161 (1934)

⁵⁵⁾ *A. Karl*, C. r. 195, 1071 (1932)

chen blieben. Der Autor fand nach diesem Verfahren konstantere Resultate als nach der Bisulfatschmelze-Methode.

*W. Kangro und R. Jahn*⁵⁶⁾ erweitern ihre Versuche über die Einwirkung von Chlor auf andere Metalloxyde. Titanoxyd liefert bei 800° reines Titantetrachlorid, das sich unter starker Wärmeentwicklung in Wasser löst. Uranoxyd bildet mit Chlor bei Rotglut einen pomeranzengelben Dampf. Bei 900° wird der Angriff merklich und das Produkt der Chlorierung setzt sich in Form von gelb gefärbten kristallinen Massen ab. Während Nioboxyd bei 800—850° das kristalline, rein weiße und seidenglänzende Nioboxychlorid bildete, ergab die Tantalsäure selbst bei 1200° nur sehr geringe weiße Dämpfe, die sich jedoch wenig in Wasser lösten.

Zur Reinigung von Niobpräparaten benutzt *G. Brauer*³²⁾ ebenfalls die fraktionierte Sublimation des Gemisches der Chloride Niobpentachlorid und Titantetrachlorid, die sich im Siedepunkt um 106° unterscheiden. Abweichend von *Königschmid* wurde das Niobchlorid direkt aus reinem, aber noch wenig Titanoxyd enthaltendem Pentoxyd mittels Chlor und Tetrachlorkohlenstoff gewonnen. Die Fraktionierung erfolgte bei 110°—130° in hoch evakuierten, aneinander gereihten Glaskugeln. Nach dem Aufteilen des Chloridgemisches durch äußerst langsame Sublimation in drei etwa gleich große Fraktionen wurde die mittlere in Alkohol gelöst und mittels wässriger Ammoniaklösung in Pentoxyd verwandelt.

Während die bisher zitierten Arbeiten der Chlorierung sämtlich mit freiem Chlor, Salzsäuregas, Tetrachlorkohlenstoff, Phosgen oder Dischwefeldichlorid operieren, wird von *H. Hecht, G. Jander und H. Schlapman*⁵⁷⁾ erstmals das Thionylchlorid als neue Chlorverbindung benutzt. Die Reaktion von Thionylchlorid erwies sich in präparativer Hinsicht insofern von besonderer Bedeutung, als außer der Bildung des wasserfreien Chlorids nur SO₂ als sehr leicht entfernbare Reaktionskomponente entsteht. Es werden Chlorierungsversuche beschrieben, die das Ziel haben,

⁵⁶⁾ *W. Kangro und R. Jahn*, Z. anorg. Ch. 210, 325 (1933)

⁵⁷⁾ *H. Hecht, G. Jander und H. Schlapmann*, Z. anorg. Ch. 254, 255 (1947)

Oxyde der verschiedensten Metalle durch Behandlung mit Thionylchlorid unter Druck bei hoher Temperatur in die entsprechenden Chloride überzuführen.

Tetrachlorkohlenstoff hat nach der Ansicht von *H. Schäfer*⁵⁸⁾ nicht nur die Aufgabe eines Chlorierungsmittels, sondern vielmehr die eines organischen Lösungsmittels. Ihm zufolge lassen sich die Chloride des Titans und Zinns von den Niob- und Tantalchloriden leicht auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff trennen. Darin beträgt die Löslichkeit des Niobpentachlorides bei Raumtemperatur weniger als 10 mg NbCl_5 / ccm CCl_4 . Titan-tetrachlorid und Zinntetrachlorid sind dagegen mit Tetrachlorkohlenstoff völlig mischbar.

C. Die Trennung von Niob und Tantal

Die 1866 veröffentlichte Kaliumdoppelfluoridmethode von *C. Marignac*²⁰⁾, die noch heute angewendet wird, besteht in einem fraktionierten Auskristallisieren des Kaliumtantalfluorids K_2TaF_7 , während Nioboxyfluorkalium $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in der Mutterlauge gelöst bleibt. Bei genauer Einhaltung der Arbeitsbedingungen und Prüfung der Kaliumtantalfluorid-Kristalle auf Reinheit unter dem Mikroskop lassen sich gute Ergebnisse erzielen, wenn die anwesenden Niob- und Tantal-mengen ungefähr gleich hoch sind. Die Darstellung der Komplexfluoride erfordert jedoch sehr große Uebung und viel Zeit. Außerdem ist die Reaktion wenig empfindlich und recht unbequem, da in flusssaurer Lösung gearbeitet werden muß.

Nach dem Marignac'schen Verfahren kann zwar das Tantalsalz rein erhalten werden, das Niobsalz jedoch enthält geringe Mengen von Tantalsalz, entsprechend der Löslichkeit des letzteren in flusssaurer Lösung. Von einigen Forschern sind daher Vorschläge zur Verbesserung der Arbeitsweise gemacht worden.

*O. Ruff und E. Schiller*²²⁾ haben die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Doppelsalze in Lösungen mit variierendem Gehalt von Kaliumfluorid und Fluorwasserstoff und in Abhängigkeit

⁵⁸⁾ *H. Schäfer*, Z. Naturforschg. 3^b 376 (1948)

von der Temperatur untersucht und glaubten so die Unsicherheiten der Fluoridmethode beheben zu können.

*E. Meimberg und P. Winzer*⁵⁹⁾ verfeinerten die obige Methode, indem sie durch Zugabe von Kaliumchlorid die Löslichkeit des Kaliumtantalfuorides weiter herabzusetzen versuchten.

*K. Brüning, K. Meier und H. Wirtz*¹⁸⁾ haben das Kristallisationsverfahren für die Bestimmung von Niob und Tantal in Ferrolegierungen eingehend überprüft, können das Verfahren aber für Betriebsanalysen nicht empfehlen.

Eine zweite Methode zur Trennung von Niob und Tantal stammt von *L. Weiß und M. Landecker*⁶⁾. Sie verschmelzen die Erdsäuren unter Zusatz von Salpeter in trockener Soda und nehmen nach dem Erkalten mit Wasser auf. Niob geht als Metaniobat in Lösung, während sich das schwerlösliche Natriumhexatantalat zum größten Teil abscheidet. Die mit in Lösung gegangenen geringen Mengen Tantalat werden durch Einleiten von Kohlensäure als Tantsäure gefällt. Anschließend an die Tantal-fällung mit CO_2 wird durch Sättigung der filtrierten Lösung mit SO_2 das Niob gefällt. Das Verfahren wurde von *W. H. Foote und R. W. Langley*²⁴⁾ überprüft und für ungeeignet befunden. Auch *O. Hauser und A. Lewite*²³⁾ halten es nur für die qualitative Erkennung von Tantal neben Niob für brauchbar.

1926 veröffentlichten *A. R. Powell und W. R. Schoeller*⁶⁰⁾ eine Methode zur Niob- und Tantaltrennung mit Hilfe der hydrolytischen Spaltung der Niob- und Tantaloxalsäure bei Gegenwart von Tannin. Die Tantaloxalsäure ist nur bei einer bestimmten Oxalsäurekonzentration beständig, sodaß teilweise oder vollständige Neutralisation die Abscheidung der Tantsäure zur Folge hat, wogegen die Nioboxalsäure viel beständiger ist. Gerbsäure begünstigt diese Spaltung der Tantaloxalsäure in kochender, schwach saurer Lösung, wobei nicht die weiße Tantsäure, sondern der gelbe Tantalgerbsäurekomplex ausfällt. Die Nioboxalsäure dagegen wird erst bei niedrigerem Säuregehalt der Lösung und höherer Gerbsäurekonzentration gespalten und fällt dann

⁵⁹⁾ *E. Meimberg und P. Winzer*, Z. angew. Ch. 26, 83, 157 (1913)

⁶⁰⁾ *A. R. Powell und W. R. Schoeller*, Z. anorg. Ch. 151, 221 (1926)

ebenfalls nicht als weiße Niobsäure, sondern als roter Niobgerbsäure-Adsorptionskomplex. Da es nicht möglich ist, das Tantal quantitativ in einer Fällung abzuschleiden, ohne daß es durch Niob beträchtlich verunreinigt ist, verschiebt sich die Farbe des Tantalkomplexes von gelb nach orange. Die vollständige Trennung der Erdsäuren wird erst durch mehrmalige fraktionierte Fällungen erreicht. Diese Methode gilt heute neben der Methode von Marignac als beste Trennungsmöglichkeit, obwohl auch hier für eine rasche Betriebsanalyse zu zeitraubende Fraktionierung notwendig ist.

*V. Schwarz*⁶¹⁾ verbessert die Tanninmethode durch Zusatz von Sulfosalizylsäure, wodurch die Aenderung des p_H -Wertes besser kontrolliert werden kann.

In Ermangelung einer besseren Trennungsmethode sind zahlreiche volumetrische Verfahren⁶²⁾ zur Niobbestimmung im Oxydgemisch ausgearbeitet worden, wobei der Tantolgehalt sich aus der Differenz ergibt. Im wesentlichen beruhen diese Arbeiten auf der Reduktion des fünfwertigen Niobs mit unedlen Metallen in saurer Lösung, wobei das Tantal unverändert bleibt. Die Ergebnisse wurden meist durch Einführung empirischer Umrechnungsfaktoren erhalten, da eine quantitative Reduktion zum dreiwertigen Niob nicht möglich war.

Erst *H. Guyer*⁶³⁾ erzielte durch elektrolytische Reduktion mit Kathodenpotentialen von ca. $-1,1$ Volt erstmals eine quantitative Reduktion zu Niob(3). Die massanalytische Niobbestimmung hat *R. Hauser*⁶⁴⁾ in ausführlicher Weise überprüft und kommt dabei

⁶¹⁾ *V. Schwarz*, Z. angew. Ch. 47, 228 (1934)

⁶²⁾ *T. B. Osborne*, B. 18, 721 (1885)

Metzger und Taylor, Z. anorg. Ch. 62, 383 (1909)

F. Ott, Diss. München 1911

A. G. Lewy, Analyst 40, 204 (1915)

W. R. Schoeller, und E. F. Waterhouse. Analyst 49, 215 (1924)

W. D. Treadwell und A. Freuler, Helv. 5, 810, (1922)

R. C. Wells, Am. Soc. 50, 1017 (1928)

J. A. Tschernikow und M. P. Karsajewskaja, Z. anal. Ch. 99, 398 (1934)

V. Schwarz, Z. angew. Ch. 46, 552 (1933)

⁶³⁾ *H. Guyer*, Diss. ETH, Zürich 1946

⁶⁴⁾ *R. Hauser*, Diss. ETH, Zürich 1950

mit amalgamiertem Zink als Reduktor ebenfalls zu 100 %iger Reduktion.

*Th. K. Cunningham*⁹⁾ verbindet das Tanninverfahren mit der massanalytischen Methode und vermeidet so die bei der Titration auftretenden Fehlermöglichkeiten, indem bei einer gewissen Säurekonzentration (Bromphenolblau als Indikator) alles Tantal und nur ein geringer Teil des anwesenden Niobs durch Fällen mit Tanninlösung mit abgetrennt werden, nachdem vorher die Auswaage der Summe von $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$ festgestellt ist. Der geringe Niobgehalt wird nun nach der Reduktion im Jones-Reduktor mit Kaliumpermanganat titriert. Der Fehler bei der Reduktion überträgt sich jetzt anstatt auf den gesamten Niobgehalt nur auf die geringen Beimengungen.

Das Schnellverfahren zur Bestimmung von Niob und Tantal in Mineralien auf Grund des spezifischen Gewichtes nach *P. Hermann und S. Gastellier*⁶⁵⁾ gibt nur approximative Werte und ist für genauere Untersuchungen nicht brauchbar.

Auch kolorimetrische Versuche, Niob und Tantal nebeneinander zu bestimmen, sind bekannt. So bestimmen *N. W. Alexejewskaja und M. S. Platonow*⁶⁶⁾ beide Erdsäuren nebeneinander unter Verwendung von Pyrogallol, ähnlich der seit langem bekannten Farbreaktion mit Tannin. Weitere kolorimetrische Verfahren werden durch Reduktion oder Oxydation der Fluorverbindungen des Niobs durchgeführt⁵⁹⁾.

Grundlegende Arbeiten über die photometrische Bestimmung von Niob und Tantal in Stahl und Ferrolegierungen erschienen aus dem Krupp'schen Laboratorium von *P. Klinger und W. Koch*¹⁴⁾ sowie von *G. Thanheiser*⁶⁷⁾. Grundlage für die photometrische Niobbestimmung ist die gelbe Färbung des Niobs mit Wasserstoffsuperoxyd in einer konzentrierten Schwefelsäure-Phosphorsäure-Lösung. Durch geeignete Wahl des Mischungsverhältnisses zwischen Schwefelsäure und Phosphorsäure wird die

⁶⁵⁾ *P. Hermann und S. Gastellier*, Bull. Serv. Géol. 2, 73 (1946)

⁶⁶⁾ *N. W. Alexejewskaja und M. S. Platonow*, C. 38, II, 1823
C. 37, II, 2719

⁶⁷⁾ *G. Thanheiser*, Arch. f. Eisenhüttenw. 14, 371 (1941)

Färbung des Titans soweit herabgedrückt, daß die Niobbestimmung praktisch unabhängig vom gleichzeitig vorhandenen Titan-gehalt wird. Grundlage für die photometrische Tantalbestimmung ist die Gelbfärbung des Tantals mit Pyrogallol in einer Ammonoxalat-Lösung. Da Titan ebenfalls eine Gelbfärbung erzeugt, ist eine gleichzeitige, von Niob und Tantal unabhängige Titanbestimmung und anschließende Berücksichtigung des Tantalgehaltes erforderlich. Die Titanbestimmung geschieht mit Chromotropsäure in derselben Lösung.

Wie aus all den zitierten Arbeiten zu ersehen ist, sind die außerordentlich eng verwandten Eigenschaften der Niob- und Tantalverbindungen Ursache der Mängel und Unvollkommenheiten ihrer Trennungs- und Bestimmungsmethoden. Indessen weisen die beiden Erdsäuren in ihrer Beständigkeit bei höheren Temperaturen verschiedenen Gasen gegenüber ziemlich große Unterschiede auf. In den folgenden Literaturangaben wird nun diese Verschiedenheit im thermischen Verhalten zu Nutze gezogen.

Auf die Möglichkeit einer Trennung von Niob und Tantal durch Chlorierung mit verschiedenen Chlorverbindungen ist bereits bei der Besprechung der Arbeiten von *Delafontaine und Linebarger*⁴¹⁾, *O. Ruff und F. Thomas*^{43), 45)} und *Cuvellier*⁴⁴⁾ hingewiesen worden.

Die thermische Reduktion von Nioboxyd mit Wasserstoff oder Kohlenmonoxyd ist in zahlreichen Arbeiten zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht worden. Da das Tantalpentoxyd, nach Uebereinstimmen sämtlicher Literaturangaben, bei keiner von den bisher untersuchten Temperaturen vom Wasserstoff reduziert wird, haben *O. Ruff und F. Thomas*⁴³⁾ diese Eigenschaft des Tantalpentoxydes zur Bestimmung von Niob neben Tantal in der sog. Reduktionsanalyse benutzt. Sie leiten über das Oxydgemisch einen Wasserstoffstrom, wobei Niob von der Nb_2O_5 -Stufe zur Nb_2O_4 -Stufe reduziert wird und sich hierbei schwarz färbt. Die beiden Autoren bezeichnen die Reduktion des Niobs zu Niob-4-oxyd als empfindliche, qualitative Probe auf Niob, da schon bei einem geringen Gehalt an gebildetem Te-

troxyd in einem Erdoxydgemisch eine kräftige Schwarzfärbung auftritt. Sie oxydieren nach erfolgter Reduktion durch Glühen an der Luft wieder zum Niobpentoxyd. Aus der Sauerstoff-Aufnahme, die gewichtsanalytisch bestimmt wird, läßt sich dann der Gehalt an Niobpentoxyd berechnen, indem einer Gewichtszunahme von 1 mg bei der Oxydation ein Gehalt von 16,61 mg entspricht. Dieses Verfahren ist daher nur günstig bei Produkten mit ziemlich viel Niobgehalt.

Die Reduktion des Niobpentoxydes mit Wasserstoff von Atmosphärendruck geht nach der Literatur nicht bis zum metallischen Niob. *O. Ruff und F. Thomas* erhielten bei der Reduktion des Pentoxydes mit Wasserstoff in der Hitze der Gebläseflamme das schwarze Niob-4-oxyd, während *E. Friedrich und E. Sittig*⁶⁸⁾ glaubten, bei der Reduktion von reinem Niobpentoxyd das Niobsesquioxid erhalten zu haben, da das reduzierte Produkt beim Glühen an der Luft um 13,4 % an Gewicht zunahm. Ferner versuchten sie reine Tantalsäure im Molybdänschiffchen bei 1250° zu reduzieren. Die Verbindung blieb jedoch rein weiß.

Daß die Reduktion des Niobpentoxydes auch bei 1600° innerhalb einiger Stunden nicht über die Stufe eines formal genau 4-wertigen Niobs hinausgeht, beweist *G. Brauer*³²⁾ in einer neueren Arbeit über verschiedene Nioboxide und deren röntgenographische Untersuchung. Er stellt chemisch und röntgenographisch fest, daß Niob nur die Oxyde Nb_2O_5 , NbO_2 und NbO bildet. Wie wichtig die Reinheit des Wasserstoffes ist, geht aus Röntgendiagrammen hervor. Bei Anwesenheit von geringen Mengen Stickstoff oder Kohlenwasserstoffen im Gas treten im Röntgendiagramm der reduzierten Oxydproben die Linien von Niobnitrid oder -carbid auf. Durch die Anwesenheit dieser Stoffe steigt die Gewichts-differenz zwischen angewendetem Pentoxyd und Reduktionsprodukt und verliert in solchen Fällen ihren Wert zur Charakterisierung der Reduktionsstufe.

*P. Süe*⁶⁹⁾ stellte ebenfalls aus Niobpentoxyd bei 800—1000° im Wasserstoffstrom das Niobtetroxyd her. Er schreibt, daß die-

⁶⁸⁾ *E. Friedrich und E. Sittig*, Z. anorg. Ch. 143, 307 (1925)

145, 132 (1925)

⁶⁹⁾ *P. Süe*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1939, 823

ses Temperaturintervall für die Darstellung des Tetroxydes am günstigsten sei.

Die bisher umfassendste Arbeit über die Reduktion von Niob-pentoxyd mit Wasserstoff leisteten *G. Grube, O. Kubaschewski und K. Zwiauer*⁷⁰⁾ mit dem Ziel, die Reduktionsgleichgewichte zu bestimmen. Sie stellten verschiedene Nioboxyde her und wiesen mit Röntgenstrahlen nach, daß Nb_2O_5 , NbO_2 , NbO und Nb_2O als feste Verbindungen existieren, während das Sesquioxid eine Mischung der Nachbaroxyde darstellt. Sie stellten weiterhin fest, daß Niobpentoxyd bei 1300° im reinen Argonstrom zum Dioxyd reduziert wird. Allgemein erkennen sie, daß das Pentoxyd in einem indifferenten Gas quantitativ in das Dioxyd übergeht. Die Apparatur wird in diesem und in einem zweiten, allgemein gehaltenen Artikel⁷¹⁾ beschrieben.

Im folgenden, praktischen Teil habe ich nun die Chlorierung der Erdsäuren zur Trennung und Bestimmung des Titans untersucht, die thermische Reduktionsanalyse des Niob-Tantal-Oxydes einer Prüfung unterzogen und schließlich die Möglichkeit der spektralanalytischen Bestimmung von Niob und Tantal geprüft. Eine vorausgehende Analyse des Minerals „Euxenit“ nach den klassischen, nassen Methoden war unumgänglich. Die klare und eindeutige Beurteilung einer Analysenmethode konnte jedoch oft nur durch den Vergleich mit andern Methoden gewonnen werden. Auch die potentiometrische Titration leistete während der ganzen Arbeit wertvolle Dienste.

⁷⁰⁾ *G. Grube, O. Kubaschewski und K. Zwiauer, Z. f. Elektrochem. 45, 885 (1939)*

⁷¹⁾ *G. Grube, O. Kubaschewski und K. Zwiauer, Z. f. Elektrochem. 45, 83 (1939)*

III. Praktischer Teil

A. Analyse des Minerals Euxenit

Das Ausgangsmaterial in dieser Arbeit bildet der Euxenit von Ambatofotsikely in Madagaskar. Das Mineral hat ein graubraunes Aussehen mit dunkel glänzendem Schimmer und besitzt das spezifische Gewicht 4,28. Die Analyse des Minerals ist sehr umständlich und zeitraubend. Außer den Erdsäuren enthält es vor allem seltene Erden und Uran, ferner Thorium, Eisen und Kieselsäure. Der starke Urangehalt sowie das Thorium könnten dem Mineral bei reichlichem Vorkommen Bedeutung verleihen.

Unter Verwertung der in der Literatur angeführten Aufarbeitungsvorschriften und nach eigenen Erfahrungen hat sich folgender Weg als brauchbar erwiesen, um die Analyse des Euxenit-Minerals durchzuführen.

Das durch Zangenpresse und Kugelmühle feinstgepulverte Mineral wurde mit der 10fachen Gewichtsmenge geschmolzenem Kaliumbisulfat in einem geräumigen Porzellantiegel bis zur ruhigen, klaren Schmelze geglüht, wobei die Farbe der Schmelze über braun, grün, gelb, orange, rotbraun nach dunkelrot wechselte. Der erkaltete, gelblich-grüne Schmelzkuchen war von außerordentlicher Härte. Er wurde im Achatmörser gepulvert und mit viel Wasser (auf 10 g Analysensubstanz ca. 700 ccm Wasser) während einiger Stunden unter Rühren am Rückflußkühler erhitzt, bis die überstehende Flüssigkeit mit Wasserstoffsupperoxyd keine Titanreaktion mehr zeigte. Dabei ist die Ausfällung von hydratischer Titan-, Niob- und Tantalsäure praktisch vollkommen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und ein aliquoter Teil des grünlich-gelben Filtrates potentiometrisch titriert*). Entsprechend der grünen Farbe des 4wertigen Urans war die Lösung nach dem wiederholten

*) Für die potentiometrischen Titrations unter Luftabschluß bewährte sich die im hiesigen Laboratorium eigens für die Bestimmung von Niob, Titan und Uran entwickelte Schliff-Apparatur, wie sie von *H. Guyer* (Diss. E.T.H. 1946) beschrieben wurde, in hervorragender Weise. Als Spülgas diente absolut sauerstoffreier Stickstoff, als Reduktor ein mit elektrolytisch gefälltem Cadmium gefülltes Reagenzglas mit Hahn.

Passieren des Cadmium-Reduktors schwach grün gefärbt. Die Oxydation erfolgte mit 1/10-n KMnO_4 -Lösung.

Bei dem mit der Glaselektrode gemessenem p_{H} -Wert von 1,65 (10 g Mineralpulver, 100 g geschmolzenes Kaliumbisulfat, 700 ccm Wasser) fiel sämtliche Niob- und Tantalsäure, sowie die Titansäure quantitativ aus, wie dies Fig. 1 eindeutig zeigt.

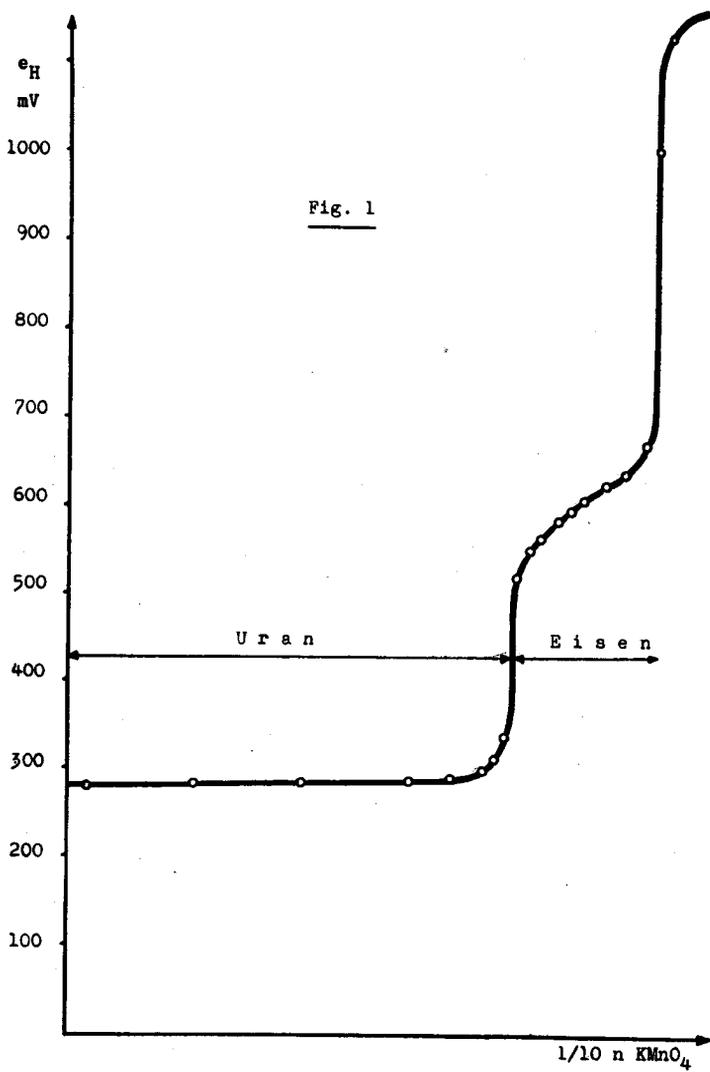
Entsprechend dem Umschlagspotential von $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ bei +60 mV sind in der titrierten Lösung auch nur Spuren von Titan nicht mehr anwesend. Dagegen ist der Sprung vom 4wertigen zum 6wertigen Uran ($\text{U}^{4+}/\text{UO}_2^{2+} = +490$ mV), sowie der des zweiwertigen zum dreiwertigen Eisen ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = +750$ mV) besonders ausgeprägt.

Während das Uran quantitativ durch elektrometrische Titration der sauren Bisulfatschmelze-Lösung bestimmt werden kann, entgeht bei der Folgetitration ein Teil des Eisens der Bestimmung, indem es in der dreiwertigen Stufe von den hydratischen Erdsäuren mitgerissen wurde. Um daher das Mitfallen größerer Eisenmengen zu verhindern, empfehlen eine Anzahl Autoren, beim Digerieren der Bisulfatschmelze mit SO_2 -Gas oder einer KHSO_3 -Lösung das Eisen in die zweiwertige, nicht hydratisierende Stufe überzuführen.

Im Filtrat der Erdsäuren befinden sich außer den titrimetrisch erfassbaren Metallen Uran und Eisen weiterhin die Sulfate der seltenen Erden und Thorium. Für die Trennung und Bestimmung dieser Elemente hat sich folgende Analysenmethode bewährt:⁷²⁾

Die seltenen Erden verbleiben bei dem gewöhnlichen Gang der Analyse bei der Schwefelammoniumgruppe. Demnach wird die Lösung zunächst mit Ammoniak und Ammonchlorid übersättigt, wobei die Hydroxyde der seltenen Erden und des Thoriums, sowie des Urans und Eisens ausfallen, während die Alkalien und Erdalkalien in Lösung bleiben. Man filtriert von dem Niederschlag ab und wäscht mit heißem Wasser aus. Im Filtrat wird dann Calcium und Magnesium in der üblichen Weise getrennt und bestimmt. Den Niederschlag löst man in möglichst wenig

⁷²⁾ R. J. Meyer und O. Hauser, Die Analyse der seltenen Erden und Erdsäuren, 1912



Salzsäure wieder auf, und die so erhaltene Lösung dient zur Fällung der seltenen Erden mit Oxalsäure.

Die Fällung der seltenen Erden als Oxalate ist in saurer Lösung vorzunehmen, um eine Trennung der Erden von Eisen und Uran zu erzielen. Hierbei darf aber die Azidität der Flüssigkeit gewisse Grenzen nicht überschreiten, da die Oxalate zum Teil in Mineralsäuren löslich sind. Durch einen genügenden Ueberschuß an Oxalsäure läßt sich aber die Löslichkeit in Säuren soweit herabdrücken, daß ein merklicher Fehler bei der analytischen Bestimmung nicht zu befürchten ist. Man kann denselben dadurch noch verkleinern, daß man mit Ammonoxalat, statt mit freier Oxalsäure fällt.

Die Abscheidung der seltenen Erden mit einem Ueberschuß an Ammoniumoxalat wird weiter bedingt durch die Anwesenheit von Uranylsalzen, die mit der Oxalsäure starke Komplexbildung eingehen. Dadurch werden die Oxalate zum Teil unter Bildung von Salzen komplexer Uranyloxalsäure gelöst, wie dies *O. Hauser*⁷³⁾ nachgewiesen hat. Aus diesem Grunde werden die seltenen Erden bei Gegenwart von Uranylsalzen mit Oxalsäure nicht vollständig gefällt, und es ist bei der Analyse von Uranmineralien durch Anwendung eines reichlichen Ueberschusses von Ammoniumoxalat diese Behinderung der Oxalatfällung zu berücksichtigen.

Die Fällung der seltenen Erden wird daher mit einem Ueberschuß von Ammoniumoxalat in der Wärme vorgenommen. Sie wird schnell kristallinisch und ist praktisch quantitativ, wenn man 24 Stunden stehen läßt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit schwach oxalsaurem, heißem Wasser gewaschen und über dem Gebläse verglüht.

Durch vorsichtiges Abrauchen der seltenen Erdoxyde mit konzentrierter Schwefelsäure und Aufnehmen mit Wasser werden die seltenen Erden erneut in Lösung gebracht. Man trennt dann in dieser Lösung das Thorium von den seltenen Erden mittels Thiosulfat oder nach andern bekannten Methoden und erhält den Wert $\text{ThO}_2 = 3,44\%$.

⁷³⁾ *O. Hauser*, Z. anal. Ch. 47, 677 (1908)

Im Filtrat der seltenen Erden befinden sich noch Eisen und Uran. Die Oxalsäure wird zunächst durch Abrauchen mit konz. Salpetersäure entfernt, und das Eisen und Uran in der üblichen Weise mit Ammoniumkarbonat und Schwefelwasserstoff getrennt und zur Bestimmung gebracht [$U_3O_8 = 11,6\%$]. Eine Kontrollbestimmung durch potentiometrische Titration ergibt wiederum Fig. 1.

Uran und Thorium sind beides Muttersubstanzen der nach ihnen benannten radioaktiven Reihen. *W. Kolb*⁷⁴⁾ hat beide Emanationen gemessen, die Resultate stimmen mit den auf nassem Wege erhaltenen Analysenwerten überein [$ThO_2 = 2,85\%$; $U_3O_8 = 11,85\%$]. Uran wurde bestimmt auf Grund der Emanationsbildung seiner Tochtersubstanz Radium. Die Emanationsbestimmung erfolgte nach der Zirkulationsmethode in der Ionisationskammer. Zur Bestimmung des Thoriums neben Uran mußten beide Emanationen zuerst ausgeblasen werden. Da die Emanation des Thoriums bereits nach einer Viertelstunde wieder bis zum Gleichgewicht sich nachbildet, die Radiumemanation jedoch bedeutend längere Zeit erfordert, war somit die Möglichkeit gegeben, beide radioaktiven Substanzen nebeneinander zu bestimmen.

Zur Trennung der Kieselsäure von Titan, Niob und Tantal wird das geglühte Oxydgemisch mit Flußsäure und konzentrierter Schwefelsäure im Platintiegel abgeraucht. Der SiO_2 -Gehalt ergibt sich sodann aus der Gewichts Differenz.

Der einzig gangbare Weg zur Abscheidung und Bestimmung des Titans in einem Erdsäuregemisch bildet die Chlorierung bei höherer Temperatur mit anschließender fraktionierter Sublimation, wie im nächsten Kapitel dargelegt wird.

Die Bestimmung des Niob- und Tantalgehaltes im Mineral Euxenit erfolgte nach der klassischen Tanninmethode von *W. R. Schoeller*⁶⁰⁾. Das titanfreie Oxydgemisch wurde zunächst mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen. Die erkaltete Schmelze brachte man in ein Becherglas und löste sie leicht mit heißer, 5 %iger Ammon-

⁷⁴⁾ *W. Kolb*, Diss. E.T.H., (1950)

oxalatlösung. Die Lösung wurde mit wenig konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und in einem Meßkolben bis zur Marke verdünnt. Die saure Lösung versetzte man tropfenweise mit Ammoniak bis zum p_H 2 (Kontrolle mit Universalindikatorpapier) und gab dann zur heißen Lösung eine abgemessene Menge Ammonchlorid und 2 %ige Tanninlösung. Der Niederschlag wies nun nicht die gelbe Farbe des reinen Tantalkomplexes auf, sondern war entsprechend den Niobbeimengungen orange gefärbt. Er wurde abfiltriert, verascht und zum Oxyd geglüht.

Das heiße Filtrat wurde weiter neutralisiert bis zum p_H 3-3,5 und mit weiterer Zugabe von Tanninlösung eine zweite Fällung erzeugt. Eine dritte Fällung erfolgte bei p_H 4—4,5, wobei dieser Niederschlag ganz rot war und demnach nur Niob enthielt. Durch nochmaligen Zusatz von Ammoniak und Tanninlösung konnte noch eine vierte Fällung erzeugt werden.

Die ersten beiden Fraktionen, die stark mit Niob verunreinigt waren, wurden nochmals aufgeschlossen und durch die Tanninfällung weiter aufgetrennt. Die so erhaltenen Tantalfraktionen wurden vereinigt und zur weiteren Reinigung ein drittes Mal umgefällt.

Zusammenstellung der Resultate:

		(geglühtes Mineral)
SiO ₂	1,0 %	1,1 %
TiO ₂	19,1	20,6
Nb ₂ O ₅	29,6	32,0
Ta ₂ O ₅	4,7	5,1
Nb ₂ O ₅ + Ta ₂ O ₅	34,3	37,1
Erdsäuren	53,4 %	57,7 %
s. Erdoxyde	19,8	21,4
ThO ₂	3,4	3,7
s. Erdoxyde + ThO ₂	23,2 %	25,1 %
U ₃ O ₈	11,6 %	12,6 %
Fe ₂ O ₃	2,2 %	2,4 %
H ₂ O	7,7 %	— —
	99,1 %	98,9 %

B. Chlorierung

Bei der Chlorierung der in Frage kommenden Metalloxyde zeigt das Gemisch von Salzsäure und Tetrachlorkohlenstoffgas verschiedene Vorteile gegenüber den andern Chlorierungsmitteln (freies Chlor, Thionylchlorid, Schwefelchlorür, Phosgen, Phosphorpentachlorid). Die große Reaktionsfähigkeit ist bedingt durch die im Tetrachlorkohlenstoff leichte Substituierbarkeit zweier Chloratome durch ein Sauerstoffatom unter Bildung von Phosgen, wodurch die stabilen Oxyde relativ leicht in die entsprechenden Chloride überführt werden. Bei der Abgabe weiterer Chloratome wirken dann atomarer Kohlenstoff bzw. Kohlenmonoxyd als starke Reduktionsmittel. Als weiterer Vorteil gilt das unterschiedliche Lösungsvermögen des Tetrachlorkohlenstoffs für die Titan-, Niob- und Tantalchloride, und schließlich gibt Tetrachlorkohlenstoff im Gegensatz zu den schwefelhaltigen Chlorierungsmitteln reine, schwefelfreie Produkte.

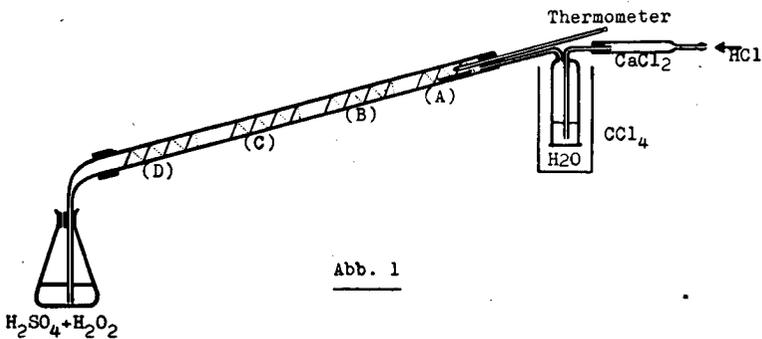
Die praktische Auswertung der Chlorierung von Titan, Niob und Tantal zur Trennung dieser Elemente gründet sich hauptsächlich auf die große Unterschiedlichkeit der Schmelz- und Siedepunkte, wie sie in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

	Smp	Sdp	Bildungswärme Cal/Mol
TiCl ₄	— 30°	+ 136,4°	181,4
TiO ₂	—	—	218,0
NbCl ₅	+ 194°	+ 240,5°	—
Nb ₂ O ₅	—	—	442
TaCl ₅	+ 221°	+ 242°	—
Ta ₂ O ₅	—	—	499
FeCl ₃	+ 282°	+ 315°	96,4
Fe ₂ O ₃	—	—	198,5
UCl ₄	subl.	+ 618°	251

Es ließe sich denken, durch langsame, stufenweise Temperatursteigerung nacheinander die einzelnen Elemente als Chloride fraktioniert zu destillieren. Indessen wurde im folgenden hauptsächlich aus praktischen Gründen die zweite Methode ausgebaut, nämlich die fraktionierte Kondensation der gebildeten Chloride.

Apparatur I

Für eine versuchsweise Chlorierung des Euxenit-Minerals diente ein einfaches Glasrohr aus Supremax-Glas von 70 cm Länge und 35 mm lichter Weite. Durch vier parallel geschaltete elektrische Widerstandsheizungen konnte das Rohr in vier Zonen unabhängig voneinander geheizt werden. Der Salzsäurestrom wurde zunächst in einer mit Tetrachlorkohlenstoff gefüllten Spiralwaschflasche, die durch ein Wasserbad auf 40—50° gehalten war, mit Tetrachlorkohlenstoff-Dämpfen beladen, und trat dann in das Chlorierungsrohr ein. Die gebildeten Chloride konnten sich in den auf verschiedenen Temperaturen gehaltenen Zonen kondensieren, die flüssigen und gasförmigen Chlorierungsprodukte wurden durch einen Vorstoß in einen Erlenmeyer mit Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd geschickt. (Abb. 1)



Ausführung

Ausgangssubstanz: 1,000 g geglähtes Mineralpulver in einem glasierten Porzellanschiffchen.

Das Schiffchen mit der abgewogenen Substanz wurde in die Apparatur (A) eingeführt und das Chlorierungsrohr verschlossen. Nun wurde der Salzsäurestrom, der mit Tetrachlorkohlenstoff beladen war, angestellt und mit einer Geschwindigkeit von ca. 4 Blasen pro Sekunde laufen gelassen, womit alle Luft und Feuchtigkeit aus der Apparatur entfernt wurde. Mit der elektrischen Heizwicklung wurde sodann in Zone (A) die Temperatur langsam gesteigert. Bei 220° konnten grünliche Dämpfe beobachtet werden, bei 370° begann ein gelbliches Sublimat sich in Zone (B) niederzusetzen, das dann grünlich und immer dunkler bis schwarz wurde. In die Zone (C) reichte ein rotbrauner Auslauf. Zone (B) war durch einen Luftstrahl gekühlt. Nach 11½ Stunden erreichte die Temperatur 420°. Die Wasserstoffsperoxyd-Schwefelsäurelösung im Erlenmeyer begann sich leicht gelblich, später stark gelb bis orange zu färben. Mit 560° war die Höchsttemperatur erreicht. Auf dieser Stufe wurde nun bei dem im folgenden beschriebenen Versuch I noch weitere 5 Stunden chloriert, bei Versuch II noch weitere 8 Stunden.

Nach Beendigung des Versuches wurde das Schiffchen herausgenommen und der Rückstand gewogen:

I) 497,9 mg

II) 463,0 mg

Im Schiffchen blieb ein kristallines, schwach rosa gefärbtes, hygroskopisches Produkt mit weiß glänzenden Blättchen. Bei Versuch I war der Schiffcheninhalt noch stärker, bei II kaum mehr mit grünen Stellen bedeckt.

Der Inhalt des Schiffchens wurde mit wenig, verdünnter Schwefelsäure gelöst, herausgespült und abfiltriert:

I) 33,6 mg Rückstand

II) 25,9 mg Rückstand

Die eine Hälfte des Filtrates wurde potentiometrisch titriert (siehe Fig. 2), in der andern Hälfte die seltenen Erden als Oxalate gefällt.

I) 25,3 mg U_3O_8

II) 11,3 mg U_3O_8

245,4 mg s. Erdoxyde

251,6 mg s. Erdoxyde

In dem am Chlorierungsrohr angeschlossenen Erlenmeyer konnte die Titansäure aus der stark salzsauren Lösung mit Ammoniak gefällt werden. Geglüht und gewogen ergab:

I) 201,5 mg TiO_2 II) 204,0 mg TiO_2

Mit einer Bisulfatschmelze wurde das Titanoxyd wieder in Lösung gebracht und potentiometrisch titriert. Dadurch konnten nicht nur die gravimetrischen Werte bestätigt werden; vielmehr wurde durch die reine Titankurve eine einwandfreie Trennung des Titans von den übrigen Bestandteilen bestätigt. (Siehe Fig. 4)

Fraktionierung

Zur Vervollständigung der Analyse versuchte ich, die im Rohr (Zone B) kondensierten Chloride durch Fraktionierung weiter zu trennen. Zu diesem Zweck wurde Zone B wiederum auf 350° (Versuch I) bzw. 220° (Versuch II) erwärmt, wobei sich ein Teil der gefärbten Chloride löste und sich in den Zonen C und D niederschlug.

Der Rückstand der Fraktionierung konnte mit Wasser herausgespült und sofort titriert werden:

I) 81,5 mg U_3O_8 II) 67,0 mg U_3O_8
(gravimetrische Best.
ergab 81,5 mg)

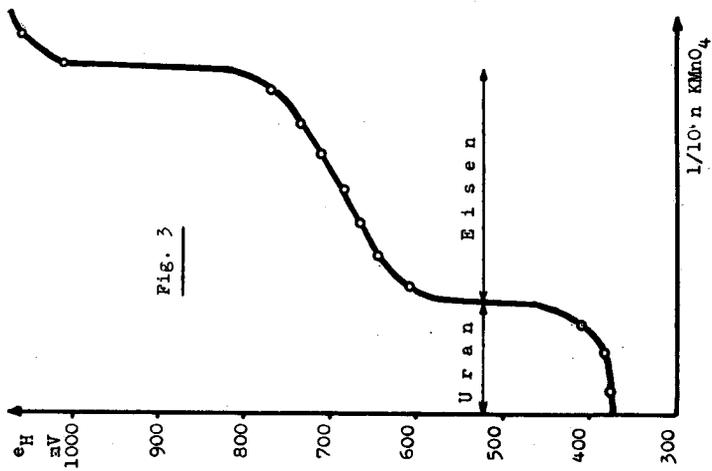
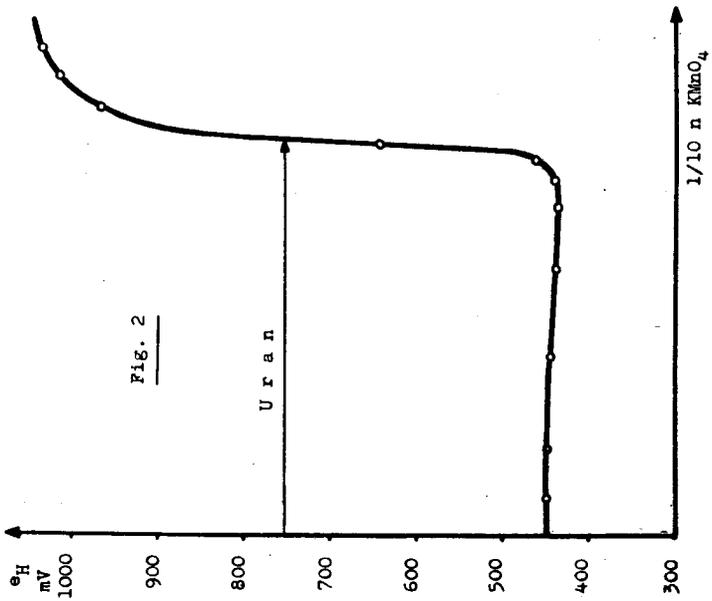
Das Sublimat der Fraktionierung wurde ebenfalls herausgespült, wobei ein Teil der Chloride hydrolysierte und ausgefällt wurde. Das Filtrat enthielt gemäß der Titrationskurve in Fig. 3:

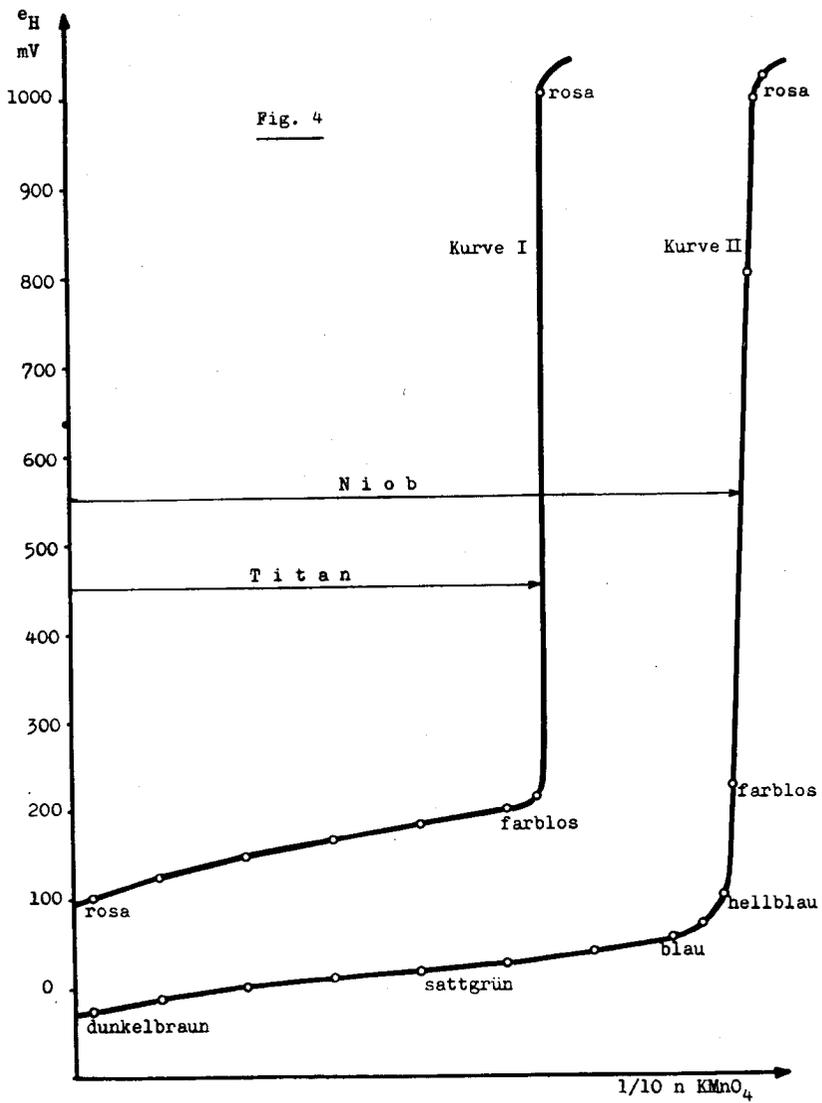
I) 15,5 mg U_3O_8 II) 43,8 mg U_3O_8
24,0 mg Fe_2O_3 24,0 mg Fe_2O_3

Die hydrolysierten Erdsäuren wurden geglüht und gewogen:

I) 373,3 mg $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ II) 362,5 mg $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5$

Mit einer Bisulfatschmelze erneut in Lösung gebracht, konnten die Erdsäuren titrimetrisch auf die Abwesenheit von Titan geprüft werden. Kurve II in Fig. 4 zeigt die quantitative Trennung der Titansäure von den beiden übrigen Erdsäuren.





Zusammenstellung der Resultate

	I)	II)
SiO ₂ + Rückstand	3,36 %	2,59 %
seltene Erdoxyde + ThO ₂	24,54 %	25,16 %
TiO ₂	20,40 %	21,20 %
U ₃ O ₈	25,3	11,3
	81,5	67,0
	15,5	43,8
	<u>122,3 mg = 12,23 %</u>	<u>122,1 mg = 12,21 %</u>
Fe ₂ O ₃	2,40 %	2,40 %
Nb ₂ O ₅ + Ta ₂ O ₅	37,33 %	36,25 %
	<u>100,26 %</u>	<u>99,81 %</u>

Apparatur II

Auf Grund gemachter Erfahrungen konnte durch Weglassen der Fraktionierung die Apparatur in folgender Weise (Abb. 2) ausgebaut, bzw. vereinfacht werden. Die Ausführung der Chlorierung gestaltete sich dadurch bedeutend schneller, die erzielten Resultate blieben dieselben.

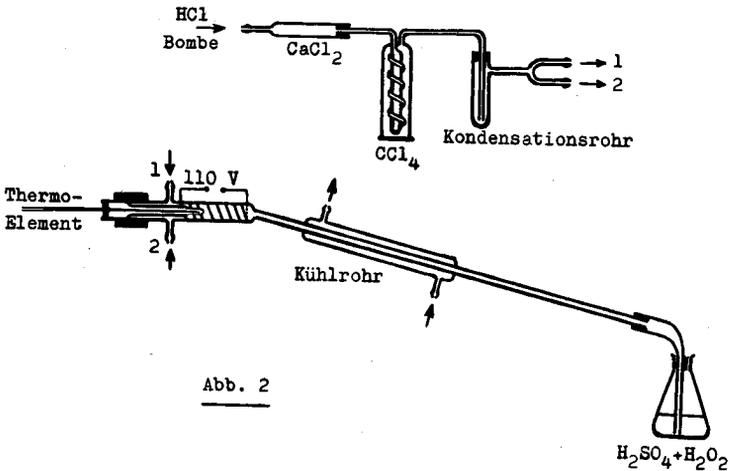


Abb. 2

Die gleichmäßige Zuführung des Gasgemisches erfolgte durch zwei seitlich angebrachte Glasstutzen. Um das Rückwärtskondensieren zu verhindern, wurde durch einen zentrisch eingeführten Glaszylinder die Strömungsgeschwindigkeit bis zur Heizungsstelle möglichst groß gehalten. Die Heizung bestand wiederum aus einer elektrischen Widerstandswicklung. Durch einen Vorschaltwiderstand konnte somit die Temperatur äußerst gleichmäßig und fein reguliert werden. Die Kondensation der Chloride geschah im angeschlossenen, 700 mm langen Kühlrohr aus Supremaxglas, das zusätzlich mit einem Kühlmantel versehen war. Diese Anordnung gestattet nun nicht nur die vollständige Trennung der Erdsäurenchloride vom Titanchlorid, das mit dem Tetrachlorkohlenstoffdampf in eine Wasserstoffsuperoxyd-Schwefelsäurelösung geleitet wurde, sondern es konnte damit schneller und zuverlässiger als mit der nassen Methode die Analyse des Euxenits ausgeführt werden, wie es im folgenden Versuch gezeigt wird.

Analyse des Euxenits durch Chlorierung

1,000 g des geglühten Mineralpulvers wurden im Quarzschiffchen in das Chlorierungsrohr gebracht. Dieses wurde verschlossen und mit dem Salzsäure-Tetrachlorkohlenstoffstrom die Luft und Feuchtigkeit verdrängt. Der Beginn der Chlorierung setzte bei 340° ein, als im obern Ende des Kühlrohres ein rötlicher Belag sich zeigte. Zur sauberen Trennung des Titans durfte die Strömungsgeschwindigkeit nicht größer als eine Blase pro Sekunde betragen. Der Versuch wurde so während 8 Stunden bei 500° belassen, worauf das Schiffchen herausgenommen und sofort gewogen wurde:

Im Schiffchen zurückgewogen: 484,4 mg

Der Inhalt des Schiffchens löste sich in destilliertem Wasser unter Wärmeentwicklung bis auf wenige, keine Sandkörnchen. Diese wurden abfiltriert, verglüht und gewogen:

Rückstand: 14,2 mg = 1,42 %

Im Filtrat konnten die seltenen Erden mit Ammonoxalat gefällt und als Oxyde gewogen werden:

seltene Erdoxyde: 263,4 mg = 26,34 %

In der Schwefelsäure-Wasserstoffsuperoxyd-Lösung, die sich im Verlaufe des Versuches durch den Titankomplex stark orange bis rot gefärbt hatte, wurde mit gasförmigem Ammoniak die Titansäure gefällt, abfiltriert, verglüht und gewogen. Durch potentiometrische Titration wurde die Reinheit geprüft.

$$\text{TiO}_2 : 203,0 \text{ mg} = 20,30 \%$$

Die kondensierten Chloride des Niobs, Tantals, Eisens und Urans, die sich in den ersten zwei Dritteln des Kühlrohres gesammelt hatten, wurden mit heißem Wasser herausgelöst, wobei zur vollständigen Gewinnung der Erdsäuren entweder mechanisch oder mit einer heißen Schwefelsäure-Wasserstoffsuperoxyd-Lösung nachgeholfen werden mußte. In der siedenden Lösung konnten nun Niob- und Tantalsäure mit SO_2 quantitativ gefällt und und so vom Eisen und Uran getrennt werden. Sie wurden abfiltriert, verglüht und gewogen:

$$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5 : 364,9 \text{ mg} = 36,49 \%$$

Im Filtrat blieben noch Eisen und Uran, die sowohl gravimetrisch wie auch titrimetrisch bestimmt wurden:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 : 24,0 \text{ mg} = 2,40 \%$$

$$\text{U}_3\text{O}_8 : 124,7 \text{ mg} = 12,47 \%$$

C. Thermische Reduktion

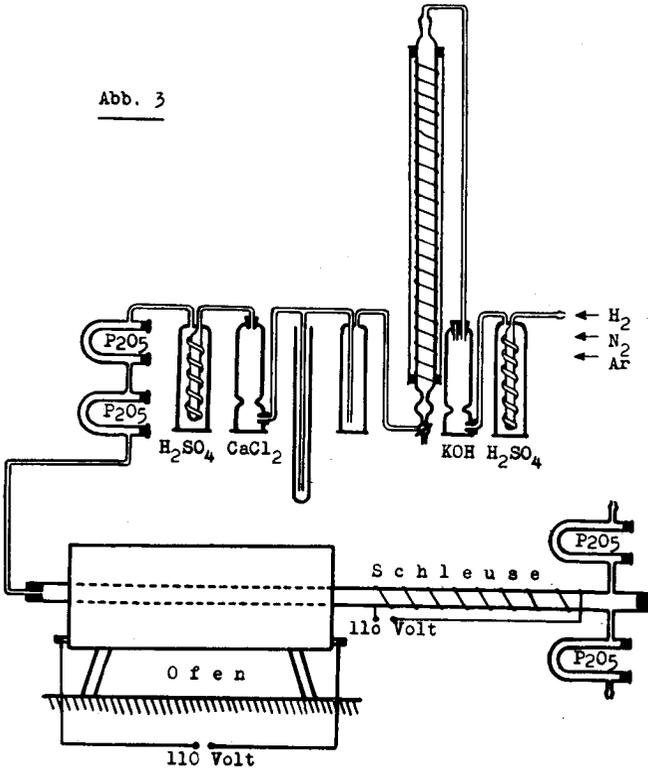
Um eine neue Aufschlußmethode durch selektive Löslichkeit der einzelnen Komponenten im Euxenit zu finden, wurde das Mineral mit Wasserstoff bei ca. 1000° reduziert. Zunächst wurde die thermische Reduktionsanalyse zur Bestimmung des Niobgehaltes in einem Niob-Tantaloxidgegemisch an den einzelnen Oxyden erprobt, dann am Oxydgemisch geprüft und schließlich auf den Euxenit zu übertragen versucht. Dabei sind die besonderen Verhältnisse beim Titanoxyd berücksichtigt worden.

1. Apparatur

Die Apparatur ist in Abb. 3 skizziert. Der Wasserstoff wurde zunächst in einem Kupferkontakturm, wie ihn *H. Geyer*⁶³⁾ verwendete, von Sauerstoff gereinigt und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Zum Ausspülen des Ofens vor und nach der Re-

duktion diene reiner Stickstoff. Später wurde zur Vermeidung der Nitridbildung versuchsweise Argon aus einer Bombe verwendet.

Der Ofen mit Platinfolien (Firma Siebert, Hanau) reichte bis zur Temperatur von ca. 1500°. Das in den Ofen eingeführte Porzellanrohr war beidseitig glasiert und mit einer Kittmasse aus Magnesium, Asbest und Wasserglas an beiden Enden verschlossen. Die Kittpfropfen waren durch Bleispiralen mit Wasser gekühlt und durch Asbestplatten vor der Ofenstrahlung geschützt. Zur Temperaturablesung diente ein Platin-Platinrhodium-Thermoelement.



Um nun das Schiffchen in der geschlossenen Apparatur aus der heißen in die kalte Zone verschieben und so ein schnelleres Arbeiten ermöglichen zu können, wurde mit dem Porzellanrohr

ein durchsichtiges Quarzrohr gleicher lichter Weite verbunden, das am andern Ende einen eingeschliffenen Pfropfen trägt. Hart davor treten zwei Stutzen rechts und links aus, an welchen die Absorptionsröhrchen mit P_2O_5 angeschlossen wurden. Rohr wie Stutzen wurden elektrisch auf ca. 150° aufgeheizt, um jegliches Kondensieren zu vermeiden. In dem Quarzrohr wie dem Porzellanrohr läßt sich nun ein Porzellanschiffchen, durch einen Quarzstab mit einem vernickelten Stahlstück verbunden, von außen mit Hilfe eines starken Elektromagneten beliebig verschieben.

2. Reduktionsversuche

Im Verlaufe der Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß nur das geglühte, von jeglichem Hydratwasser befreite Mineralpulver, übereinstimmende Resultate zeigte. Ebenso sind die Gewichts-differenzen der Phosphor-pentoxyd-Röhrchen, wonach das bei der Reduktion entstandene Wasser und daraus die abgebaute Sauerstoffmenge ermittelt werden sollte, derart starken Schwankungen unterworfen, daß zur Bestimmung des Sauerstoffabbaues nur die Gewichtsabnahme des Minerals im Quarzschiffchen herbeigezogen werden konnte.

Zur Ermittlung des Hydratwassers wurde daher eine größere Erzmenge in einem Muffelofen bei ca. 1000° geglüht. Das Glühen habe ich in vier Porzellantiegeln durchgeführt, in welche eine bestimmte Menge eingewogen war. Durch öftere Kontrollen wurde die Gewichtsabnahme festgestellt. Nach 30 Stunden war die Gewichtskonstanz erreicht. Es ergab sich dabei folgendes Bild:

Probe	Einwage	Gew. Abnahme	in %
1	24,6956	1,8946	7,67
2	21,1448	1,6216	7,69
3	22,5711	1,7252	7,66
4	8,3234	0,6374	7,66

Diese Werte stellen das gesamt vorhandene Wasser im Erz dar. Aus zwei Trockenproben desselben Erzes wurde der Feuchtigkeitsgehalt ermittelt, der übereinstimmend den Wert von 1,53 aufwies. Demnach beträgt das Hydratwasser 6,14 %.

Mit dem so erhaltenen Material wurden weitere Reduktionsversuche angestellt. Bei einer Temperatur von 1100° und einer Versuchsdauer zwischen drei und sechs Stunden schwanken die Werte der Sauerstoffabnahme zwischen 3,02 und 3,43 %. Der Mittelwert ist 3,18 %.

Um einer weiteren Fehlerquelle, der Möglichkeit von Nitridbildung beim Abkühlen unter Stickstoffatmosphäre zu entgehen, wurden zwei weitere Versuche sorgfältig im Wasserstoffstrom aufgeheizt und ebenso unter Wasserstoffatmosphäre erkalten gelassen. Die reduzierte Substanz war pulvrig, schwarz und zeigte diamantglänzende Körnchen. Im Unterschied zur Ausgangssubstanz zeigte sich in diesem Zustand ein ziemlich starker Magnetismus.

Versuch 1 wurde so während $7\frac{1}{2}$ Stunden bei ca. 1250° reduziert. Er ergab folgende Resultate:

Gewicht vor der Reduktion:	0,3968 g
nach der Reduktion:	0,3867 g
Gewichtsabnahme	10,1 mg = 2,55 %

Eine Probe des reduzierten Euxenits wurde nun an der Luft während einiger Stunden stark geglüht:

Gewicht vor der Oxydation:	297,6 mg
nach der Oxydation:	303,9 mg
Gewichtszunahme.	6,3 mg = 2,07 %

Versuch 2 wurde während $5\frac{1}{2}$ Stunden bei ca. 1150° mit Wasserstoff reduziert:

Gewicht vor der Reduktion:	1459,4 mg
nach der Reduktion:	1423,3 mg
Gewichtsabnahme	36,1 mg = 2,48 %

Eine Probe des reduzierten Euxenits wurde wieder gegläht:

Gewicht vor der Oxydation:	912,5 mg
nach der Oxydation:	932,0 mg
Gewichtszunahme:	19,5 mg = 2,09 %

Wie aus diesen Daten ersichtlich ist, herrscht eine Differenz zwischen Gewichtsabnahme und -Zunahme. Auch läßt die Genauigkeit der einzelnen Resultate zu wünschen übrig.

3. Löslichkeitsversuche

Anhand des Ausgangsmaterials und des reduzierten Erzes sind Löslichkeitsbestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt worden. Ich habe dabei untersucht, ob durch die Reduktion der verschiedenen Oxyde eine Aenderung der Löslichkeit stattfindet. Die erhaltenen Resultate sind jedoch unbefriedigend, sodaß es sich nicht lohnt, sie in Einzelheiten wiederzugeben. Eine merkliche Löslichkeit sowohl des Ausgangs-, wie des reduzierten Erzes konnte nur in Schwefelsäure 1 : 1 festgestellt werden. Eine Trennung oder auch nur eine Anreicherung einzelner Komponenten wurde damit nicht erreicht.

4. Reduktionsversuche mit reinen Oxyden

Um festzustellen, wie weit sich die einzelnen Oxyde bei den oben angewandten Bedingungen reduzieren lassen, sowie ob sich die reduzierten Oxyde beim Glühen wieder vollständig oxydieren, wurden Reduktionsversuche mit reinem Niobpentoxyd, Tantalpentoxyd und Titandioxyd, sowie einem Gemisch von Niob- und Tantalpentoxyd durchgeführt. Die Versuchsbedingungen waren hier die gleichen wie beim Mineral. Die Temperatur betrug 1100°, die Versuchsdauer wurde einheitlich auf drei Stunden festgelegt. Der Sauerstoffabbau wurde dadurch festgestellt, daß das Schiffchen mit dem vorher geglähten Oxyd vor und nach der Reduktion gewogen wurde.

Reduktion von Nb_2O_5

a) vor der Reduktion:	372,4 mg
nach der Reduktion:	350,1 mg
Gewichtsabnahme:	22,3 mg = 5,99 %

b) vor der Reduktion:	298,7 mg
nach der Reduktion:	280,7 mg
Gewichtsabnahme:	18,0 mg = 6,03 %

Der errechnete Werte für die Gewichtsabnahme vom Niobpentoxyd zum Niobdioxyd beträgt 6,02 %. Daraus ist ersichtlich, daß Niobpentoxyd im Wasserstoffstrom bei 1100° in drei Stunden vollständig zum Dioxyd reduziert werden kann.

Reduktion von Ta₂O₅

a) vor der Reduktion:	337,0 mg
nach der Reduktion:	336,8 mg
Gewichtsabnahme:	0,2 mg
b) vor der Reduktion:	284,3 mg
nach der Reduktion:	284,4 mg
Gewichtszunahme (!):	0,1 mg

Demnach wird Tantalpentoxyd im Wasserstoffstrom unter den gegebenen Bedingungen nicht verändert.

Reduktion eines Gemisches von Nb₂O₅ und Ta₂O₅

Das Gemisch enthielt 48 % Nb₂O₅ und 52 % Ta₂O₅.

a) vor der Reduktion:	379,2 mg
nach der Reduktion:	368,1 mg
Gewichtsabnahme:	11,1 mg = 2,93 %
Berechnet man aus diesem Wert den Gehalt an Nb ₂ O ₅ , so erhält man 48,7 %	
b) vor der Reduktion:	382,2 mg
nach der Reduktion:	371,0 mg
Gewichtsabnahme:	11,2 mg = 2,92 %
Der errechnete Nb ₂ O ₅ -Gehalt beträgt demnach 48,7 %.	

Reduktion von TiO₂

Das verwendete Titanoxyd wurde zunächst längere Zeit ge-
glüht. Die Reinheit betrug 99 %. Es wurde während 6 bis 7
Stunden bei 1250—1300° reduziert. Das Reduktionsprodukt war
eine zusammengebackene Masse und hatte einen dunkelvioletten
Schimmer.

- a) Gewicht vor der Oxydation: 435,7 mg
nach der Oxydation: 466,0 mg
Gewichtszunahme: 30,3 mg = 6,95 %
- b) Gewicht vor der Oxydation: 220,6 mg
nach der Oxydation: 236,1 mg
Gewichtszunahme: 15,5 mg = 7,01 %

Die Sauerstoffzunahme vom Ti_3O_5 zum TiO_2 beträgt theoretisch 7,15 %. Aus den Zahlenwerten beim Aufoxydieren darf daher geschlossen werden, daß sich bei der Reduktion von Titanoxyd unter den gewählten Versuchsbedingungen ein Oxyd bildet von der Zusammensetzung Ti_3O_5 .

5. Röntgenographische Untersuchung.

Zur bessern Strukturaufklärung der geglühten und reduzierten Produkte wurden Pulveraufnahmen mit Chromstrahlung aufgenommen. Ueberraschend ist dabei die Tatsache, daß das Ausgangsmaterial kein Linienbild zeigt, während im Interferenzbild des geglühten und reduzierten Euxenits scharfe Linien zu erkennen sind. Es wäre jedoch falsch, daraus auf die amorphe Struktur des Minerals zu schließen. Wie schon öfters beobachtet werden konnte⁷⁵⁾, geben wasserhaltige Oxyde keine Debye-Scherrer-Linien. Auch das Euxenit-Mineral enthält 6,14 % Hydratwasser, das nur hartnäckig bei längerem Glühen auf 1000° entfernt wird. Eine zweite Erklärung ist die, wonach das Gittergerüst im unbehandelten Euxenit durch radioaktive Strahlungen gestört sei, sich aber während dem Einfluß der Hitze wieder normal aufbaue, sodaß das geglühte Produkt dann Interferenzlinien zeige. Die Vermutung, daß beim Erhitzen völlige Kristallisation eintritt, wird ebenso durch die magnetischen Eigenschaften erklärt, die beim geglühten Produkt bedeutend stärker auftreten.

Die Interferenzbilder sowohl vom geglühten als auch vom reduzierten Euxenit zeigen scharfe Linien und lassen eine hohe Symetrie in der Kristallstruktur vermuten. Die Linien habe ich

⁷⁵⁾ vgl. *H. B. Weiser und W. O. Milligan*, J. phys. Ch. 38, 513 (1934)

Eine Röntgenstudie von wasserhaltigem Titanoxyd.

ausgemessen und daraus die Netzebenenabstände sowie die \sin^2 -Werte der Glanzwinkel berechnet. Jedoch war es nicht möglich, durch Vergleich mit den im amerikanischen Zettelkatalog ausgemessenen Linien der in Frage kommenden Substanzen auf eine bestimmte Zusammensetzung oder Struktur zu schließen.

Das reduzierte Titanoxyd ergab ein Interferenzbild mit ebenfalls scharfen Linien, die jedoch weder mit TiO noch mit Ti_2O_3 in Uebereinstimmung gebracht werden konnten.

Ob es sich bei diesem Produkt mit einem ausgeprägten Kristallgitter von der ungefähren Zusammensetzung Ti_3O_5 wirklich um eine Verbindung handelt, habe ich in dieser Arbeit nicht weiter abgeklärt. Es sei daher in diesem Zusammenhang auf die Arbeiten von *P. Ehrlich*⁷⁶⁾ hingewiesen.

Bei den Reduktionsversuchen wurde das reduzierte Titanoxyd durch Glühen an der Luft wieder aufoxydiert. Die Aufnahme des oxydierten Produktes zeigt nun deutlich wieder die Linien des Rutil-Typus. Somit gibt uns die Gewichtszunahme beim Glühen reduzierter Titanoxyde ein Maß zur Bestimmung des Reduktionsgrades.

D. Spektrographische Bestimmung von Niob und Tantal

Die Schwierigkeiten der chemischen Analyse rechtfertigen die Anwendung der spektrographischen Methode bei der Bestimmung von Niob und Tantal. Vor allem ist der mit der nassen, chemischen Analyse verbundene Zeitaufwand nicht wettbewerbsfähig mit der Arbeitsgeschwindigkeit der spektrographischen Verfahren.

1937 veröffentlichten *R. Breckpot und J. Creffier*⁷⁷⁾ eine Methode, die erlaubt, durch visuellen Vergleich homologer Niob- und Tantallinienpaare das Mengenverhältnis $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{Ta}_2\text{O}_5$ fest-

⁷⁶⁾ *P. Ehrlich*, Z. Elektrochemie, 45, 362 (1939)

Ueber die Phasenverhältnisse im System Titan/Sauerstoff
Z. anorg. Ch. 247, 53 (1941)

Lösungen von Sauerstoff in metallischem Titan.

⁷⁷⁾ *R. Breckpot und J. Creffier*, Ann. Soc. Scient. Bruxelles 57, I, 290 (1937)

zustellen. Niob läßt sich herab bis zu 0,3 %, Tantal bis zu 1 % so bestimmen. 10 % Titan sollen die Analyse nicht stören.

1938 wiederholt *J. Creffier*⁷⁸⁾ dieselbe Methode. Durch Ausmessen des Spektrums im Photometer erreicht er im Hilger *F_D 60*-Spektrograph eine Genauigkeit von 1,5 %.

Auf dem Wege der technischen Emissionsspektralanalyse hat *O. Schließmann*⁷⁹⁾ die Bestimmung von Niob und Tantal in hochlegierten Chrom-Nickel-Stählen überprüft. Er gibt die bestgeeigneten Nachweislinien an. Die Nachweisempfindlichkeit wird für Niob auf 0,1 %, für Tantal auf 1 % dargelegt.

In jüngster Zeit berichtet nun *P. Hermann*⁸⁰⁾ von einer Methode, die, auf dem Verfahren von *J. Creffier* aufgebaut, die quantitative Bestimmung von Niob und Tantal in Gehalten von 1—99 % mit einer Genauigkeit von ungefähr ± 1 % gestattet, auch bei Gegenwart von geringen Mengen von Titan und Wolfram. Die aus den zu untersuchenden Mineralien gewonnenen Pentoxyde werden fein gepulvert in einen kleinen Graphittiegel gegeben, der leicht auf einem Graphithalter aufgesetzt werden kann. Ueber dem Tiegel befindet sich in einem Abstand von 2 mm die Graphitanode. Die Anregung erfolgt im Gleichstrombogen (220 V/10 Amp.), der mit Hochfrequenz gezündet wird. Weniger als 20 mg des Materials genügen, um mit einem Spektrographen mittlerer Dispersion in Verbindung mit einem Stufensektor die Analyse auszuführen.

Die Nachweisempfindlichkeit, sowie die Genauigkeit der Spektrographie im Vergleich zur chemischen Analyse sind überraschend. Ich habe daher hier die Anwendung der Spektralanalyse zur Niob- und Tantalbestimmung unter Verwendung des Hochspannungsfunkens geprüft, wobei die von *P. Hermann* vorgeschlagene Art der Einführung der Substanz benützt worden ist.

Orientierende Versuche mit den Lösungen zeigten eine ungenügende Empfindlichkeit der Linien. Es ist daher das Arbeiten mit den festen Oxyden für die Analyse vorzuziehen.

⁷⁸⁾ *J. Creffier*, C. A. 33, 4155 (1939)

Naturwet. Tijdschr. 20, 63 (1938)

⁷⁹⁾ *O. Schließmann*, Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 2, 185 (1939)

⁸⁰⁾ *P. Hermann*, Spectrochim. Acta III, 389 (1948)

Zur Gewinnung der Oxyde wurde das Mineral Euxenit mit einem Salzsäure-Tetrachlorkohlenstoffstrom bei 500° chloriert, wodurch in einer Operation die Trennung von Titan, den seltenen Erden und Kieselsäure erreicht werden konnte. Durch Hydrolyse der destillierten Chloride wurden die Erdsäuren von Eisen und Uran isoliert. (Im besonderen siehe Seite 39). Die isolierten, fein gepulverten Pentoxyde von Niob und Tantal wurden zusammen mit etwas aufgeweichter Gelatine in die Aushöhlung einer spektralreinen Graphitelektrode gebracht.

Die Vorbereitung der Elektroden geschah an der Drehbank. In die Kathode wurde zentrisch ein Burggraben von 1 mm Breite und 2 mm Tiefe gebohrt. Die Spitze der Anode wurde als abgestumpfte Pyramide mit einem obern Durchmesser von ca. 1 mm gedreht, entsprechend dem mittleren Aufsatz der Kathode.

Der angewandte Spektrograph hatte Quarzoptik mit einer mittleren Dispersion (Q 24). Die Spaltbreite betrug 30 μ , der Elektrodenabstand 2 mm. Als Funkenerzeuger diente das Modell Feußner, womit durch den rotierenden Unterbrecher im Sekundärstromkreis die Entladungsbedingungen konstant waren. Es wurde jeweils ohne Vorfunkens 60 Sekunden auf Easton-Platten belichtet. Mit einer Rodinallösung (1 : 20) dauerte das Entwickeln bei 18° fünf Minuten, im sauren Fixierbad wurde anschließend während zehn Minuten fixiert.

Als Analysenlinien verwendete ich wie *P. Hermann* die beiden Linienpaare Nb 2716,62/Ta 2714,67 und Nb 2927,81/Ta 2933,55. Auf der Ordinate wurde der Logarithmus vom Quotienten der Galvanometerausschläge der Niob- resp. Tantalnlinien aufgetragen. Die Oeffnung der Photozelle betrug 20 μ , die Ablesung erfolgte nach Einstellung auf die Mitte einer Linie. Auf der Abszisse wurde das Mischungsverhältnis der Niob-Tantaloxycide aufgetragen.

Zur Eichung der Extinktionskurve wurden Aufnahmen mit bekannten Gemischen der spektralreinen Pentoxyde von „Johnson-Matthey, London“ aufgenommen. Zur Kontrolle konnte der Niobgehalt durch potentiometrische Titration der Niob-3-stufe mit Kaliumpermanganat geprüft werden.

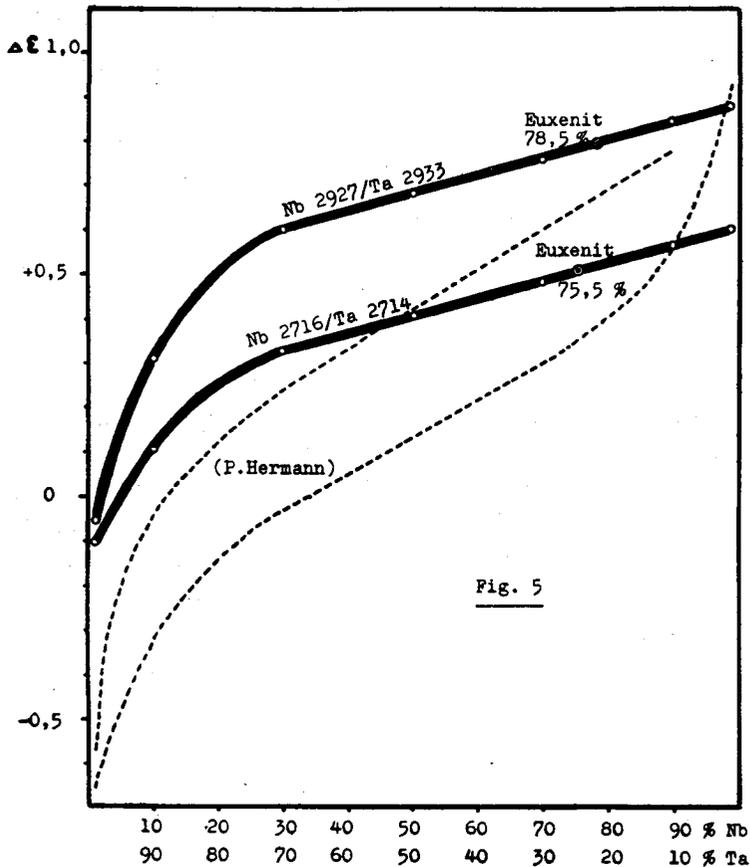
Die folgende Tabelle dient zur Umrechnung der Nb/Ta-Gemische auf die entsprechenden Oxydgemische, bzw. Prozentgehalte der Mischungen:

% Nb	% Ta	mg Nb ₂ O ₅	mg Ta ₂ O ₅	% Nb ₂ O ₅	% Ta ₂ O ₅
1	99	1,43	120,5	1,17	98,83
10	90	14,3	109,5	11,52	88,48
30	70	42,9	85,3	33,43	76,57
50	50	71,5	61,0	53,95	46,05
70	30	100,0	36,6	73,22	26,78
90	10	128,9	12,2	91,34	8,66
99	1	141,5	1,22	99,15	0,85

In der nächsten Tabelle sind die Logarithmen der Quotienten der gemessenen Galvanometerausschläge der Niob/Tantal-Linienpaare aufgeführt. Zur Ermittlung der Werte wurden die Durchschnitte von je 8 Bestimmungskurven verwendet.

% Nb	% Nb ₂ O ₅	Schwärzungsunterschiede	
		Linienpaar 2716/14	Linienpaar 2927/33
1	1,17	— 0,105	— 0,054
10	11,52	+ 0,104	+ 0,312
30	33,43	+ 0,325	+ 0,599
50	53,95	+ 0,408	+ 0,687
70	73,22	+ 0,481	+ 0,754
90	91,34	+ 0,567	+ 0,845
99	99,15	+ 0,600	+ 0,879

Die graphische Darstellung dieser Werte zeigt Fig. 5. Zum Vergleich sind die entsprechenden Extinktionswerte nach *P. Hermann* beigefügt, die einen ähnlichen, aber merklich steileren Verlauf zeigen. Darnach wäre die Anregung mit dem Niederspannungs-Gleichstrombogen noch merklich günstiger als das Arbeiten mit dem Hochspannungsfunken. Aus Mangel an Zeit konnte die Arbeitsweise von *P. Hermann* nicht mehr nachgeprüft werden.



Anhand der Bestimmungskurve in Fig. 5 habe ich als praktisches Beispiel den Niobgehalt des aus dem Euxenit isolierten Niob-Tantaloxidgebietes ermittelt, wobei unter den genau gleichen Versuchsbedingungen gearbeitet wurde, wie bei der Aufnahme der Eichkurve.

Der ermittelte Wert von 77,0 % Niob ist auch hier das Durchschnittsergebnis von vier Bestimmungen. Die einzelnen Schwärzungsintensitäten weisen dabei Schwankungen ihrer Logarithmen von $\pm 0,055$ auf, was einem Fehler für Niob von ± 7 % entspricht.

Durch Umrechnen auf die Pentoxyde ergeben sich die Werte:

$$\text{Nb}_2\text{O}_5 = 79,5 \%$$

$$\text{Ta}_2\text{O}_5 = 20,5 \%$$

Zur Kontrolle wurde das spektrographierte Oxydgemisch mit einer Bisulfatschmelze in Lösung gebracht, mit einem amalgamierten Zink-Reduktor reduziert und das Niob potentiometrisch titriert. Der erhaltene Wert von 78,2 % Nb_2O_5 stimmt mit dem spektrographisch ermittelten Niobgehalt weit innerhalb der erwarteten Fehlergrenze überein.

An der Eichkurve fällt der steile Anstieg bei geringem Niob- und großem Tantalgehalt auf. Es entsteht die Vermutung, daß merkliche Linienumkehr vorliegt. Zum Vergleich wurden daher Mischungen von CaO mit steigenden Mengen Niobpentoxyd in ähnlicher Weise wie oben die Gemische von Nb_2O_5 und Ta_2O_5 spektrographiert, wobei ein abnormer, noch nicht abgeklärter Verlauf der Extinktion in Erscheinung trat.

Die spektralanalytische Bestimmung von Niob und Tantal konnte auf Grund der erhaltenen Analysenresultaten mit den andern, chemischen Methoden verglichen werden. Infolge des bedeutend kleineren Arbeitsaufwandes mag sie als orientierende Betriebsanalyse bei der Stahluntersuchung Anwendung finden. Für genauere Bestimmungen kann die Spektrographie jedoch höchstens als Vergleich neben die in der analytischen Chemie bekannteren Methoden treten.

Zusammenfassung

1. Die Analyse des Minerals Euxenit aus Madagaskar wurde auf nassem, chemischem Wege ausgeführt.
2. Zur Trennung des Titans von Niob und Tantal wurde die Chlorierung des Erdsäuregemisches mit einem Salzsäure-Tetrachlorkohlenstoffstrom bei 500° untersucht. Dabei konnte die Titansäure quantitativ und rein isoliert werden. Die Anwendung der Chlorierung auf das Mineral Euxenit ergab zugleich eine Analysenmethode, die den umständlichen, klassischen Verfahren an Genauigkeit und vor allem an Zeitaufwand weit überlegen ist.
3. Die thermische Reduktion mit Wasserstoff bei 1200° änderte die Löslichkeit der im Euxenit enthaltenen Komponenten kaum. Die sog. Reduktionsanalyse wurde am reinen Niob-Tantaloxidgegemisch geprüft. Zur Bestimmung des Reduktionsgrades am reduzierten Titanoxyd dienten Röntgendiagramme des reduzierten und oxydierten Produktes. Dagegen brachten die Interferenzlinien des geglühten und reduzierten Euxenits keine Strukturaufklärung.
4. Es wurde die Anwendung der Emissions-Spektralanalyse bei der Bestimmung eines reinen Niob-Tantaloxyd-Gemisches untersucht. Eine Verbesserung der Genauigkeit gegenüber den chemischen Bestimmungsmethoden konnte nicht festgestellt werden.

Lebenslauf

Ich wurde am 27. Mai 1924 in Niederuzwil geboren. Hier besuchte ich die Primar- und Sekundarschule. Nach Absolvierung des Gymnasiums an der Kantonsschule St. Gallen erhielt ich im Herbst 1943 das Maturitätszeugnis, worauf ich in die Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich eintrat. Nach 7 Semestern, unterbrochen durch ein Jahr Militärdienst, wurde mir im Frühjahr 1948 das Diplom als Ingenieur-Chemiker erteilt. Seither arbeite ich als Assistent von Herrn Prof. Dr. W.D. Treadwell im anorganisch-analytischen Institut der E.T.H., wo die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde.

1. Dezember 1949

Guido Bischofberger