

Prom. Nr. 1881

Ein Beitrag zur Analyse von Columbit unter Verwendung der Aether-Salzsäure-Extraktion

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

RENATE HAUSER
von Wädenswil

Referent: Prof. Dr. W. D. Treadwell
Korreferent: Priv.-Doz. Dr. O. Gübeli

Juris-Verlag Zürich 1950

Leer - Vide - Empty

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell

unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich auch an dieser Stelle für seine Ratschläge und Hilfe bestens danken.

Leer - Vide - Empty

INHALTSÜBERSICHT

	Seite
Literaturbesprechung und Problemstellung	7
Die Reduktion der Niobsäure mit Zink	11
Apparatur	12
Stammlösungen und Reduktionsmaterial	16
Arbeitsweise	18
Besprechung der Resultate	19
Versuche zur Fällung und Trennung der Erdsäuren mit Oxychinolin	28
Einführung	28
Herstellung der Lösungen	28
Besprechung der Resultate	30
Anwendung der Aether-Extraktionsmethode nach J. W. Rothe zur Abtrennung des Eisens und Titans von den Erdsäuren	35
Theoretischer Teil	35
Praktischer Teil	37
Besprechung der Resultate	42
Columbit-Analyse	43
Bemerkung über die Elektrotitrationen	48
Zusammenfassung	51
Literaturverzeichnis	52

Leer - Vide - Empty

Literaturbesprechung und Problemstellung

Die Eigenschaften der Niob- und Tantalverbindungen bieten wenig Möglichkeiten für spezifische und empfindliche Reaktionen. Die Bestimmung dieser Elemente und ihre Trennung gehören daher zu den schwierigsten Aufgaben der Analyse, insbesondere bei Vorliegen kleiner Substanzmengen.

Die Elemente der Erdsäuren treten in ihren Mineralien nur in der fünfwertigen, stabilen Stufe und immer miteinander vergesellschaftet auf. Sie finden sich im periodischen System am Schlusse der fünften Nebenreihe; sie bilden Oxydhydrate von amphoterem Charakter und sind noch weniger als z. B. Titan befähigt, mit Säuren Salzbildung einzugehen.

Da Tantal in der nächsthöheren Periode des Systems gelegen ist und dementsprechend eine Elektronenschale mehr besitzt als das Niob, wäre eine Vergrößerung der Atom- und Ionenradien zu erwarten. Diese wird jedoch ausgeglichen durch die Lanthanidenkontraktion. Als Folge dieser Verhältnisse sind die beiden Elemente befähigt, sich in ihren Salzen gegenseitig zu vertreten und isomorphe Kristalle zu bilden.

Da zwischen dem chemischen Verhalten von Niob und Tantal keine prinzipiellen Unterschiede bestehen, so ist man zu deren Trennung auf die Auswertung gradueller Differenzen angewiesen. Das Prinzip der fraktionierten Trennung erlaubt jedoch keine streng quantitativen Analysen, sondern nur eine weitgehende Anreicherung der reinen Stoffe.

Die Spektralanalyse, ein Hilfsmittel, das bei der fraktionierten Kristallisation der seltenen Erden mit Erfolg zur Reinheitsprüfung herangezogen wird, bereitet für die Gruppe der Erdsäurebildner erheblich grössere Schwierigkeiten.

Für eine massanalytische Bestimmung, welcher nur das Niob zugänglich ist, liegen noch immer keine allgemein gültigen Versuchsbedingungen für die quantitative Erfassung vor.

Seit der Entdeckung von Niob (1801 Hattchett; 1844 Rose) und Tantal (1802 Ekeburg) ist ihre Bedeutung vornehmlich in jüngster Zeit gestiegen, da ihre Verwendung sich auf neue Gebiete ausdehnt. Da das metallische Tantal ausgezeichnete mechanische Eigenschaften mit hervorragender chemischer Widerstandsfähigkeit vereinigt, hat es sich zur Herstellung chirurgischer und zahnärztlicher Instrumente als sehr geeignet

erwiesen. Die chemische Industrie hat sich für die Herstellung speziell säurebeständiger Apparaturen die Widerstandsfähigkeit der Erdsäurebildner zu Nutzen gezogen. Dem Tantal wird hierbei der Vorzug gegeben, da seine ausserordentliche Dehnbarkeit die mechanische Bearbeitung erleichtert: Niob lässt sich nur zu Banden schmieden, während aus Tantal äusserst feine Drähte gezogen werden können. Durch die jüngste Verwendung als Legierungszusätze für hochtemperaturbeständige Stähle ist das Bedürfnis zur raschen und genauen Bestimmung von Niob und Tantal stark angewachsen.

Die Zahl der Möglichkeiten ihrer Bestimmung ist sehr bescheiden und hat im Laufe der Zeit keine grossen Veränderungen erfahren.

Nachdem H. Rose (30)* die Löslichkeit von Niobpentoxyd in Flußsäure beobachtet hatte und nach dem Eindampfen dieser Lösung eine Niobsäure «von etwas blättrigem Gefüge» erhielt, veröffentlicht 1866 J. M a r i g n a c (31) eine Trennungsmethode auf Grund der verschiedenen Löslichkeiten der Kaliumdoppelfluoride von Niob und Tantal. Nach seinen Angaben beträgt die Löslichkeit von K_2NbOF_5 das 17fache derjenigen von K_2TaF_7 .

M u t h m a n n und W e i s s (32) bestätigen 1907 die Trennungsmöglichkeit und bemerken, dass die Tafeln des Niobsalzes schon mit blossen Auge neben den prismatischen Nadeln der Tantalverbindung zu erkennen sind und sich sonach unter dem Mikroskop die geringste Menge Niob neben Tantal nachweisen lasse.

R u f f und S c h i l l e r (33) geben 1911 eine genaue Arbeitsvorschrift zur Trennung der Doppelfluoride bekannt.

In ihrem ausgezeichneten Buche über die Analyse der Seltenen Erden und der Erdsäuren bezeichneten 1912 M e y e r und H a u s e r (16) die Trennung von Niob und Tantal vermittels der Kaliumdoppelfluoride als das bis dahin relativ beste Verfahren.

Inzwischen hatte O s b o r n e (5) die salzsaure Lösung der Erdsäuren mit Zink bei 80° reduziert und anschliessend das zur dreiwertigen Stufe reduzierte Niob mit Permanganat zurücktitriert. Jedoch bezeichnet W a r r e n (34) diese Methode als sehr ungenau, während 1909 M e t z g e r und T a y l o r (6) bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink in schwefelsaurer Lösung gute Resultate erhalten haben sollen.

Des weiteren war ein Vorschlag gemacht worden, die verschiedene

* Eingeklammerte Ziffern beziehen sich auf das Literatur-Verzeichnis.

Beständigkeit von Niob- und Tantal-Verbindungen in wässriger Lösung zur partiellen Fällung zu benutzen. So sollen Weiss und Landecker (35) das Tantal aus der schwefelsauren, wasserstoffperoxydhaltigen Lösung der Erdsäuren mit SO_2 allein ausfällen und bemerken hiezu, dass die Trennung sehr von den Mengenverhältnissen und den angewandten Temperaturen abhängig sei. Diese Methode konnte jedoch bei einer Nachprüfung nicht bestätigt werden (36).

Foot e und Langley (36) benutzten den Unterschied der Dichte von Ta_2O_5 (8,716) und Nb_2O_5 (4,552), um aus der Dichte eines beide Oxyde enthaltenden Gemisches die prozentuale Zusammensetzung zu ermitteln. Es kann auf diesem Wege offensichtlich keine grosse Genauigkeit erreicht werden.

Dass im Laufe der nächsten Jahre das Atomgewicht von Niob ohne Kenntnis genauerer Analysenmethoden bestimmt wurde, hatte zur Folge, dass späterhin der errechnete Wert aus dem Massenspektrum wesentlich von den früheren Resultaten abwich.

Erst 60 Jahre nach der Publikation von Marignac veröffentlichte Schoeller (11) eine Analysenmethode, welche der Trennung über die Fluoride gleichgesetzt werden kann. Während frühere Beobachtungen lediglich gelbe Fällungen von Tantal und orange gefärbte Niederschläge von Niob aus schwach sauren Lösungen mit Tannin erwähnen, benutzten Schoeller* und seine Mitarbeiter das Tannin in Verbindung mit der Beobachtung von Russ (37), wonach der Ammonoxalat-Komplex des Niobs bedeutend höhere Beständigkeit haben soll als der entsprechende Tantal-Komplex. Dieser Unterschied wird von Tannin noch weiter vergrössert und es gelingt, durch stufenweise Neutralisation einer oxalsauren Lösung der Erdsäuren in Gegenwart von Tannin eine fraktionierte Fällung des gelben Tantalkomplexes und anschliessend des orangeroten Niobkomplexes zu erreichen.

Späterhin wurde diese Methode des öftern auf die günstigsten Versuchsbedingungen im einzelnen geprüft. Schwarz (38) bemerkt, dass die genaue Einstellung der Säurekonzentration von ausschlaggebender Bedeutung ist. Der Niobgerbsäure-Niederschlag geht bei einer Acidität bereits wieder in Lösung, bei der auch Tantalgerbsäure schon teilweise mitgelöst wird und andererseits fällt bei höherer Säurekonzentration fast die gesamte Tantalgerbsäure aus, welche aber adsorptiv mitgefällte Niobgerb-

* Sämtliche Publikationen von W. R. Schoeller sind in der englischen Zeitschrift «Analyst» ab 1925 erschienen.

säure enthält. Dieses Intervall im Verhalten der Tantal- und Niobgerbsäure zur Acidität, bei der sie gebildet werden, resp. wieder in Lösung gehen, zu vergrössern, ist eigentlich Kernpunkt bei allen Fragen, die sich mit einer Niob-Tantal-Trennung befassen.

Vor allem H. Wirtz (39) beschäftigte sich eingehendst mit der Tannin-Trennungsmethode. Er verwendet zu einer exakteren Einstellung des Säuregrades Bromphenolblau als Indikator. Da eine gewisse adsorptive Mitfällung von Niob sich nicht umgehen lässt, bestimmt er in der Tantal-fällung das mitgerissene Niob durch Reduktion und Titration. Auf diesem Wege wird eine bedeutende Herabsetzung der Fehlergrenze erreicht, indem bei den kleinen hier zu bestimmenden Niobmengen der Fehler der Titrationmethode selbst nicht stark ins Gewicht fällt und die Titration das Ergebnis der Tannintrennung wesentlich genauer erfasst. Wirtz hat auch die Fällungen mit Tannin durch elektrometrische Messung der Acidität verfolgt (40). Er stellte fest, dass die Tantal-Fällung quantitativ erfolgt bei $\text{pH} = 2,44$. Jedoch ist eine direkte Trennung von Tantal und Niob nicht zu erreichen, da bei einem Gemisch der pH-Wert für die quantitative Tantal-fällung frei von Niob und der pH-Wert für die Fällung des gesamten Tantals mit geringen Mengen Niob zu dicht beieinander liegen.

Für die Gehaltsbestimmung in Gemischen der beiden Erdsäuren wird die Tanninmethode weitgehend angewendet neben der Fluoridmethode. Doch zur Darstellung reiner Tantalsäure und Niobsäure benutzten Hönigschmid und Wintersberger (41) bei Gelegenheit ihrer Revision des Atomgewichtes das Fluoridverfahren und zur weiteren Reinigung Sublimation im Hochvakuum. Auch Windmaisser (21) trennt die Erdsäuren zur Reindarstellung über die Fluoride, wobei nach zahlreichen Kristallisationen 0,06 % Tantal im Niob als Verunreinigung zurück blieben und durch weitere wiederholte Fraktionierungen entfernt werden mussten.

Mit zahlreichen Wiederholungen der Fraktionierung lassen sich über die Tanninmethode wie auch durch Trennung der Fluoride recht genaue Werte erhalten. Bei beiden Methoden sehr nachteilig ist der grosse Zeitaufwand, den sie benötigen. Für die Betriebsanalyse wäre daher eine rasche massanalytische Bestimmungsmöglichkeit sehr erwünscht.

Die Versuche von Osborne (5) wurden verschiedentlich weiter untersucht und ausgebaut. V. Schwarz (38) insbesondere verfolgte die verschiedenen Angaben. Die Nachprüfung der in der Literatur ange-

fürten Methoden, die alle darauf beruhen, die salz- und schwefelsaure Lösung der Niobsäure durch starke Reduktionsmittel wie Zink-Staub, forensisches Zink, Zinkamalgam und Cadmiumamalgam in stark saurer Lösung zu annähernd Nb^{III} zu reduzieren und mit Permanganat zu oxidieren, hat ergeben, dass sie für die Anwendung in der Praxis ohne jede Bedeutung sind.

Die Unvollständigkeit dieser Reduktionen lässt sich aus der Betrachtung der energetischen Verhältnisse nicht erklären. Vielmehr geht aus den Versuchen von W. D. Treadwell und A. Freuler (9) hervor, dass die dreiwertige Stufe des Niob mit Cadmium erreichbar sein muss. Umso leichter sollte daher diese Wertigkeitsstufe mit Zink zu erreichen sein.

Auf Veranlassung von W. D. Treadwell wurden daher in der vorliegenden Arbeit die Versuchsbedingungen bei der Reduktion von Niob mit Zink eingehend untersucht.

Ferner wurde die Reaktion von o-Oxychinolin mit Niob und Tantal beobachtet und die Möglichkeit einer Trennung auf diesem Wege verfolgt.

Die Reduktion der Niobsäure mit Zink

Die Reduktion kann weitgehend mit reinem Cadmiumgries ausgeführt werden.

Die elektrolytische Reduktion erweist sich insbesondere für kleinere Mengen als umständlich wegen der notwendigen Verwendung eines Diaphragmas.

Um sicher zu sein, dass der Reduktor auch bei schwacher Komplexbildung noch die quantitative Reduktion zu bewältigen vermag, habe ich im folgenden mit reinem Zinkgries gearbeitet, welches durch geeignete Amalgamierung gegen den Säureangriff unempfindlich gemacht wurde.

Vorversuche haben gezeigt, dass die Reduktion gegen Schluss durch erhöhte Temperatur der Lösung begünstigt wird. Damit waren die Richtlinien für den Bau der Reduktions-Apparatur gegeben, welche im folgenden kurz beschrieben werden soll.

I. Apparatur

1. Titrationsanlage (Figur 1)

Das Titrationsgefäss: Zur Titration unter Luftabschluss mit möglichst allseitiger Verwendungsmöglichkeit ist ein Gefäss entwickelt worden (12), welches in der Mitte vier schräg eingesetzte Schriffe trägt und im untern Teil zu einer Spitze sich verengt, damit kleine wie grosse Flüssigkeitsmengen darin titriert werden können. Im obern Teil verschliesst mit sehr weitem Schliff eine Haube, die einen weiteren (Normal-)Schliff sowie eine verzweigte Öffnung mit 2 Quecksilberschlüssen trägt.

Der gereinigte und kontrollierte Stickstoff als Spülgas wird (bei Öffnung 1) durch ein bis nahe zum Gefässboden reichendes Kapillarrohr eingeführt. Das Gas verlässt die Apparatur durch Öffnung 6b und durchströmt anschliessend ein zweites Kontrollaggregat. Das Einführungsrohr besitzt noch ausserhalb des Titrierbeckers eine Abzweigung. Dies ermöglicht es, den Stickstoff nach Bedarf durch die Abzweigung zu leiten, wodurch er durch das Glasverbindungsrohr oben in den Reduktor gelangt und von hier entweder durch den Reduktor hinunter gespült wird und ebenfalls bei 6b austritt, oder durch die Verbindung \times die Apparatur verlässt. An den Verbindungsstellen angebrachte 3-Weg-Hähne gestatten die Lenkung des Gasstromes.

Bei Öffnung 2 wird eine 2 cm³ Mikroburette mit Teilung 0,02 cm³ eingesetzt, deren fein ausgezogene Spitze bis nahe zur Gefässmitte reicht, damit bei Titration kleiner Flüssigkeitsmengen die Tropfen der Masslösung nicht an der Gefässwand haften bleiben.

Der Reduktor reicht mit seinem kapillaren Rohr durch Schliff 3 bis dicht an den Gefässboden. Diese Genauigkeit ist erforderlich für Wiederholungen der Reduktion. Zwischen Kapillarrohr und weitem Rohr ist ein Hahn eingeschmolzen. Darüber erweitert sich das Rohr für eine Länge von 14 cm auf 2 cm Weite und für weitere 7 cm auf 3,2 cm Weite. Ein kurzer Schliff verbindet mit der abschliessenden Haube, woran ein Tropftrichter von 50 cm³ Inhalt und zwei Gasverbindungsrohre eingeschmolzen sind. Der Mittelweg von 2 cm Weite bildet den eigentlichen Reduktor; gegen den Hahn mit einer knapp sitzenden Glasperle abgedichtet, wird er auf 12 cm Länge mit amalgamiertem Zinkgries gefüllt. Eine Abdichtung aus Glaswolle erwies sich als unzweckmässig, indem die Glaswolle sich mit reduzierter Nioblösung vollsaugt und das Niob dann hartnäckig fest-

hält, so dass alles Durchspülen erfolglos bleibt und ein gewisser Verlust auf diese Weise nicht zu vermeiden ist.

Auf der Aussenseite umschliesst Heizdraht von 20 Ohm/m in dichten Windungen den Mittelteil in der ganzen Länge und wird über einen Regulierwiderstand an 24 Volt angeschlossen. Damit wird ermöglicht, den Reduktor nach Bedarf zu erwärmen und in den obersten 2 cm, die kein Zink enthalten, die Lösung vorzuheizen.

Die erreichte Temperatur in Abhängigkeit der Stromstärke wurde in vorausgehenden Blindproben mit einem im Reduktor eingeführten Thermometer ermittelt. Die Metallfiltermasse muss im Laufe der Versuche häufig erneuert werden; das Abheben des eingeschliffenen Deckels und das Lösen der elektrischen Verbindungen gestatten in einfacher Weise das Herausheben des Reduktors aus dem Titrierbecher, wodurch der Mittelteil frei zugänglich wird.

Der *Stromschlüssel* wird bei Schliff 4 eingeführt. Da in stark saurer Lösung gearbeitet wird, kann Agar-Agar als Verschluss nicht verwendet werden. Die Form des Stromschlüssels wurde daher so gewählt, dass das Flüssigkeitsniveau der Strombrücke um einige cm über demjenigen des Titriergefässes steht und somit die Flüssigkeit im Stromschlüssel einen leichten Ueberdruck aufweist gegenüber der Lösung im Titriergefäss. Dadurch strömt in ganz geringem Masse Flüssigkeit in den Titrierbecher, was ein Diffundieren der Versuchslösung in die Strombrücke verhindert. Der in das Titrationsgefäss eintretende Teil der Strombrücke verengt sich zu einer Kapillare. In deren unterem Ende wurde Glaspulver bis zur beginnenden Sinterung erwärmt, wodurch ein Glasfilter gebildet wird, welches die Strömungsgeschwindigkeit nach Möglichkeit herabsetzt. An das schräg aus dem Schliff austretende Rohr wurde ein U-förmiges, $\frac{3}{4}$ cm weites Rohr angesetzt und über der Verbindungsstelle ein kleiner Vorratsbehälter mit Hahn angeschlossen. Dieser ersetzt im Stromschlüssel fortlaufend den Verlust an Flüssigkeit. In die freie Oeffnung des U-Rohres taucht der Schnabel des Normal-Calomel-Halbelementes ein und wird mit einer Gummiverbindung abgedichtet.

Bei Oeffnung 5 tritt die Potentialsonde in den Titrierbecher ein. Der blanke Platindraht ist in das untere Ende eines Glasmantels eingeschmolzen und gibt den Strom durch Quecksilber an einen Kupferdraht ab, welcher durch den Glasmantel hinaufführt und mit dem Kompensationspotentiometer in Verbindung steht. Der Platindraht taucht nahe der Mündung des Stromschlüssels in die Versuchslösung ein. Er wird zur

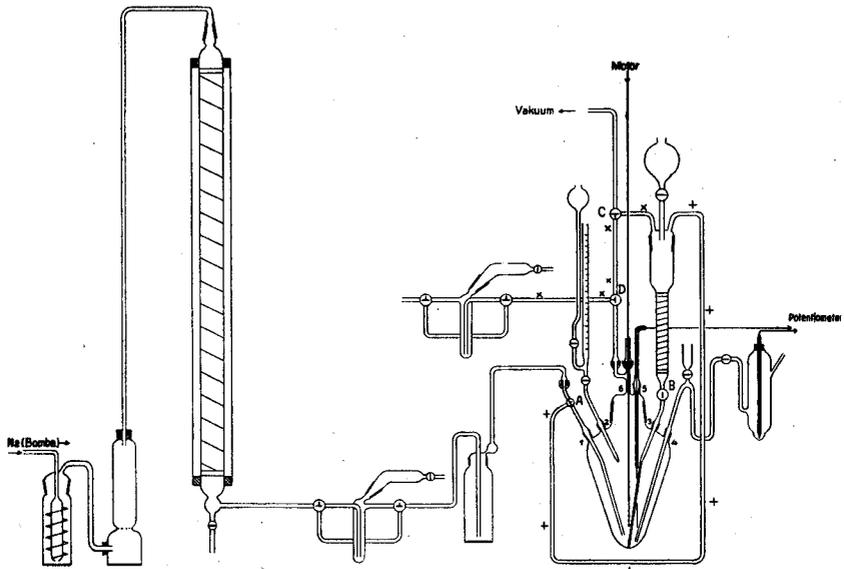


Fig. 1

rascheren Potentialeinstellung vor jeder Messung in einer Alkoholflamme ausgeglüht.

Ein *Stab-Rührer* aus Glas reicht durch Oeffnung 6a so tief zum Boden des Titriergefäßes, als es die Raumverhältnisse neben den übrigen Einführungen gestatten. Um den Luftzutritt zu verhindern, wird der Rührer durch einen Quecksilberschluss eingeführt.

Ebenfalls über einen Quecksilberschluss ist an der Gasverbindung zum Reduktor eine Abzweigung für Vakuum angeschlossen. Damit wird ermöglicht, bei entsprechender Hahnstellung die Lösung aus dem Titrierbecher in den Reduktor hinaufzusaugen und durch Umstellung der betreffenden Hähne wieder ohne Luftzutritt in das Titriergefäß fließen zu lassen; das heisst, die Verbindung der verschiedenen Gasleitungen erlaubt beliebige Wiederholungen der Reduktion.

2. Die Gasreinigungsanlage

Um unter absolutem Luftverschluss zu arbeiten, wurde zum Ausspülen der gasdichten Apparatur sowie während der Versuche ein vollkommen

sauerstofffreier inerte Gasstrom benötigt. In der Sauerstoff-Absorptions-Masse nach den Angaben von R. F. Meyer und G. Ronge (13) stand ein geeignetes Mittel zur Verfügung, um aus Stickstoff die letzten Spuren von Sauerstoff zu entfernen: Auf Kieselgur äusserst fein verteiltes Kupfer nimmt schon bei 200 ° sehr leicht Sauerstoff auf. Die Regeneration des gebildeten Kupferoxyds erfolgt in einfachster Weise durch Einleiten von Wasserstoff bei 200 °. Die Reaktionsfähigkeit der Absorptionsmasse lässt sich an der Farbveränderung des bei voller Aktivität schwarzvioletten und in oxydiertem Zustande braunen Materials leicht verfolgen.

Die Erfahrung zeigte, dass eine Regeneration bei mittlerer Strömungsgeschwindigkeit des Gases nach anfänglich 80, später nach 60 Arbeitsstunden erforderlich wird. Nach 10 Regenerationen, das heisst nach ca. 600 Arbeitsstunden ging die Aktivität soweit zurück, dass die Absorptionsmasse erneuert werden musste.

Für den Bau des Ofens wurde ein 80 cm langes und 5 cm weites Rohr aus Pyrexglas mit der Kontaktmasse gefüllt und senkrecht aufgestellt, ober mit einem Schliff mit der Gaszuleitung verbunden und unten auf 1 cm verengt; in der angeschmolzenen Kugel von 3 cm Durchmesser sammelt sich bei Regeneration der Absorptionsmasse das gebildete Wasser und kann durch einen Hahn nach unten entleert werden.

Zur Aufheizung ist der Ofen mit Heizdraht auf leichter Asbestunterlage in spiraligen Windungen von 2 cm Abstand umgeben und über einen Regulierwiderstand und ein Ampèremeter an 220 Volt angeschlossen. Gegen grosse Wärmeverluste ist der Absorptionsturm im Abstände von 1½ cm von einem isolierenden Glasmantel geschützt, welcher unten und oben mit Hilfe eines Korkringes am Ofen befestigt wird. Ein Thermometer misst in der so gebildeten Zwischenzone die Temperatur.

Als Ausgangsmaterial wurde aus einer Bombe Stickstoff von 99,8 % N₂-Gehalt benützt. Das Gas passiert zur Vorreinigung eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und einen Trockenturm mit Aetzkali, tritt oben in den Absorptionsturm und durchströmt die auf 200 ° erhitzte Sauerstoff-Absorptionsmasse. Durch den seitlichen Ansatz der unten angebrachten Kugel verlässt der Stickstoff die Reinigungsanlage und wird im angeschlossenen Kontrollgefäss auf Reinheit geprüft.

3. Die Gaskontrollanlage

Die Kontrolle beruht auf der sehr empfindlichen Farbreaktion von Sauerstoff mit dem weissen Manganhydroxyd, wobei entsprechend der

Sauerstoffmenge quantitativ Braunstein gebildet wird. Das Kontrollgefäß besteht aus einer kleinen Waschflasche mit schräg angeschmolzenem und in einem Schliff frei drehbarem Ansatzrohr.

Zur Kontrolle wird die Waschflasche mit 3-normaler Natronlauge beschickt und das horizontal stehende Ansatzrohr mit ein paar Mangansulfat-Kristallen gefüllt. Der gereinigte Stickstoff wird nun durch das Kontrollgefäß geleitet. Nach der nötigen Spülzeit zum Entlüften des Gefäßes lässt man durch Drehen des schrägen Ansatzrohres Mangansulfat in die Lauge fallen, welches sich in kurzer Zeit in das Manganhydroxyd umwandelt.

Der für die Versuche verwendete Stickstoff, welcher in der beschriebenen Weise gereinigt und während der Messungen fortlaufend kontrolliert wurde, färbte das Mangan auch bei mehrtägigem Durchperlen nicht.

Eine zweite Kontrolle führte zum selben Ergebnis: Nach der Entlüftung eines verschlossenen Gefäßes durch den gereinigten Stickstoff wurde Indigoküpe eingefüllt. Die Farbe der Lösung erschien nach 5stündigem Durchperlen unverändert.

II. Herstellung und Kontrolle der Lösungen, Herstellung der Reduktionsmasse

1. Die Masslösungen

a) Permanganat-Lösung: Die Lösung von analytisch reinem Kaliumpermanganat wurde mit Natriumoxalat nach S. P. L. Sørensen titriert. Faktor: 0,8686.

b) Ferrichlorid-Lösung: Vergleich des Lösungsverbrauches der bekannten Permanganatlösung und der Ferrichloridlösung bei der Titration gleicher Mengen reduzierter Titansulfatlösung. Ferner jodometrische Titerbestimmung nach K. Mohr (14). Faktor: 0,986.

2. Nioblösungen

a) Schwefelsaure Lösung: Das geglühte, gewogene Niobpentoxyd wurde mit der 6fachen Menge Kaliumsulfat im Platintiegel bis zur klaren gelben Lösung geschmolzen. Nach dem Erkalten wurde die feste Schmelze in warmer konzentrierter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen aufgenommen und die Lösung im Masskolben mit warmer 15 % H_2SO_4 aufgefüllt, so dass die Lösung 20 % schwefelsaurer wird.

Ein aliquoter Teil wurde mit Ammoniakgas schwach alkalisch gemacht, das gefällte Niobhydroxyd zum Pentoxyd verglüht und gewogen. Diese Kontrolle ergab in jedem Falle Uebereinstimmung mit dem eingewogenen Pentoxyd. Angewandt: 78,3 mg. in $\frac{1}{5}$ Lösung gefunden: 15,6 mg.

Durch diese Prozedur ist wohl die Reinheit der angewandten Erden geprüft. Ueber eine allfällige Beimengung an Tantal-Oxyd gibt der Versuch aber keine Auskunft.

b) *Salzsäure Lösung*: Nach den Angaben von H. Hecht, G. Jander und H. Schlapmann (15) wurde geglühtes Niobpentoxyd von bekanntem Gewicht im Bombenrohr mit der dreifachen Menge Thionylchlorid eingeschmolzen und während vierzig Stunden auf 240° erhitzt. Nach beendeter Reaktion besteht der Inhalt des Bombenrohres aus klarer gelblicher Flüssigkeit und einigen gelblichen Kristallen. Der Zutritt von Luftfeuchtigkeit ist wegen Zersetzung des Chlorides peinlich zu vermeiden. Bei der Aufnahme in 36 % Salzsäure ($d = 1,19$) entweicht Schwefeldioxyd in grossen Mengen. Auch von dieser salzsäuren Lösung wurde ein aliquoter Teil mit Ammoniakgas alkalisch gemacht und die gefällte Niobsäure verglüht. Ihr Gewicht zeigte Uebereinstimmung mit der Einwaage. Angewandt: 961,5 mg Nb_2O_5 , in 8 % der Lösung gefunden: 76,8 mg.

3. Herstellung der Reduktionsmasse

Da Zink mit starken Säuren heftig Wasserstoff entwickelt und diese Gasbildung ein konstantes Durchfliessen von Flüssigkeit durch einen mit Zinkgriess gefüllten Reduktor hemmt, wurde das Metall mit einer dünnen Amalgamschicht umhüllt.

Ausgangsmaterial war reinstes Zinkgriess der Firma Bender & Hobein. Zur Amalgamierung wurde während einer halben Minute in gesättigter Sublimat-Lösung geschüttelt, darauf sorgfältig mit destilliertem Wasser das überschüssige Sublimat ausgewaschen und mit 1 % Schwefelsäure das am Griess noch anhaftende Quecksilber entfernt. Die vorerst mattschwarze Masse hellt dadurch auf zu glänzend silberhellem Aussehen. Nach weiterem 3maligem Waschen mit destilliertem Wasser kann das Zink zur Reduktion verwendet werden. Aufbewahrt wird das Material unter Wasser, dem 1 Tropfen verdünnte Schwefelsäure beigefügt ist.

III. Arbeitsweise

1. Entlüftung

Nachdem im Titriergefäß alle zugehörigen Einzelteile ausser der Bürette eingesetzt waren, begann das Durchspülen mit gereinigtem kontrolliertem Stickstoff. Der Gasstrom wurde zuerst während 5 Minuten oben in den Reduktor und über das Verbindungsrohr \times zur Gasaustritts-Oeffnung geleitet. Stellung des Hahnes D: nach unten gesperrt. Das Wasser, welches das Reduktionsmaterial überschichtet, wird durch Oeffnen des Reduktorhahnes B entleert in den Titrierbecher. Von oben strömt unter diesen Umständen reiner Stickstoff in den Reduktor nach. Durch einen mit der Wasserstrahlpumpe verbundenen Heber wird das Wasser aus dem Titrierbecher durch die noch freie Oeffnung 2 entfernt. Das Wegschaffen dieses Wassers ist wesentlich, damit später die aus dem Reduktor herunterfliessende Nioblösung keine Hydrolyse erleidet. Die letzten Tropfen Wasser werden durch Absperrren des Hahnes C vom nachdrängenden Stickstoff ausgetrieben. Die Verbindungsrohre $+$ und \times sowie der Reduktor sind jetzt mit reinem Stickstoff gefüllt. Der Hahn D wird nun umgestellt zum freien Gasdurchgang von 6b nach dem 2. Kontrollgefäß und die frisch gefüllte Bürette in Schliff 2 eingesetzt. Mit Umstellung des Hahnes A gelangt der Stickstoff nicht mehr über Verbindungsrohr $+$ durch den Reduktor in den Titrierbecher, sondern direkt durch die Einführung in Schliff 1. Während einer halben Stunde durchspült der Gasstrom die Apparatur.

2. Reduktion

10 Minuten vor Beginn der Reduktion wird die Heizung des Reduktors eingeschaltet. Die Stellung aller Gashähne geht aus Figur 1 hervor. 5 ccm 20 %-H₂SO₄ aus dem Tropftrichter durchfliessen zuvor den Reduktor; dieses Vorgehen erwies sich als sehr begünstigende Anregung des Reduktors für die sofort nachfolgende Reduktion.

Ein aliquoter Teil der Nioblösung wird in den Tropftrichter gebracht. Der Hahn des Trichters wird nur soweit geöffnet, dass etwa alle 5 Sekunden ein Tropfen in den Reduktor hinunter fällt. Eine geringe Wasserstoffentwicklung zeigt die Umsetzung an. Das Nachwaschen erfolgt mit 20 ccm, dann 5mal mit 10 ccm 20 %-Schwefelsäure. Bei der Reduktion salzsaurer

Lösung erfolgt das Vor- und Nachspülen entsprechend mit 10 %-Salzsäure. Da Niob vom Reduktionsmaterial stark zurückgehalten wird, führt eine Verminderung der Waschflüssigkeitsmenge zu Verlusten.

Die gesamte Reduktion, einschliesslich Waschen, dauert durchschnittlich 45 Minuten.

3. Titration

Während der Titration wurde der Stickstoff unter Umgehung des Titrationsgefässes in die Gasableitung geführt, da das Durchperlen des Gases durch die Lösung während der Messung unerwünschte kleine Spannungsschwankungen verursacht.

Die Messung erfolgte potentiometrisch nach der Kompensationsmethode mit einem Drehspulgalvanometer der Empfindlichkeit $3,4 \cdot 10^{-8}$ Amp. pro Skalenteil als Nullinstrument.

Nachdem nach der Zugabe von Masslösung die mechanische Rührung die Lösungen homogen verteilt hatte, wurde bis zur Potential-Ablesung noch 1—2 Minuten gewartet. Es hat sich gezeigt, dass die Einstellung des Potentials mit Permanganat soviel Zeit in Anspruch nimmt. Bei Titration in salzsaurer Lösung mit Ferrichlorid stellt sich zu Beginn und gegen Ende der Titration das Potential sofort ein, in der Nähe des Umschlagspunktes nach einer halben Minute.

IV. Besprechung der Resultate

1. Temperaturabhängigkeit der Reduktion

Zur Ermittlung des Reduktionsgrades von Nioblösungen in Abhängigkeit der Temperatur des Reduktors stand ein Präparat «reinsten Niobsäure» der Firma Heyl (Berlin-Oberschöneweide) zur Verfügung. Es wurde eine Versuchsreihe mit aliquoten Teilen der schwefelsauren Lösung entsprechend einem Sollwert von 11,5 mg Nb_2O_5 bei verschiedenen Temperaturen des Reduktors durchgeführt. Aus dem Verbrauch an Permanganat, umgerechnet in Niobpentoxyd, wurde im Vergleich mit dem Sollwert der Reduktionsgrad ermittelt. Die Ergebnisse sind in Figur 2 graphisch aufgezeichnet. Auf der Ordinate ist der Reduktionsgrad in Prozent, auf der Abszisse die Temperatur aufgetragen.

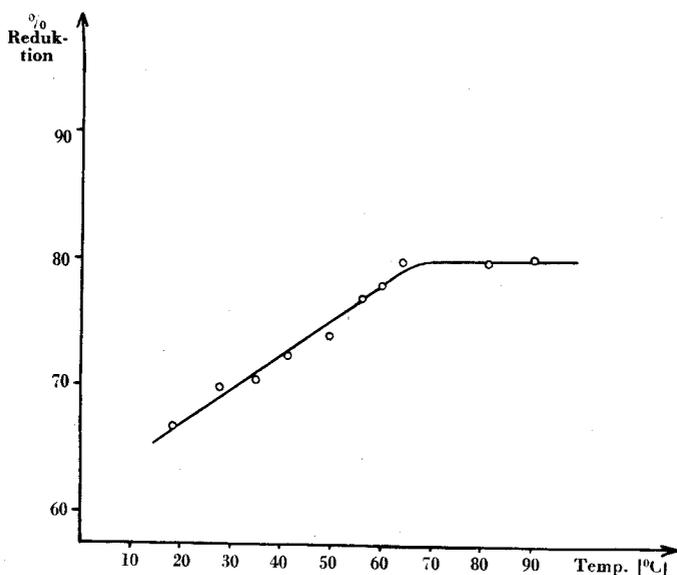


Fig. 2

Aus dem Verlauf der Kurve geht hervor, dass die Reduktion von 70^o an mit optimaler Ausbeute verläuft. Es fällt aber auf, dass der erreichte maximale Reduktionsgrad nur etwa 80 % zu betragen scheint. Für diesen unvollständigen Reduktionswert wurde später die Erklärung gefunden: Es zeigte sich, dass das verwendete Präparat noch tantalhaltig gewesen ist.

In der Folge wurden sämtliche Versuche bei Temperaturen von 80 — 90 ° C durchgeführt.

2. Die optimale Reduktionsdauer

Die optimale Reduktionsdauer lässt sich aus den Ergebnissen einer weiteren Versuchsreihe ermitteln, deren Resultate in Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Die Titrationen von Tab. 1 sind mit Permanganat ausgeführt worden, nachdem zuvor der Schwefelwasserstoff mit Stickstoff möglichst vollständig verdrängt worden war.

Die Zahl der Reduktionen, das heisst, die Anzahl der Durchgänge der Nioblösung durch den Reduktor wurde variiert, erwirkt durch Herausaugen der Lösung im Titrierbecher bis über die Reduktormasse mittels

des Vakuums und Zurückfliessenlassen unter Gaszuführung. Die verschiedenen Werte des Reduktionsgrades lassen erkennen, dass Wiederholungen der Reduktion nicht nur unnötig, sondern hemmend sind.

Die besten Resultate wurden erhalten bei 1maliger tropfenweiser Reduktion.

3. Länge des Reduktors

Die Versuche 1 bis 6 in Tabelle 1 wurden durch eine Zn-Säule von 11,5 cm Länge, die Versuche 7 und 8 durch eine Säule von 13 cm Länge reduziert. Unter Berücksichtigung des Zink-Verbrauches durch die wiederholten Reduktionen lässt sich feststellen, dass die Ergebnisse des kürzeren Reduktors keineswegs schlechter ausfallen als jene des längeren. Mit einem Durchschnittswert von 12 cm Länge ist jedenfalls den Erfordernissen Genüge getan.

4. Alter des Reduktors

In der betreffenden Kolonne in Tabelle 1 wird unter Verbrauch jeder Durchgang der 20-ccm-Nioblösung verstanden. In Versuch 3 zeigt der Reduktor nach 6maligem Gebrauch noch etwas grössere Aktivität als in Versuch 8 nach 7maligem Gebrauch, wobei allerdings die Zugabe der 2,5 ccm conc. Schwefelsäure zu einer stärkeren Abnützung im vorhergehenden Versuche beigetragen hat. Als äusserste zulässige Grenze für den Gebrauch derselben Reduktionsmasse darf wohl 4malige Verwendung angegeben werden.

In später ausgeführten Versuchen wurde der Reduktor nach höchstens zwei Bestimmungen erneuert. Jedoch wurde bemerkt, dass auch der frisch gefüllte Reduktor unter Umständen versagt. Es erwies sich in der Folge, dass das Zinkgriess nicht auf viele Wochen hinaus vorpräpariert werden darf, da es nach mehr als 2wöchigem Stehen an seiner Reduzierfähigkeit einbüsst.

TABELLE 1

Entwickl. von H_2S	Zugabe an conc. H_2SO_4 nach 2x Red.	Farbe nach beendeter Reduktion	Alter des Reduktors	cm Zn des Reduktors	Reduktionsgrad %	Anzahl Reduktionen	Versuch Nr.
—	—	grünlich-gelbbraun	frisch	11,5	81,2	1	1
—	—	amethyst-braun	1 x gebraucht	11,5	77,0	5	2
—	—	braun	6 x gebraucht	11,5	79,4	1	3
feststellbar	2 cm ³	amethyst-braun	7 x gebraucht	11,5	77,2	3	4
stark	2½ cm ³	braun	10 x gebraucht	11,5	68,2	5	5
sehr stark	2½ cm ³	amethyst-rötlich	15 x gebraucht	11,5	58,3	7	6
sehr stark	2½ cm ³	amethyst-rötlich	frisch	13,0	75,8	7	7
—	—	braun	7 x gebraucht	13,0	77,0	1	8

In unseren späteren Versuchen wurde frühestens 3 Tage vor der Messung das erforderliche Zinkgrüss amalgamiert.

5. Säurekonzentration

Der abnehmende Reduktionsgrad bei Wiederholungen der Reduktion liess befürchten, dass mit dem starken Säureverbrauch durch das Zink die Säurekonzentration dermassen sinken könnte, dass das Niob teilweise Hydrolyse erleiden und damit der Reduktion entgehen könnte. Um diesem Verlust entgegen zu wirken, wurde der Lösung nach je zwei Reduktionen in den Versuchen 4 bis 7 (Tabelle 1) conc. Schwefelsäure aus dem Tropftrichter zugesetzt. Eine Erhöhung des Reduktionsgrades konnte damit nicht erreicht werden. Dagegen trat eine starke Schwärzung durch Schwefelwasserstoff auf in der am Gasaustritt angeschlossenen Kontrollwaschflasche mit Bleiacetatlösung.

Vor der Titration wurde der Schwefelwasserstoff mit Stickstoff so vollständig als möglich ausgespült.

Es erweist sich damit, dass die anfängliche Säurekonzentration von 20 % genügend hoch ist.

6. Färbungen der reduzierten Lösung

In schwefelsaurer Lösung: Die Acidität der Lösung im Titrierbecher vor Beginn der Titration war bei Verwendung von 20 %iger Schwefelsäure im Mittel 17 % H_2SO_4 . Die Farbe wechselt während der Titration von braun über grün und blaugrün nach farblos. Wird der reduzierten Lösung mehr Schwefelsäure zugesetzt, so dass der Gehalt über 25 % steigt, so verändert sich die braune Farbe nach dem roten Gebiete; die Lösung zeigt mit zunehmendem Säuregehalt immer mehr reine Amethyst-Farbe. Wird diese Lösung oxydiert, so hellt die Farbe im Verlauf der Oxydation auf bis sie bei beendeter Titration farblos erscheint, doch bleibt die Färbung im ganzen Intervall rein amethyst.

Die Färbung der Lösung lässt demnach eine Beurteilung des Verhältnisses Nb^{5+}/Nb^{3+} ohne genaue Kenntnis der Säurekonzentration nicht zu.

In salzsaurer Lösung: Die Farbe von Nb^{3+} in salzsaurer Lösung ist durchwegs gelb und bei stufenweiser Oxydation hellt sie auf bis farblos ohne Aenderung in andere Farbgebiete.

Bei grosser Konzentration des Niobs vertieft sich die Färbung so stark, dass sie schwarz erscheint.

7. Einfluss der H_2S -Entwicklung

Der mit Lösungen von mehr als 20 %- H_2SO_4 im Reduktor gebildete Schwefelwasserstoff wurde jeweils, wie oben schon erwähnt, vor der Titration mit Stickstoff praktisch vollständig ausgespült.

Zur Beurteilung der Frage, ob dennoch durch die Reduktion der Schwefelsäure ein Störungsfaktor verbleibt, wurde eine weitere Versuchsreihe ausgeführt. Zur Verwendung gelangte hierbei Niobpentoxyd der Firma Johnson, Matthey & Co., London, das als rein bezeichnet wurde.

TABELLE 2

Versuch Nr.	Nb gelöst in	Reduzierte Lösung mit N_2 ausgespült	Sollwert mg Nb_2O_5	gefunden mg Nb_2O_5	Reduktionsgrad
1	20% H_2SO_4	—	7,83	7,32	93,6%
2*	20% H_2SO_4	+	7,83	7,32	93,6%
3	20% H_2SO_4	+	9,40	8,8	93,3%
4	36% HCl	—	76,8	71,7	93,4%

* Als Beispiel ist der Kurvenverlauf dieses Versuches in Fig. 3 aufgezeichnet.

Infolge der Durchspülung der Apparatur mit Stickstoff während der Reduktion wurde entstandener Schwefelwasserstoff soweit entfernt, dass in schwefelsaurer wie in salzsaurer Lösung dieselben Titrationsresultate erhalten wurden, woraus hervorgeht, dass eine Störung durch reduzierte Schwefelsäure bei den gewählten Versuchsbedingungen nicht vorkommt.

3. Reinheitsprüfung

Der überraschend hohe Reduktionsgrad ohne Aenderung der Versuchsbedingungen gegenüber früheren Messungen zeigt wohl, dass das Präparat von Heyl bei weitem noch nicht aus reinem Niobpentoxyd bestand.

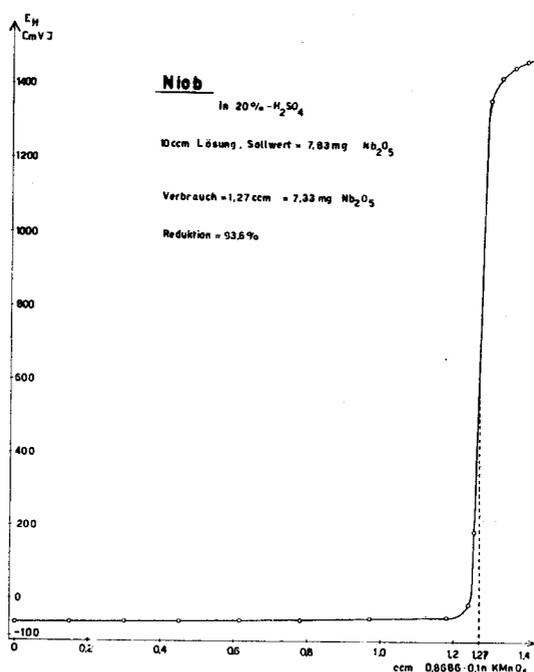


Fig. 3

Das Präparat Johnson & Matthey wurde daraufhin einer sorgfältigen Reinheitsprüfung unterzogen, um zu ermitteln, ob die fehlenden 6,5 % zur Vollständigkeit der Reduktion nicht vielleicht in einer Verunreinigung ihre Erklärung finden.

Der Gang der Reinheitsprüfung soll durch folgendes Schema beschrieben werden.

Niob und Tantal besitzen nahezu gleiche Atom- und Ionenradien:

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

Als Folge dieser Verhältnisse sind die beiden Elemente befähigt, sich in ihren Salzen gegenseitig zu vertreten und isomorphe Kristalle zu bilden. Das Prinzip der fraktionierten Kristallisation erlaubt daher keine streng quantitativen Analysen, sondern nur eine weitgehende Anreicherung.

Aus diesen Gründen kann die Fraktionierung des hochwertigen Niobpräparates keine scharfe Ausscheidung alles möglicherweise vorhandenen Tantals ergeben. Vielmehr muss in den einzelnen Fraktionen der Niobgehalt im Verhältnis zur Gesamt-Oxydmenge ermittelt werden. Bei Anwesenheit von Tantal wurde dieses in der ersten Fraktion angereichert und der Niobgehalt ist entsprechend gesunken, während die zweite Fraktion niobreicher sein müsste als das Ausgangsmaterial.

Wie aus den Resultaten ersichtlich, zeigt das Präparat durch die Fraktionierung tatsächlich eine Verschiebung des Niobgehaltes, womit ich glaube, die Anwesenheit einer Tantal-Verunreinigung nachgewiesen zu haben.

Gesamt-Einwaage zur Durchführung der Fraktionierung:

0,256 g Oxyde, darin enthalten

16,6 mg Ta_2O_5 (= 6,5 %, siehe oben).

1. Fraktion: Gesamt-Menge der Oxyde: 44 mg,
darin titriert Nb_2O_5 . 30,8 mg,
folglich darin enthalten Ta_2O_5 . 13,2 mg = 30 % Ta_2O_5
2. Fraktion: Oxydmenge (Einwaage — 1. Fraktion) = 212 mg
256 mg — 44 mg
Tantalmenge (Einwaage — 1. Fraktion) = 3,4 mg
16,6 mg — 13,2 mg

Daraus folgt ein Tantalgehalt von 1,6 % für diese Fraktion, was mit dem Resultat der Niobtitration innerhalb der Fehlergrenze überein

stimmt: Von dem Pentoxyd der 2.Fraktion wurden durch Reduktion und Titration mit Permanganat zwei Gehaltsbestimmungen ausgeführt.

1. Einwaage: 21,2 mg ($= \frac{1}{10}$ der schwefelsauren Lösung)
Verbrauch n/10 Permanganat: 3,13 cm³ = 20,8 mg Nb₂O₅.
Der Niobgehalt ergibt sich zu 98 %.
2. Einwaage: 21,2 mg ($= \frac{1}{10}$ der schwefelsauren Lösung)
Verbrauch n/10 Permanganat: 3,14 cm³ = 20,85 mg Nb₂O₅.
Der Niobgehalt ergibt sich zu: 98,3 %.

In allen Fraktionen konnte indessen Herr Bischofberger (Diss. ETH 1950) bei der funkenspektrographischen Untersuchung noch keine deutlichen Mengen von Tantal feststellen. Obwohl dieses Ergebnis die Titrationsresultate nicht bestätigt, glaube ich im Hinblick auf die grossen Schwierigkeiten der spektrographischen Untersuchung der Bestimmung durch Reduktion und Titration den Vorrang geben zu dürfen und die Unvollständigkeit der Reduktion in einer Tantal-Verunreinigung suchen zu können.

V. Zusammenfassung

In mehreren Versuchsreihen wurden die Einflüsse und Bedingungen aller möglichen Faktoren festgestellt, welche auf den Grad der Reduktion von Niob zur dreiwertigen Stufe mit Zink Einwirkung haben können.

Dabei erwies sich, dass Einhaltung der Reduktionstemperatur, Länge und Alter des Reduktors, sowie Dauer der Reduktion und Säurekonzentration der Lösung im Einzelnen mitbestimmende Faktoren sind.

Die peinliche Vermeidung jedes Luftzutrittes durch richtige Handhabung der Apparatur und sorgfältigstes Ausspülen aller Teile mit absolut sauerstofffreiem Stickstoff sind selbstverständlich Voraussetzung einer exakten Messung.

Es wurde eine Reinheitsprüfung des Ausgangsmaterials vorgenommen.

Es konnte gezeigt werden, dass bei richtiger Einhaltung der verschiedenen Versuchsbedingungen das Niob durch Reduktion mit amalgamiertem Zink quantitativ erfasst wird.

Fällung und Trennung der Erdsäuren mit o-Oxychinolin

I. Einführung

Den nachfolgend beschriebenen Versuchen lag der Gedanke zugrunde, die Möglichkeit und Vollständigkeit einer Fällung der Erdsäuren mit o-Oxychinolin zu prüfen, die Wasserstoffionenkonzentration der Niob- sowie der Tantalfällung zu messen und ein möglicherweise vorhandenes Intervall zur Trennung von Niob und Tantal durch partielle Fällung auszunützen.

II. Herstellung der Lösungen

1. Oxalsaure Lösung von Niob und Tantal

Ausgehend von einer gewogenen Menge (0,8—2 g) des geglühten Pentoxydes von Niob und Tantal wurde mit der zwei bis dreifachen Gewichtsmenge Kaliumbisulfat bis zur völligen Klarheit der Schmelze im Platintigel erhitzt, was zehn bis fünfzehn Minuten erfordert. Nach dem Abkühlen wurde die Schmelze in wenig konzentrierter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen aufgenommen, die klare Lösung mit Wasser verdünnt und zur Fällung der Oxyhydrate mit Ammoniakgas schwach alkalisch gemacht. Nach der Filtration entfernt gründliches Waschen mit Wasser anhaftende Sulfatreste. Mit 50 cm³ gesättigter Oxalsäure wird das frisch gefällte Oxyhydrat bis zur klaren Lösung auf 90 ° erwärmt, wobei das verdunstende Wasser ersetzt wird. Diese oxalsaure Lösung wird in 250 cm³-Messkolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Konzentration: 3—8 mg Pentoxyd pro cm³

Kontrolle: In einem aliquoten Teil der Lösung wird die Erdsäure mit Ammoniak im schwach alkalischen Gebiete gefällt und das Gewicht des Pentoxydes nach dem Glühen bei 1000 ° bestimmt.

2. Das Fällungsmittel

10 g reines o-Oxychinolin werden in 240 cm³ Aethanol (96 %) gelöst und mit 100 % Wasser verdünnt.

III. Arbeitsweise

Die Messung der Wasserstoffionenkonzentration erfolgte mit einer geeigneten Glaskugelelektrode und einem Normal-Calomel-Element, angeschlossen an ein hochempfindliches Röhrenpotentiometer.

Nach den Ausführungen von Pierre Süe (22) wird Niob in einer Konzentration von 40 mg Pentoxyd in einem Volumen von 150 cm³ in Gegenwart von Ammonazetat mit dem dreifachen Ueberschuss an o-Oxychinolin und Neutralisation durch Ammoniak bis zum Umschlag von Phenolphthalein bei 70 ° aus oxalsaurer Lösung gefällt.

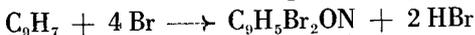
Diese Arbeitstemperatur ist für Messungen mit der Glaselektrode zu hoch. In orientierenden Versuchen wurde ermittelt, wie weit die Fällungstemperatur gesenkt werden kann. Daraus ergab sich, dass die Fällung ebenso erfolgreich bei Zimmertemperatur ausgeführt werden kann mit entsprechend geringerem Ueberschuss an Fällungsmittel, damit nicht Oxychinolin mit ausfällt.

Die langsame Verschiebung der Wasserstoffionenkonzentration wurde durch die gleichmässige und fein regulierbare Neutralisation mit einem Luft-Ammoniak-Gasgemisch erreicht, wobei der Gasstrom gleichzeitig für gute Durchmischung benutzt wurde und örtliche Konzentrationserhöhungen damit vermieden werden konnten.

Zu diesem Zwecke liess man Pressluft zur Reinigung von Staubteilchen ein Wattefilter passieren und leitete sie anschliessend durch eine Waschflasche mit konzentriertem Ammoniak, wo sie sich mit Ammoniakgas sättigte.

Der Gehalt der Niederschläge lässt sich auf drei Arten ermitteln:

1. Trocknen des mit destilliertem Wasser gewaschenen Niederschlages bei 115 ° während zwei Stunden und wägen als $(\text{Me}_2\text{O}_5 + 5,5 \text{C}_9\text{H}_7\text{ON} + 4 \text{H}_2\text{O})$ (22).
2. Bromometrische Bestimmung der organischen Base nach R. Berg (23): der ausgewaschene Niederschlag wird in Salzsäure aufgenommen und mit einer gemessenen Menge Kalium-Bromat und -Bromid in der Kälte versetzt. Das Oxychinolin bromiert sich dadurch nach der Gleichung:



Der Ueberschuss an Brom wird nach Zufügen von Kaliumjodid mit Thiosulfat zurücktitriert.

3. Verglühen des Niederschlages während 1 Stunde bei 1000° zum Pentoxyd.

IV. Besprechung der Resultate

1. Fällung des Tantals

Versuch A

30 cm³ Ta-Lösung
 15 cm³ Oxalsäure ges.
 120 cm³ Wasser
 15 cm³ Alkohol
 25 cm³ Ammonacetat (1:10)
 17 cm³ Oxychinolin

pH	Bemerkungen
1,47	klar
2,24	klar
3,13	klar
3,74	klar
4,19	Trübung
4,50	Trübung
4,67	Trübung stärker
4,80	Trübung
5,04	Trübung stärker
5,22	Trübung
5,40	Beginn der Ausfällung
5,57	dichte Fällung
1 Stunde stehen lassen	

Versuch B

30 cm³ Ta-Lösung
 25 cm³ Oxalsäure ges.
 120 cm³ Wasser
 15 cm³ Alkohol
 ———
 17 cm³ Oxychinolin

pH	Bemerkungen
1,20	klar
1,35	klar
1,46	klar
1,55	klar
2,33	klar
2,87	klar
3,35	klar
3,63	klar
4,00	klar
4,20	klar
4,50	Zugabe des Fällungs- mittels, pH steigt auf
4,80	klar
4,90	Trübung
5,15	Trübung
5,35	Ausfällung

1 Stunde stehen lassen

Resultat:

Ta₂O₅ Sollwert: 33,1 mg
 Ta₂O₅ gefunden: 33,1 mg

Ta₂O₅ Sollwert: 33,1 mg
 Ta₂O₅ gefunden: 33,0 mg

Die beiden Versuche zeigen, dass Tantal bei Zimmertemperatur von o-Oxychinolin quantitativ gefällt wird. Der Niederschlag findet sich bei pH 5,35—5,40. Er ist gut filtrierbar und zeigt gelbgrüne Farbe.

2. Fällung des Niobs

Versuch A

6 cm ³ Niob-Lösung	
25 cm ³ Oxalsäure ges.	
120 cm ³ Wasser	
15 cm ³ Alkohol	
25 cm ³ Ammonacetat	
20 cm ³ Oxychinolin	
pH	Bemerkungen
2,67	klar
3,26	klar
3,59	Trübung schwach
4,07	Trübung
4,27	Trübung stärker
4,41	Trübung
4,53	Trübung stärker
4,70	Trübung
4,86	Trübung stärker
4,93	Beginn der Ausfällung
5,05	unterbrochen

Versuch B

6 cm ³ Niob-Lösung	
25 cm ³ Oxalsäure ges.	
120 cm ³ Wasser	
15 cm ³ Alkohol	

20 cm ³ Oxychinolin	
pH	Bemerkungen
1,33	klar
2,20	klar
3,48	Trübung schwach
4,05	Trübung
4,20	Trübung stärker
4,44	Trübung
4,57	Trübung stärker
4,69	Trübung
4,90	Ausfällung beginnt
5,10	Neutralisation unterbrochen

Resultat:

Nb₂O₅ Sollwert: 41,0 mg
 Nb₂O₅ gefunden: 40,8 mg

Nb₂O₅ Sollwert: 41,0 mg
 Nb₂O₅ gefunden: 40,7 mg

Nachdem es sich gezeigt hatte, dass Tantal mit Oxychinolin quantitativ bestimmt werden kann, wurden die Versuchsverhältnisse der Niobfällung ermittelt. Es erwies sich, dass die Niobfällung bei pH 4,90 beginnt und bei pH 5,05—5,10 beendet ist. Die Fällung ist gelb und gut filterbar.

Bis zur Tantalfällung verbleibt demnach ein pH-Intervall von 0,25 bis 0,30, was für eine Trennung von Niob kaum ausreichend sein dürfte. In welchem Falle die Trennung möglich ist, soll im folgenden dennoch versucht werden.

3. Fällung von Niob und Tantal

Versuch A

30 cm ³ Ta-Lösung
6 cm ³ Nb-Lösung
35 cm ³ Oxalsäure ges.
140 cm ³ Wasser
20 cm ³ Alkohol
30 cm ³ Ammonacetat
30 cm ³ Oxychinolin

Versuch B

30 cm ³ Ta-Lösung
6 cm ³ Nb-Lösung
25 cm ³ Oxalsäure
130 cm ³ Wasser
15 cm ³ Alkohol

30 cm ³ Oxychinolin

pH	Bemerkungen	pH	Bemerkungen
1,20	klar	1,20	klar
1,87	klar	2,40	Trübung schwach
2,27	Trübung schwach	2,90	Trübung
4,89	Trübung stärker	3,35	Trübung
5,09	Trübung stark	3,66	Trübung zunehmend
5,10	Ausfällung beginnt,	4,00	Trübung
5,27	Neutralisation unterbrochen, abfiltriert	4,20	Trübung
	Ta-Fällung:	4,41	Trübung zunehmend
5,25	klar	4,60	Trübung
5,32	klar	4,75	Trübung zunehmend
5,40	leichte Trübung	5,05	Trübung stärker
5,80	starke Trübung	5,20	Ausfällung,
6,00	starke Trübung		Neutralisation unterbrochen, abfiltriert;
6,50	starke Trübung		Ta-Fällung:
		5,18	klar
		5,27	leichte Trübung
		5,40	Ausfällung unterbrochen
		5,80	

Resultat:

Nb ₂ O ₅	Sollwert: 41,0 mg	Nb ₂ O ₅	Sollwert: 41,0 mg
Nb ₂ O ₅	gefunden: 69,8 mg	Nb ₂ O ₅	gefunden: 62,0 mg
Ta ₂ O ₅	Sollwert: 33,1 mg	Ta ₂ O ₅	Sollwert: 33,1 mg
Ta ₂ O ₅	gefunden: 4,2 mg	Ta ₂ O ₅	erhalten: 12,0 mg

In Anwesenheit von Niob und Tantal erleidet die Fällung des Niobs eine auffällige Verschiebung gegen den alkalischen Bereich um 0,3 pH und weist eine sehr starke Mitfällung von Tantal auf.

Um den Einfluss der Konzentration zu ermitteln, wurde versuchsweise mit kleinen Wasserzusätzen gearbeitet (100 cm³). Die Niobfällung setzte ein bei pH 5,10; im übrigen zeigten die beiden Versuche denselben Verlauf wie die vorausgegangenen.

Resultat:

A: Nb ₂ O ₅	Sollwert: 41,0 mg	B: Nb ₂ O ₅	Sollwert: 41,0 mg
Nb ₂ O ₅	gefunden: 68,0 mg	Nb ₂ O ₅	gefunden: 62,0 mg
Ta ₂ O ₅	Sollwert: 33,1 mg	Ta ₂ O ₅	Sollwert: 33,1 mg
Ta ₂ O ₅	gefunden: 8,5 mg	Ta ₂ O ₅	gefunden: 15,0 mg

Die starke Mitfällung von Tantal wird trotz des günstigen pH der

Niobfällung keineswegs behoben bei geringerer Verdünnung der Lösungen.

In weiteren Versuchen soll der Einfluss des Verhältnisses Niob/Tantal untersucht werden, indem mit einem Ueberschuss an Tantal gearbeitet wird:

<i>Versuch A</i>		<i>Versuch B</i>	
50 cm ³	Ta-Lösung	50 cm ³	Ta-Lösung
6 cm ³	Nb-Lösung	6 cm ³	Nb-Lösung
110 cm ³	Wasser	110 cm ³	Wasser
25 cm ³	Oxalsäure ges.	25 cm ³	Oxalsäure ges.
15 cm ³	Alkohol	15 cm ³	Alkohol
25 cm ³	Oxychinolin	25 cm ³	Oxychinolin
pH	Bemerkungen	pH	Bemerkungen
1,17	klar	1,16	klar
2,00	klar	1,23	klar
2,73	Trübung schwach	1,58	klar
3,00	Trübung	2,27	Trübung schwach
3,31	Trübung	3,00	Trübung
3,59	Trübung stärker	3,31	Trübung zunehmend
3,80	Trübung	3,56	Trübung
4,11	Trübung stärker	3,68	Trübung zunehmend
4,20	Trübung	3,78	Trübung
4,25	Trübung stärker	3,93	Trübung zunehmend
4,33	Trübung	4,00	Trübung
4,61	Trübung stark	4,25	Trübung stärker
4,90	Trübung	4,56	Trübung
5,25	Fällung beginnt, abfiltriert	5,00	Trübung stark
		5,27	Fällung beginnt, abfiltriert

Resultat:

Nb ₂ O ₅	Sollwert: 41,0 mg	Nb ₂ O ₅	Sollwert: 41,0 mg
Nb ₂ O ₅	gefunden: 68,0 mg	Nb ₂ O ₅	gefunden: 67,0 mg
Ta ₂ O ₅	Sollwert: 55,0 mg	Ta ₂ O ₅	Sollwert: 55,0 mg
Ta ₂ O ₅	gefunden: 28,0 mg	Ta ₂ O ₅	gefunden: 28,8 mg

Auch das Mengenverhältnis von Niob und Tantal scheint auf den Reaktionsmechanismus ohne Einfluss zu sein.

Das Ergebnis zeigt eine Mitfällung an Tantal in so hohem Masse, dass die Niobfällung 160 % des Sollwertes wiegt, wie dies auch in früheren Versuchen der Fall war.

V. Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass Tantal aus oxalsaurer Lösung mit o-Oxychinolin quantitativ gefällt wird und einen leicht filtrierbaren, gelbgrünen Niederschlag bildet.

Die entsprechende Fällung des Niobs zeigt ebenfalls gute Filtrierbarkeit und gelbe Farbe.

Unter dem Mikroskop bei einer 800-fachen Vergrößerung beobachtet, erweisen sich die einzelnen Teilchen der Niob- wie auch der Tantal-Fällungen als kleine kugelige Formen mit unscharfen Konturen. Zum Vergleich wurde frisch gefälltes Oxydhydrat der beiden Erdsäuren auf denselben Objektträger gebracht. In der Vergrößerung konnte nun zwischen den einzelnen Objekten nicht unterschieden werden, indem das Oxydhydrat dieselben kugeligen Formen mit unscharfen Umrissen zeigte wie die Oxychinolinfällungen. Es scheinen demnach keine kristallinen Formen vorzuliegen.

Die Wasserstoffionenkonzentration der Fällungen mit o-Oxychinolin wurde ermittelt für Niob und Tantal. Es ergab sich ein pH-Wert von 5,05—5,10 für Niob und ein pH-Wert von 5,35—5,40 für Tantal.

Um eine bessere Trennung zu erreichen, müsste man die Fällung in einem höheren Aciditätsbereiche versuchen.

Eine geringfügige Verunreinigung von Tantal in der Niobfällung bleibt allerdings zu befürchten, indem bei der Tantalfällung eine schwache Trübung vorhanden ist im pH-Gebiete der quantitativen Niobfällung.

Mit einem Gemisch der Erdsäuren wurde die Fällung wiederholt, unter denselben Bedingungen, wie sie bei den Einzelbestimmungen eingehalten wurden. Die Niobfällung wurde verzögert bis pH 5,2; nach dem Abfiltrieren blieb die Lösung auf weiteren Zusatz von Ammoniak zunächst klar und die Tantalfällung setzte, abgesehen von einer vorausgehenden geringen Trübung, erst bei pH 5,4 ein. Nachdem im Verlaufe des Versuches deutlich zwei sich in gewissem Abstände folgende Fällungen festgestellt worden waren, womit eine geglückte Trennung sich erhoffen liess, überraschte das Ergebnis mit 160 % des Sollwertes für Nb_2O_5 und 20 bis 50 % des Sollwertes für Tantal.

In weiteren Messungen wurde untersucht, ob die Konzentration der Lösungen Einwirkung habe auf die Reaktion und ob verschiedene Verhältnisse Niob zu Tantal verschiedene Resultate liefern.

In allen Fällen liess sich die grosse Mitfällung von Tantal bei der Niob-

fällung nicht mindern. Die Erklärung dieser Erscheinung ist wohl in der grossen Aehnlichkeit der Atomradien zu suchen.

Von einer Trennung der Elemente Niob und Tantal durch partielle Fällung der Oxychinolate musste daher abgesehen werden. Auch lässt sich auf diesem Wege eine weitgehende Anreicherung nicht erwirken.

Anwendung der Aether-Extraktions-Methode nach J. W. Rothe zur Abtrennung des Eisens und Titans von den Erdsäuren

I. Theoretischer Teil

In der Gewinnung der reinen Erdsäuren aus ihren Mineralien gestaltet sich die Abtrennung des Eisens äusserst umständlich, indem die Hauptmenge durch Hydrolyse wohl sehr einfach abzuscheiden ist, während jedoch geringe Mengen den Erdsäuren hartnäckig anhaften. Dieser Umstand erfordert einen zeitraubenden, langwierigen Arbeitsgang über mehrere Stufen, wie ihn z.B. F. Windmaisser (21) für die Darstellung reiner Niobsäure beschreibt: Die Bisulfatschmelze von Columbit bildet nach längerem Behandeln mit viel Wasser einen Niederschlag von hydratisierter Niob- und Tantalsäure, der auch Kieselsäure und einen Teil des Titans enthält. Das Eisen bleibt zum grössten Teil in Lösung, besonders wenn dafür gesorgt wird, dass es als Ferro-Ion vorliegt, was sich durch Einleiten von SO_2 -Gas leicht erreichen lässt. Um die Erdsäuren frei von Eisen zu erhalten, wird das Aufschlussverfahren ein zweites Mal wiederholt. Die weitere Entfernung der sulfosalzbildenden Elemente gelingt zum grössten Teil durch Behandeln des aufgeschlammten Erdsäuregemisches mit überschüssigem Ammonsulfid. Nach einwöchigem Stehen wird die durch FeS grün bis schwarz gefärbte ungelöste Niob- und Tantalsäure filtriert und gewaschen. Das Eisen wird durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure entfernt, wobei die Abtrennung wiederum nur teilweise gelingt. Zur Entfernung letzter Eisenreste werden die geglühten Erdsäuren mit der 2—3-fachen Gewichtsmenge Kaliumkarbonat aufgeschlossen, der Schmelzkuchen in Wasser gelöst und die Lösung mit etwas Kaliumsulfid versetzt. Nach eintägigem Stehen können die letzten Spuren Eisen als Sulfid abfiltriert werden.

Diese ausführliche Beschreibung erläutert die grossen Schwierigkeiten, indem erst nach viermaliger Abtrennung über drei verschiedene Methoden eine völlige Abscheidung erreicht wird. Der Arbeitsgang dürfte sich über mindestens zwei Wochen erstrecken.

Zur Erleichterung und Verkürzung der Abtrennung des Eisens von den Erdsäuren könnte die Aethermethode nach J. W. R o t h e (25) beitragen. Das Verfahren beruht auf der Tatsache, dass flüchtige Salze oft in Lösungsmitteln einer mittleren Dielektrizitätskonstanten leichter löslich sind als in Wasser mit seiner hohen D. K. von 82. So kann Ferrichlorid einer wässrigen Lösung durch Schütteln mit Aether (D. K. = 4,4) entzogen werden (29).

Zum Gelingen der Trennung ist erforderlich, dass das Eisen als Chlorid vorhanden ist und dass die rückständige ätherhaltige Salzsäure annähernd einen Gehalt von 21—22 % (5,83—6,1 n) Chlorwasserstoff besitzt. Ferner dürfen suspendierte Stoffe und Filterfasern nicht zugegen sein, weil sie die scharfe Trennung der ätherischen von der salzsauren Lösung erschweren.

Dieses Aetherverfahren dient zur Abtrennung des Eisens von Aluminium, Mangan, Cobalt, Nickel, Chrom, Kupfer, Vanadium und Titan. Eine Anwendung zur Reinigung der Erdsäuren, welche auch stets von Titan begleitet sind, ist bisher unterblieben und soll im Folgenden untersucht werden.

Die Entfernung des Eisenchlorids dürfte durch Anwendung der Extraktion im Apparat nach Kutscher-Steudel bedeutend intensiver erfolgen, weshalb für alle Versuche dessen Anwendung benutzt wurde.

Zur Gewinnung reiner Erdsäuren muss auch das stets begleitende Titan in mühsamer Arbeit abgetrennt werden. Eine scharfe Trennung ist nicht bekannt, vielmehr wird im besten Falle eine grosse Anreicherung erreicht, sei dies durch partielle Hydrolyse aus alkalischer Lösung mit Salicylsäure (24), durch Hydrolyse der konzentrierten, stark schwefelsauren Lösung mit Wasserzusatz (27), durch Hydrolyse aus weinsaurem Lösung mit Kupferon (26). In allen Fällen werden die amorphen Oxydhydrate der Erdsäuren ausgeschieden, welche aus der Lösung Verunreinigungen (Titan) mitreissen. Das Titan ist daher nur durch wiederholtes Ausfällen und Wiederlösen entfernbar.

Um diese Trennung nach Möglichkeit zu vereinfachen, wurde in der vorliegenden Arbeit untersucht, ob die Extraktionsmethode mit Aether-Salzsäure sich nicht zur Abscheidung des Titans von Niob anwenden lasse, unter Ausnützung der verschiedenen Beständigkeit der Chloride in wässriger Salzsäure einerseits und ihrer Löslichkeit in Aethersalzsäure anderseits.

II. Praktischer Teil

1. Abtrennung des Eisens

Die frisch gefällten, noch feuchten Oxydhydrate von Tantal, Niob und Titan aus der Kaliumbisulfatschmelze von Columbit zeigten beim Versetzen mit Kaliumrhodanidlösung eine starke Rotfärbung durch Eisen.

Ein Teil der Oxydhydrate wurde getrocknet und geglüht und das Gewicht bestimmt. Dann wurden die geglühten Oxyde in Bisulfat geschmolzen und in Schwefelsäure aufgenommen, diese Lösung mit Cadmium reduziert und mit Kaliumpermanganatlösung bei elektrometrischer Verfolgung des Potentials titriert. Der Gehalt an Titan und Eisen wurde auf diese Weise quantitativ ermittelt; die Differenz zum Gewicht der gesamten Oxyde ergab den Gehalt an Erdsäuren.

Gehalt der Oxyde:

	Nb + Ta	86,6 %		Nb + Ta	86,8 %
I.	Ti	9,6 %	II.	Ti	9,4 %
	Fe	3,8 %		Fe	3,8 %

Von den feuchten, stark wasserhaltigen Oxydhydraten (75 % Wasser) wurde eine Probe von 12 g in 80 cm³ 15 %-iger Salzsäure aufgenommen und in einen Extraktionsapparat nach Kutscher-Steudel mit 150 cm³ Volumen eingefüllt. Aus der angeschlossenen Vorlage destilliert Aether in das Extraktionsgefäß, tritt unten in die salzsaure Lösung ein und durchmischt im Aufsteigen die Oxydhydrate regelmässig.

Die von Rothe (25) gestellten Bedingungen waren insofern nicht erfüllt, als die salzsaure Lösung feste Teile enthielt. Da jedoch eine Aetherschicht von mindestens 5 cm Höhe über der wässrigen Phase lagerte, welche der eben aus der salzsauren Schicht aufgestiegene Aether durchströmen musste, wurde eine scharfe Trennung der beiden Schichten dennoch erreicht.

Nach 5 Stunden wurde die Extraktion unterbrochen: Die Aetherlösung der Vorlage zeigte stark gelbe Farbe, während die Lösung im Extraktionsapparat farblos war.

Nach Versetzen des Extraktes mit 10 %-iger Salzsäure wurde der Aether abgedampft, die Lösung durch einen Cadmiumreduktor reduziert und potentiometrisch titriert, unter Verwendung von Kaliumbichromatlösung.

Das Potential war zu Beginn der Messung auf $E_H = + 70 \text{ mV}$ und stieg nach Zugabe eines Tropfens der $1/10 \text{ n}$ -Masslösung auf $E_H = 430 \text{ mV}$, worauf es nach langsamem Ansteigen den Sprung bis $E_H = 865 \text{ mV}$.

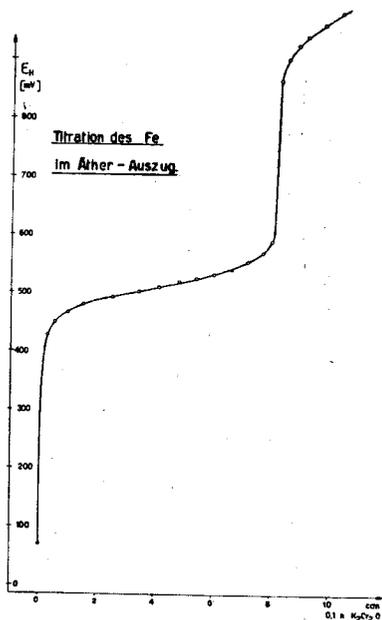


Fig. 4

zeigte. Der Verlauf der Kurve zeigt, dass eine reine Eisenverbindung vorliegt mit einer Spur Titan (Fig. 4). Die im Extraktionsapparat zurückgebliebenen Oxydhydrate wurden abfiltriert und zur Prüfung auf Fe mit KCNS-Lösung versetzt. Nach geraumer Weile wurde eine schwache rötliche Färbung festgestellt. Diese Beobachtung stimmt überein mit dem Resultat der Eisenbestimmung im Extrakt, wonach nur 111 mg Fe der insgesamt 114 mg erhalten wurden.

Die Oxydhydrate wurden nun erneut mit 80 cm^3 conc. Salzsäure in den Kutscher-Stuedel-Apparat gebracht und in derselben Weise extrahiert.

Nach vierstündiger Extraktion zeigte die ätherische Lösung der Vorlage eine geringe Gelbfärbung.

Die Oxydhydrate der wässrigen Phase wurden abfiltriert und in analoger Weise wie die Bestimmung ihres ursprünglichen Gehaltes erfolgt war, untersucht. Die potentiometrische Titration ihrer reduzierten Lösung ergab in ihrem Kurvenverlauf ein langsames Ansteigen des Poten-

tials bis $E_H = 260$ mV, dann einen Sprung, wobei das Potential von einem Tropfen der $\frac{1}{10}$ n-Masslösung zum andern um 580 mV anstieg zum Potential des Bichromates. Daraus ist zu entnehmen, dass nicht die geringste Spur Eisen mehr vorhanden ist, was sich aus der Prüfung mit Kaliumrhodanid ergab (Fig. 5).

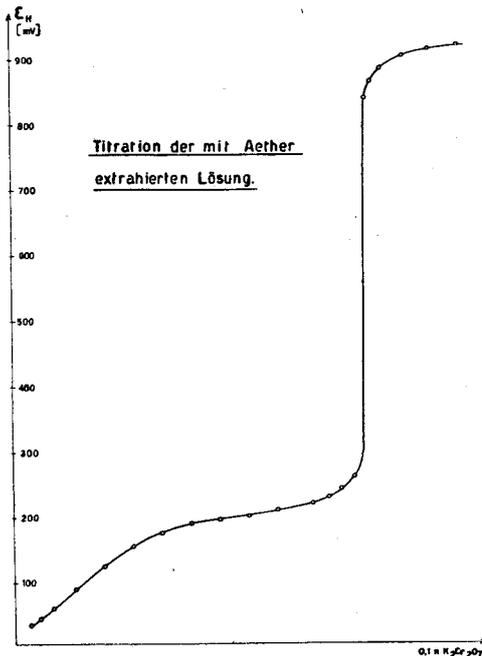


Fig. 5

Im Extrakt wurde die aus der ersten Extraktion noch fehlende Menge Eisen gemessen.

Eine zweimalige Wiederholung dieser Versuche bestätigte diese Resultate.

2. Versuche zur Trennung Nb/Ti

A. Extraktion des Titans aus salzsaurer Lösung

Herstellen der Titanlösung und Gehaltsbestimmung:

Reines Titantetrachlorid aus einer Ampulle wurde in konzentrierter Salzsäure aufgenommen. Mit verdünnter Salzsäure wurde für die einzelnen Bestimmungen auf das gewünschte Volumen und die erforderliche Acidität verdünnt.

Die Gehaltsbestimmung erfolgte durchwegs durch Neutralisation der Lösung mit Ammoniak und Wägen des getrockneten, geglähten Niederschlages.

Um den Säuregrad konstant zu halten, wurde der Aether vor der Verwendung mit Salzsäure derselben Konzentration wie sie im Versuche selbst zur Anwendung gelangte, durchschüttelt bis zur Einstellung des Gleichgewichtes.

Orientierende Versuche im Scheidetrichter:

Zur allgemeinen Orientierung über den Aciditätsbereich, in welchem Titan aus der wässrigen Phase in die ätherische tritt, wurde folgende Versuchsreihe ausgeführt:

TABELLE 3

Wässrige Schicht		Ätherische Schicht	
% HCl	% Ti	% HCl	% Ti
15,3	99,9	0,09	0,00
18,6	99,6	0,25	0,3
19,0	99,3	0,58	0,7
19,2	98,9	0,90	1,0
19,6	97,5	1,00	2,4
20,0	96,0	1,10	3,8
20,4	94,6	1,50	5,6
20,6	80,7	4,64	19,2

Die Resultate zeigen eine beginnende Aufnahme von Titan in Aether aus wässriger Lösung von 18,6 % HCl. Mit steigender Acidität nimmt der Titangehalt der ätherischen Lösung regelmässig zu. Für den letzten Versuch wurde der Aether nach dem Durchschütteln mit konzentrierter Salzsäure zusätzlich mit gasförmigem Chlorwasserstoff versetzt, wodurch der relativ hohe HCl-Gehalt bedingt ist. Diese hohe Acidität vermochte aus der wässrigen Phase einen bedeutend grösseren Anteil Titan herauszulösen, als es im vorhergehenden Versuche der Fall war.

Extraktion des Titans im Kutscher-Steudel-Apparat:

Bei Verwendung von 200 mg Ti in 80 cm³ Salzsäure wurde die oben erwähnte Versuchsreihe mit denselben Aciditäten wiederholt in einem Extraktionsapparat von 150 cm³ Inhalt. Ausserdem wurde ein Versuch mit 16,2 % HCl der wässrigen Lösung ausgeführt.

Nach 15 Stunden Betriebsdauer wurden die Extraktionen unterbrochen. Die Vorlage hatte tief orange-gelbe Färbung angenommen, während die Lösung im Extraktor farblos war.

In den Versuchen von 18 und mehr Prozent Salzsäure der Ausgangs-

lösung zeigten sich in der Vorlage zwei Phasen: Demnach ist die Wasserlöslichkeit in Aether bei diesen Aciditäten schon so gross, dass ein gewisser Wassertransport stattfindet. Diese Tatsache verhindert die scharfe Trennung mehrerer Stoffe aus der wässrigen Lösung.

Die ausgeführten Versuche ergaben eine vollständige Extraktion des Titans bei Aciditäten über 18 % HCl, eine unvollständige Extraktion zwischen 15 und 18 % HCl und keine Extraktion unter 15 % HCl.

B. Extraktion des Niobs aus salzsaurer Lösung

Herstellung und Gehaltsbestimmung der Lösung:

Zur Durchführung dieser Versuche stand ein Niobpräparat zur Verfügung, welches mit Kaliumbisulfat bis zu völliger Klarheit der gelblichen Schmelze geglüht wurde. Der harte Schmelzkuchen wurde gepulvert, mit 5 cm³ konzentrierter Salzsäure aufgenommen und bei 90° ein Chlorwasserstoff-Strom eingeleitet, bis alles Niob gelöst war. Mit verdünnter Salzsäure wurde die Lösung auf den gewünschten Säuregrad gebracht.

Die Gehaltsbestimmung erfolgte durch Fällung mit Ammoniak und Verglühen zum Pentoxyl.

Vor der Verwendung zur Extraktion wurde der nötige Aether mit Salzsäure zur Sättigung durchgeschüttelt, damit die Acidität während des Versuches konstant bleibt.

Die Durchführung der Extraktion erfolgte im Kutscher-Steudel-Apparat mit einer Niobkonzentration von 1 mg Nb/cm³ Salzsäure. Das Verhältnis der wässrigen zur ätherischen Schicht im Extraktor wurde im Verhältnis 1:1 gehalten, so dass zur klaren Abtrennung von mitgeführtem Wasser der eben aus der wässrigen Schicht zugeflossene Aether eine 5 cm hohe Aetherschicht zu durchströmen hatte.

TABELLE 4

Versuch Nr.	Extraktionsraum		% Nb	Vorlage % Nb	Verluste % Nb
	Acidität (% HCl) der:				
	Wässrigen Phase	Aetherischen Phase			
1	21,3	2,26	6,22	93,0	0,78
2	20,2	1,98	10,53	89,5	0,97
3	19,4	1,76	13,77	85,4	0,83
4	18,0	1,26	16,1	82,5	1,4
5	17,8	0,83	20,15	79,0	0,85
6	17,6	0,61	21,7	77,6	1,1
7	17,3	0,54	32,9	67,6	1,5

In den Versuchen 1—5 trat in der Vorlage eine Trennung in zwei Schichten auf, eine ätherische und eine wässrige, wie dies auch bei den Extraktionen des Titans in diesem Aciditätsbereiche festgestellt worden war. In den Versuchen 6 und 7 dagegen blieb die Bildung einer wässrigen Phase in der Vorlage aus.

Mit zunehmendem Gehalt der Lösungen an Chlorwasserstoff steigt die Menge des in der Vorlage angesammelten Niobs an, wie aus den Ergebnissen der Tabelle 4 ersichtlich ist. In keinem Falle wird völlige Extraktion erreicht, doch gehen auch bei den tiefsten Aciditätswerten (Versuche 6 und 7) beträchtliche Mengen Niob in die Vorlage.

In jedem der in Tabelle 4 aufgeführten Versuche trat im Extraktionsraum eine Fällung ein. Die Ursache liegt wohl darin, dass der frisch destillierte reine Aether sich mit HCl sättigt beim Durchströmen der salzsäuren wässrigen Schicht und dadurch einen Abfall der Acidität in seiner nahen Umgebung verursacht, wodurch das äusserst empfindliche Niob Hydrolyse erleidet und aus der Lösung ausscheidet.

Die Acidität der Versuche von 17,3—21,3 % wurde im Bereich der möglichen Titanextraktion gehalten, um die Ergebnisse in Hinsicht auf Eignung der Methode zur Trennung der beiden Elemente zu beurteilen.

III. Besprechung der Resultate

1. Abtrennung des Eisens

Die Extraktion von Eisen aus einem Gemisch von Erdsäuren, Titan und Eisen gelingt nicht in einem Arbeitsgange vollständig; ein kleiner Teil wird in den Erdsäuren zurückgehalten. Es muss daher eine zweite Extraktion vorgenommen werden, wodurch nun alles Eisen in die Vorlage gelangt.

In den Erdsäuren kann nach zweimaliger Extraktion weder durch Farbreaktion mit Rhodanid noch durch potentiometrische Titration der schwefelsäuren Lösung nach Reduktion mit Cadmium Eisen festgestellt werden.

Die potentiometrische Titration des Extraktes zeigt nur Anwesenheit von Eisen.

Die Anwendung der Eisenextraktion mit Aethersalzsäure nach Rothe bildet somit ein Mittel zur exakten Trennung des Eisens von Titan und den Erdsäuren. Wenngleich die Trennung in zwei Arbeitsgängen erfolgt, bedeutet sie doch neben den äusserst langwierigen Methoden der

bisherigen Abtrennungswege, wie sie im theoretischen Teil besprochen wurden, eine grosse Vereinfachung und Verkürzung der Arbeitsdauer.

2. Abtrennung des Titans

Aus den Resultaten aus salzsaurer Lösung geht hervor, dass im Aciditätsbereiche über 18 % HCl der wässerigen Lösung das Titan durch Extraktion im Kutscher-Stuedel-Apparat vollständig in die Vorlage wandert. Im Bereiche von 15—18 % HCl ist die Extraktion unvollständig und bei Aciditäten unterhalb 15 % HCl unterbleibt eine Extraktion des Titans.

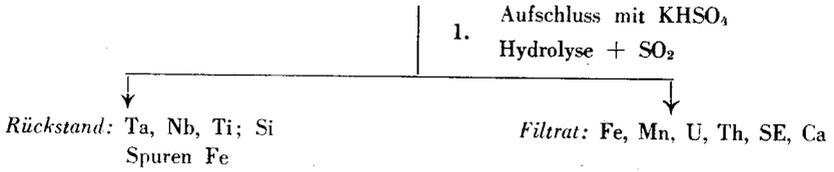
Es wurde das Verhalten von Niob im selben Aciditätsbereiche untersucht und festgestellt, dass eine beträchtliche Extraktion von Niob (über 50 %) schon bei Aciditäten von 17 % HCl stattfindet, in einem Bereiche also, wo die Titanextraktion unvollständig ist. Bei Chlorwasserstoffgehalt über 18 % und mehr steigt die Menge des extrahierten Niobs an, erreicht jedoch keine Vollständigkeit, da eine gewisse Hydrolyse im Extraktionsraum nicht zu vermeiden ist infolge Aciditätsabfall durch den eintretenden, frisch destillierten Aether.

Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, dass eine Trennung von Niob und Titan durch Extraktion mit Aether-Salzsäure nicht möglich ist, da bei den für die Titanextraktion erforderlichen Bedingungen ein Teil des Niobs ebenfalls extrahiert wird.

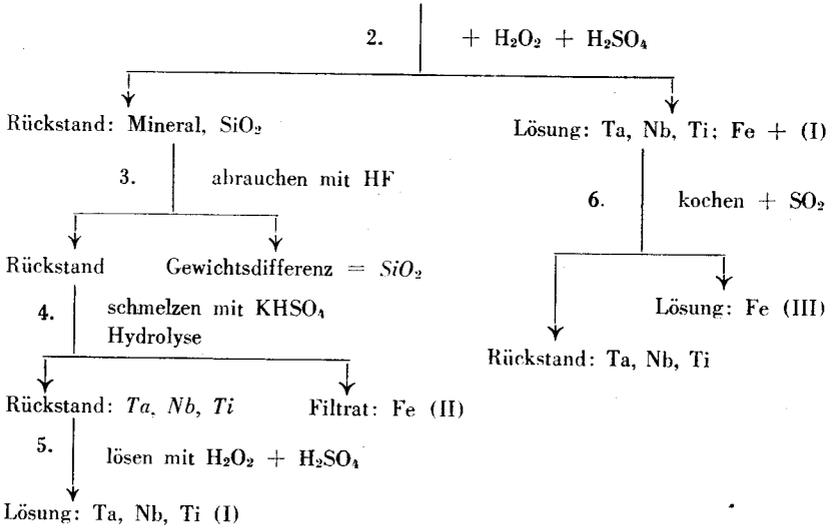
COLUMBIT-ANALYSE

Von einem Columbit aus Ambatofotsikely auf Madagaskar wurde eine Gehaltsbestimmung ausgeführt. Nachdem die qualitative Analyse nach dem üblichen Analysengang (42) die Anwesenheit von Seltenen Erden, Eisen, Mangan, Uran Thorium, Calcium, Niob und Titan sowie Tantal ergeben hatte und die Abwesenheit von Zinn, Wolfram, Magnesium, Aluminium festgestellt war, folgte der Gang der quantitativen Analyse im Wesentlichen den Angaben von R. Meyer und O. Hauser (16). Das folgende Schema soll Art und Reihenfolge der Trennungen darstellen. Darin bezeichnen die arabischen Ziffern die Reihenfolge der Trennungen; die römischen Ziffern beziehen sich auf Niederschläge oder Lösungen, welche von den darin enthaltenen Elementen nur einen Teil der Gesamtmenge des Minerals enthalten und später zur Hauptmenge gegeben werden.

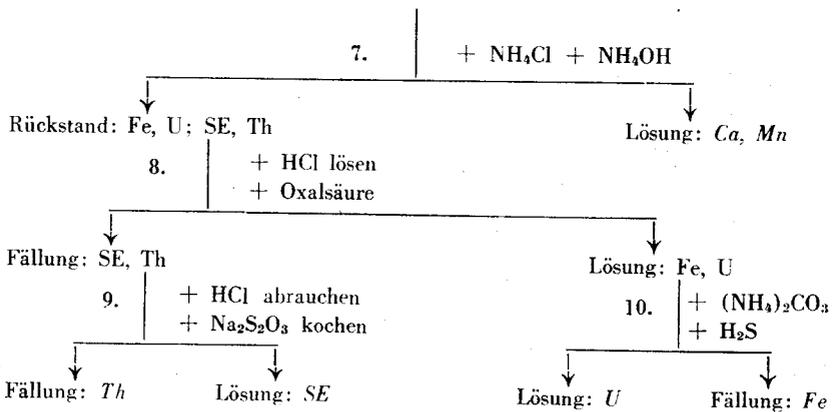
Columbit



A. Trennungen des Rückstandes



B. Trennungen des Filtrates + (II) + (III)



Der Aufschluss von 8,70 g des fein gepulverten und gesiebten Minerals erfolgte mit der 8-fachen Gewichtsmenge Kaliumbisulfat (70 g) im Porzellantiegel. Das Gemisch färbte sich beim Erhitzen grüngrau und schäumte stark, weshalb die Flamme sehr klein gehalten werden musste, bis das Schäumen und Aufsteigen nachliess. Die Schmelze nahm allmählich gelbliche Färbung an, getrübt von ungelösten Teilen. Die Flamme konnte nun vergrößert werden, doch bei zu schneller Erhitzung konnte auch diese dünnflüssige Schmelze plötzlich aufschäumen. Es wurde beobachtet, dass nach 1stündigem Schmelzen die wenigen noch verbleibenden ungelösten Partikel im nunmehr orange-gefärbten Schmelzfluss auch durch beliebig forgesetztes Schmelzen nicht gelöst werden konnten, wie auch nicht durch weiteren Zusatz von Bisulfat. Nach dem Erkalten konnte die Schmelze durch leichtes Klopfen aus dem Tiegel herausgelöst werden. Da das nachfolgende Lösen in Wasser ohne Zerkleinerung der Schmelze sehr zeitraubend wäre, wurde der Schmelzkuchen zerschlagen und zerrieben. Die gepulverte Schmelze wurde mit 1 l Wasser zum Kochen gebracht und nach 4 Stunden Rühren über Nacht absitzen gelassen. Nach dem Abnutschen wurde erneut mit 800 cm³ Wasser unter Beigabe von 20 g NaHSO₃ während 6 Stunden gerührt und gekocht unter Ersatz des verdunstenden Wassers. Nach dem Absitzen liess sich der Niederschlag sehr gut filtrieren. Es wurde viermal mit 50 cm³ Wasser + 1 cm³ H₂SO₄ gewaschen. Die Lösung der Filtrate und Waschwasser wurde zur späteren Untersuchung aufbewahrt.

Die feuchten, gewaschenen Hydrate von rein weissem Aussehen wurden mit 200 cm³ Lösung gleicher Teile 3 %-H₂O₂ und 10 %-H₂SO₄ in einer Porzellanschale übergossen und unter zeitweiligem Umrühren 6 Stunden stehen gelassen. Dadurch gingen die Erdsäuren in Lösung und auf dem Filter blieb wenig Ungelöstes zurück: 290,8 mg = 3,34 %. Eine Wiederholung des Aufschlusses und der nachfolgenden Hydrolyse verminderte den unlöslichen Rückstand auf 2,57 %. Er wurde in einem Platintiegel eingewogen, dreimal mit 5 cm³ reiner Flußsäure und 1,5 cm³ H₂SO₄ conc. abgeraucht und nach dem Vertreiben aller Schwefelsäure erneut gewogen. Die Gewichtsverminderung betrug 58,3 mg = 0,67 % SiO₂. Der verbleibende Rückstand löste sich nun vollständig in der KHSO₄-Schmelze. Durch Hydrolyse wurden daraus die Erdsäuren gefällt und filtriert. Das Filtrat (II) wurde zur übrigen, eisenhaltigen Lösung gegeben. Der Rückstand löste sich in H₂O₂ + H₂SO₄ klar auf.

Es scheint, dass ein kleiner Teil des Minerals als Silikat vorliegt und

dem Aufschluss durch Bisulfat entgeht, solange das SiO_2 nicht entfernt ist. Die KHSO_4 -Schmelze nach dem Abrauchen der Kieselsäure brachte die letzten Reste des Minerals in Lösung.

Die vereinigten Lösungen der Erdsäuren in $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ wurden nochmals einer Hydrolyse unterworfen unter einleiten von SO_2 , um restliches Eisen abzutrennen. Nach dem Auswaschen wurde der Niederschlag bei 1000° im Tiegelofen zu den Oxyden verglüht: $5,1382 \text{ g} = 59,06 \% \text{ Ta}_2\text{O}_5, \text{ Nb}_2\text{O}_5, \text{ TiO}_2$.

Die vereinigten Filtrate des Aufschlusses wurden auf 1 l eingeeengt, zum Sieden erhitzt, viel Ammonchlorid beigelegt und mit 10 %-Ammoniak tropfenweise versetzt bis $\text{pH} = 8$. Nach 20-minütigem Digerieren wurde heiss filtriert und mit heissem, NH_4Cl - und NH_4OH -haltigem Wasser gewaschen.

Im Filtrat verblieben Ca und Mn. Beim Verglühen des gefällten Mangansulfids und Calciumoxalats ergab sich eine Oxydmenge von $0,244 \text{ g} = 2,80 \% \text{ CaO}, \text{ MnO}_2$.

Die Hydroxydfällung, welche noch Fe, U, SE, Th enthält, wurde zur Abtrennung der Seltenen Erden und des Thoriums in 10 cm^3 reiner Salzsäure ($d = 1,18$) gelöst und mit 150 cm^3 Wasser verdünnt. Mit einer konzentrierten Lösung von Oxalsäure wurde in der Wärme gefällt und über Nacht stehen gelassen. Der feine weisse Niederschlag wurde nach dem Waschen verglüht zu den hellbraunen Oxyden der Seltenen Erden + ThO_2 : $760,4 \text{ mg} = 8,74 \%$.

Die Abtrennung des Thoriums erfolgte nach der Thiosulfat-Methode (43). Die verglühten Oxyde wurden in einem Porzellantiegel auf dem Sandbad aufgenommen und zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 20 g Thiosulfat wurde bei aufgelegtem Uhrglas noch 20 Minuten erwärmt. Das Thorium wurde hierdurch in Form von basischem Thiosulfat ausgefällt, während die Seltenen Erden in Lösung blieben. Eine geringe Trübung des Filtrates nach der Filtration wurde von ausgeschiedenem Schwefel verursacht. Um eine gut wägbare Form zu erhalten, wurde das Thorium vom basischen Thiosulfat wieder in das Oxalat übergeführt: Nach sorgfältigem Auswaschen der Fällung mit heissem Wasser wurde in 20 cm^3 conc. HCl in der Wärme gelöst, mit 20 g fester Oxalsäure versetzt und mit heissem Wasser auf 500 cm^3 verdünnt. Nach dem Absitzen über Nacht wurde das Thoriumoxalat abfiltriert, mit 2 %-Oxalsäure-Lösung gewaschen, verascht, geglüht und als ThO_2 gewogen: $124,41 \text{ mg ThO}_2 = 1,43 \%$.

Das Eisen- und Uran-haltige Filtrat aus der Abtrennung der SE und des Th wurde zur Trockene eingedampft und dreimal mit conc. HNO_3 abgeraucht zur Zerstörung der Oxalsäure, dann dreimal mit conc. HCl abgeraucht zur Bildung der Chloride.

Mit einem grossen Ueberschuss von Ammoncarbonat wurde das Eisen gefällt, während das Uran als Komplex gelöst bleibt. Doch zeigt die orange Färbung im Filtrat noch Spuren von Eisen, welche erst durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammonkarbonathaltige Lösung abgetrennt werden konnten.

Im Filtrat, welches sämtliches Uran enthält, wurde der Schwefel durch Abrauchen mit HNO_3 zerstört. Nach der Ueberführung in Sulfat wurde das Uran mit reinem elektrolytisch gefälltem Cadmium reduziert und mit Permanganat titriert. Verbrauch: $56,1 \text{ cm}^3 = 786,5 \text{ mg} = 9,04 \% \text{ U}_3\text{O}_8$. Die gravimetrische Bestimmung durch Fällung als Ammoniumuranat und Verglühen zum Oxyd ergab $783 \text{ mg U}_3\text{O}_8 = 9,00 \%$.

Die Eisenfällungen wurden mit Schwefelsäure gelöst und das Eisen nach Reduktion mit Cadmium mit n/10 Permanganat titriert.

Resultat: $918 \text{ mg Fe}_2\text{O}_3 = 10,55 \% \text{ Fe}_2\text{O}_3$.

Die gravimetrische Bestimmung ergab $918,8 \text{ mg} = 10,56 \% \text{ Fe}_2\text{O}_3$.

Zur Einzelbestimmung der Erdsäuren wurden die geglühten Oxyde von Nb_2O_5 , Ta_2O_5 und TiO_2 mit Bisulfat aufgeschlossen und mit Ammoniak als Oxydhydrate gefällt. Nach Auflösung in $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ wurde durch dreimal wiederholte Fällung durch Hydrolyse mit viel Wasser und Abstumpfen mit Ammoniak bis pH ca. 4 und erneutem Auflösen in der Peroxyd-haltigen Säure das Titan weitgehend abgetrennt. Die Gehaltsbestimmung in den vereinigten Lösungen ergab sich durch Reduktion mit Cadmium und Oxydation mit n/10 Permanganat: $0,379 \text{ g TiO}_2 = 4,36 \%$.

Der Gehalt an Niob und Tantal wurde aus dem Rückstand ermittelt durch Bestimmung des Verhältnisses $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$. Mit einer Probe der Oxydhydrate wurde die Tannentrennung, mit einer weiteren Probe die Fraktionierung der Kaliumdoppelfluoride durchgeführt:

Die Tannentrennung ergab: $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5 = 10,15/1$.

Die Fluoridtrennung ergab: $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5 = 8,9/1$.

Der Mittelwert von 9,52/1 ergibt eine Aufteilung der insgesamt 4,759 g Pentoxyde zu $4,305 \text{ g Nb}_2\text{O}_5 = 49,4 \%$ und $0,454 \text{ g Ta}_2\text{O}_5 = 5,22 \%$.

Beim Glühen des gepulverten Minerals im Tiegelofen bei 1000° vermindert sich das Gewicht des Columbites um $9,16 \%$.

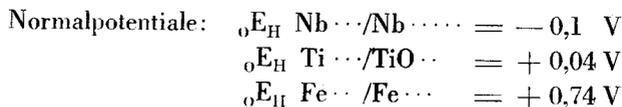
Eine Kontrolle des Uran- und Thorium-Gehaltes ergab sich aus der Messung der Radioaktivität, welche von Herrn W. Kolb ausgeführt wurde. Er fand das Verhältnis $U_3O_8/ThO_2 = 5,94/1$, während die gravimetrische Bestimmung $9,00\% U_3O_8/1,43\% ThO_2 = 6,30/1$ ergeben hatte. Ich möchte der Radioaktivität den Vorzug geben.

Zusammenstellung der Resultate:

Glühverlust	9,16 %
SiO ₂	0,67 %
CaO + MnO ₂	2,8 %
Nb ₂ O ₅	49,4 %
Ta ₂ O ₅	5,22 %
TiO ₂	4,36 %
SE-Oxyde	7,41 %
ThO ₂	1,43 %
U ₃ O ₈	9,00 %
Fe ₂ O ₃	10,55 %
Columbit	<u>100,00 %</u>

Bemerkung über die Elektrotitrationen

Zur elektrometrischen Bestimmung von Gemischen aus Niob^V, Titan^{IV}, Eisen^{III} in Fortsetzung zu Untersuchungen aus dem hiesigen Laboratorium* habe ich mich mit der Frage der Folgetitration von Niob-Titan-Eisen beschäftigt, nach vorausgegangener Reduktion der Salzlösungen in einem Cadmium- resp. Zink-Filter. Es handelte sich darum, die Bedingungen zu finden, unter denen vor allem eine vollständige Reduktion des Niobs erreicht wird. Zur Orientierung über die Titrationsmöglichkeit seien hier die diesbezüglichen Normalpotentiale der Literatur (44) aufgeführt:



* Vgl. Diss. Nieriker (12), Diss. Guyer (4).

Die Messungen erfolgten gegen die n-Kalomel-Elektrode und sind im Text bezogen auf die n-Wasserstoff-Elektrode angeführt.

I. Gemische von Titan^{IV}- und Eisen^{III}-Salz

Sowohl in der Lösung der Chloride als auch der Sulfate wird im Cadmium-Filter eine vollständige Reduktion zu Titan^{III}- und Eisen^{II}-Salz erzielt. Die Titration mit Permanganat, Bichromat und Bromat liefert am Ende der Oxydation zwei gut ausgeprägte Potential-Sprünge, wobei die Mitte des Titansprunges etwa bei $E_H = +680$ mV gefunden wurde. Durch Steigerung der Acidität von etwa 3 auf 8 n HCl tritt keine grössere Verschiebung in der Lage dieses Potentialsprunges auf.

Die Mitte des Potentialsprunges der Eisentitration erscheint bei etwa $+860$ mV in den stark sauren Lösungen von 3—5 n HCl, so dass noch sehr kleine Mengen von Titan neben grossen Mengen von Eisen und umgekehrt genau titriert werden können.

II. Gemische von Niob^V- und Titan^{IV}-Salzen

Von besonderem Interesse war die Titration dieser Gemische in stark salzsaurer Lösung. Zahlreiche Versuche hatten gezeigt, dass die Reduktion des Niob^V-Chlorides im Cadmium-Filter nicht ganz vollständig verläuft. Ob eine Verbesserung der Reduktion durch Erwärmen der Lösung hier schon erzielt werden kann, wurde nicht geprüft und dafür sofort zu dem stärker reduzierenden amalgamierten Zink-Filter übergegangen. Nachdem es sich gezeigt hatte, dass schwach amalgamiertes reines Zinkgriess selbst in Berührung mit 4 nHCl auch in der Wärme keine starke Wasserstoff-Entwicklung zeigt.

Zahlreiche orientierende Versuche hatten ergeben, dass eine Erwärmung des Filters auf 80—90° für die Reduktion des Niobs günstig ist. Während die Reduktion in der Kälte im Mittel nur etwa bis 70—90% erfolgte, konnte mit der heissen Lösung eine quantitative Reduktion erzielt werden.

Es zeigte sich nun, dass die Folgetitration von Niob und Titan in empfindlicher Weise von der Konzentration der angewandten Salzsäure abhängt:

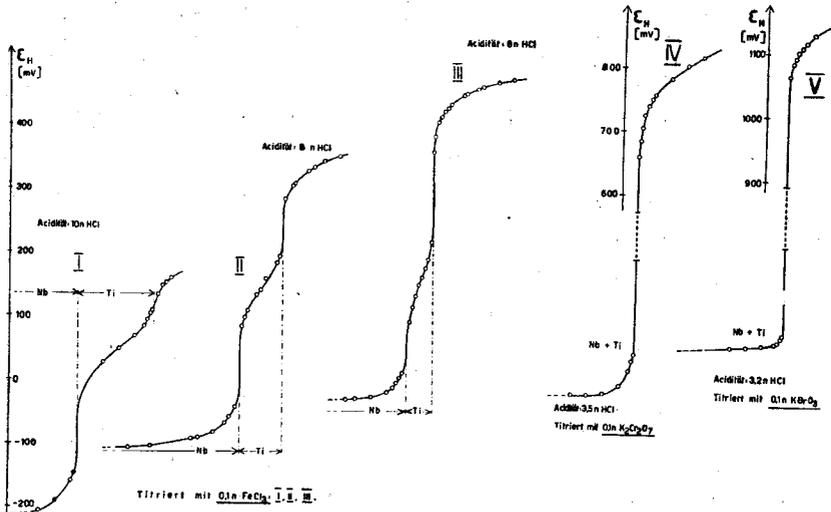


Fig. 6

Bei einer Acidität von ca. 3—3,5 n HCl wurde meist nur ein undeutlicher Endpunkt der Oxydation des Niob^{III}-Salzes beobachtet, während das Ende der Titan^{III}-Oxydation scharf angezeigt wurde und zwar bei einem Verbrauch des Oxydationsmittels, welcher der Summe von Niob und Titan entsprach. Dem verwischten Niobsprung folgte jeweils ein abnormal schroffer und unvermittelter Anstieg zu dem grossen Titansprung, dessen Mitte etwa bei $E_H = + 300$ mV beobachtet wurde. Kurve 4 und 5 von Fig. 6 sind Beispiele solcher gehemmter Folgetitrationen. Dieser abnorme Verlauf der Titrationskurve könnte dadurch erklärt werden, dass die Platinsonde im Verlauf der Titration einen Belag von Oxydhydrat von Nb^V erhält, durch welchen Spuren von überschüssigem Oxydationsmittel, wie sie am Endpunkt der Titration vorliegen, noch nicht durchzudringen vermögen. Erst bei einem merklich grösseren Ueberschuss an Oxydationsmittel kann der Sonde das in der Lösung herrschende Oxydationspotential aufgedrückt werden.

Es war daher zu erwarten, dass bei einer weiteren Steigerung der Acidität der Niobsprung deutlicher in Erscheinung treten wird. Beim Verschwinden müsste dann auch der Anfang des Titansprunges seinen normalen Verlauf erhalten. Das war nun in der Tat der Fall, als die Acidität der Lösung auf ca. 8—10 n HCl erhöht wurde. Hierzu genügt es, die

Reduktion bei etwa 4—5 n auszuführen und die reduzierte Lösung in luftfreie 10 n HCl eintropfen zu lassen.

Bei diesen Versuchsbedingungen tritt dann der Niobsprung deutlich in Erscheinung, wie die Titrationskurven I bis III von Fig. 6 ersehen lassen. Ohne Schwierigkeiten können unter diesen Umständen ca 2 % Ti im Niob erkannt werden, wie aus Kurve III ersichtlich ist.

Bei Anwesenheit von Eisen folgt dem Titansprung ein scharf markierter Eisensprung. Da jedoch bei Anwendung von amalgamiertem Zink eine spurenweise Reduktion zum Metall erfolgen könnte, wodurch dann wohl die vollständige Reduktion des Niobs gefährdet würde, wird das Eisen weckmässig in einer besonderen Titration mit Verwendung des Cadmiumreaktors bestimmt.

ZUSAMMENFASSUNG

- I. Die Reduktion von Niob^V zur dreiwertigen Stufe in salzsaurer und schwefelsaurer Lösung wurde mit Zink untersucht und gezeigt, dass mit amalgamiertem Zink in warmer Lösung eine vollständige Reduktion erzielt werden konnte.
- II. Mit o-Oxychinolin konnten Niob und Tantal aus ihrer oxalsauren Lösung quantitativ gefällt werden. Die stufenweise Neutralisation bei elektrometrischer pH-Messung führte nicht zu einer partiellen Fällung beider Erdsäuren aus der oxalsauren Lösung, so dass auf diesem Wege keine Trennung erreicht werden konnte.
- III. Die Aether-Extraktionsmethode nach Rothe konnte zur Abtrennung des Eisens von Titan und den Erdsäuren in salzsaurer Lösung mit Erfolg angewendet werden. Die Erweiterung dieser Anwendung auf die Abtrennung des Titans von Niob und Tantal führte nicht zum Ziele, da ein Teil des Niobs bei den für die Titanextraktion erforderlichen Bedingungen ebenfalls extrahiert wurde.
- IV. Die quantitative Gehaltsbestimmung eines Columbites wurde ausgeführt.
- V. Gemische von Niob-, Titan- und Eisensalzen wurden im Cadmium- und Zink-Filter reduziert und elektrometrisch mit FeCl_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 und KMnO_4 titriert. Ueber die Möglichkeit einer Folgetitration wird an Hand des Kurvenverlaufes diskutiert.

LITERATURVERZEICHNIS

1. *S. J. Kiehl und D. Hart*, Am. Soc. 50, 1608 (1928)
2. *G. Grube und H. L. Grube*, Z. Elektrochem. 44, 771 (1938)
3. *W. D. Treadwell und R. Nieriker*, Helv. 25, 474 (1942)
4. *H. Guyer*, Diss. ETH. (1946)
5. *T. B. Osborne*, Chem. News 53, 43 (1886)
6. *F. D. Metzger und C. F. Taylor*, Z. anorg. Ch. 62, 383 (1909)
7. *V. Schwarz*, Z. angew. Ch. 46, 552 (1933)
8. *T. R. Cunningham*, Ind. Eng. Chem.; Anal. Ed. 10, 233 (1938)
9. *W. D. Treadwell und A. Freuler*, Helv. 5, 810 (1922)
10. *A. Tschernikov und M. Karssajevskaja*, Z. anal. Ch. 99, 398 (1934)
11. *W. R. Schoeller und A. R. Powell*, Z. anorg. Ch. 151, 221 (1926)
12. *R. Nieriker*, Diss. ETH. (1944)
13. *F. R. Meyer und G. Ronge*, Z. angew. Ch. 52, 637 (1939)
14. *W. D. Treadwell*, Lehrbuch der analyt. Chemie II, 580 (1943)
15. *H. Hecht, G. Jander, H. Schlapmann*, Z. anorg. Ch. 254, 255 (1947)
16. *R. Meyer und O. Hauser*, Analyse der Seltenen Erden und der Erdsäuren, (1912)
17. *P. Klinger und W. Koch*, Tech. Mitt. Krupp Forschungsber. 2. 174 (1939)
18. *J.-C. G. de Marignac*, Ann. Chim. Phys. 8, 49 (1865)
19. *Gesellschaft für Erzbergbau*, Analyse der Metalle I. 316 (1942)
20. *F. Windmaisser*, Z. anorg. Ch. 248, 283 (1941)
21. *F. Windmaisser*, Oesterr. Chem. Z. 45, 201 (1942)
22. *Pierre Süe*, Compt. rend. 196, 1022 (1933)
23. *R. Berg*, Pharmaz. Z. 71, 1542 (1924)
24. *H. Remy*, Lehrbuch der anorg. Chemie II (1949)
25. *J. W. Rothe*, Z. analyt. Ch. 40, 809 (1901)
26. *G. Brauer*, Z. anorg. Ch. 248, 1 (1941)
27. *R. Rohmer*, Compt. rend. 212, 614 (1941)
28. *H. R. Ellis*, C 1907 II, 385
29. *W. D. Treadwell*, Tabellen zur quantitativen Analyse 4 (1942)
30. *H. Rose*, Pogg. 108, 465 (1859)
31. *J.-C. G. de Marignac*, Ann. Chim. Phys. 4, 63 (1866)
32. *L. Muthmann und J. Weiss*, Ann. 355, 61 (1907)
33. *O. Ruff und E. Schiller*, Z. anorg. Ch. 72, 355 (1911)

34. *Warren*, Chem. News 1906, 208.
35. *L. Weiss und M. Landecker*, Z. anorg. Ch. 64, 49 (1909)
36. *H. W. Foote und R. W. Langley*, C. 1911 I, 1249
37. *Russ*, Z. anorg. Ch. 31, 42 (1902)
38. *V. Schwarz*, Z. anorg. Ch. 47, 228 (1934)
39. *H. Wirtz*, Z. anal. Ch. 117, 6 (1939)
40. *H. Wirtz*, Z. anal. Ch. 122, 88 (1941)
41. *O. Hönigschmid und K. Wintersberger*, Z. anorg. Ch. 219, 161 (1934)
42. *W. D. Treadwell*, Tabellen zur qualitativen Analyse (1942)
43. *R. Meyer, O. Hauser*, Analyse der Seltenen Erden und der Erdsäuren,
Seite 249 (1912)
44. *Int. Critical Tables, VI*, 332, (1929)

LEBENS LAUF

Am 21. August 1922 wurde ich in Feuerthalen (Zürich) geboren. Nach der Primar- und Sekundarschule in Wilchingen besuchte ich die Kantonschule Schaffhausen. Nach der Maturität im Herbst 1941 trat ich in die Abteilung für Chemie an der ETH ein. Anschliessend an die 1946 absolvierte Diplomprüfung begann ich im Laboratorium für anorganische Chemie der ETH unter der Leitung von Prof. Dr. W. D. Treadwell neben Assistententätigkeit die vorliegende Arbeit.