

Die technische Gewinnung des Rheniums und Galliums und einiger ihrer Verbindungen.*)

Von Dr. Dr.-Ing. e. h. WILHELM FEIT, Berlin-Zehlendorf.

(Eingeg. 1. März 1933.)

Der Mansfelder Kupferschiefer enthält neben seinen Hauptbestandteilen eine große Zahl von Elementen, welche meist in außerordentlich geringer Menge anwesend sind; bis heute dürfte etwa die Hälfte aller Elemente mit Sicherheit nachgewiesen sein.

Die beiden Elemente Rhenium und Gallium sind ebenfalls nur in äußerster Verdünnung vorhanden; der Gehalt an Rhenium beträgt mindestens $2 \cdot 10^{-7} = 0,00002\%$, der an Gallium mag sich etwa in der gleichen Höhe bewegen. Diese Werte sind jedoch aus den Gehalten von Nebenerzeugnissen des Betriebes errechnet worden, also als kleinste Werte zu betrachten. Da es sich der Beurteilung entzieht, wie hoch sich die Verluste beim Verhütteln des Kupferschiefers, vornehmlich beim Rohschmelzen des Erzes, belaufen, so ist mit aller Wahrscheinlichkeit mit höheren Gehalten zu rechnen.

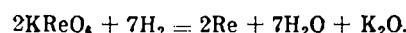
Aus einem solchen Nebenerzeugnis, welches die Fabrik der Vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall verarbeitet, werden dort Molybdän, Kobalt, Nickel und Kupfer bzw. deren Verbindungen gewonnen. Durch die Tatsache, daß I. und W. Noddack¹⁾ aus 660 kg Molybdänglanz 1 g Rhenium hergestellt hatten, sowie geleitet durch Überlegungen geologischer Art, wurde ich veranlaßt, in den bei der Verarbeitung dieser Abfälle, in denen der Molybdängehalt des Erzes recht weit angereichert war, entstehenden Zwischenprodukten nach dem neuen Elemente zu suchen. Zwar geht beim Schmelzvorgange ein beträchtlicher Teil des Molybdäns verloren; immerhin konnte man, wenn überhaupt Rhenium vorhanden war und dasselbe beim Verhütteln wenigstens zum Teil dem Wege des Molybdäns folgte, wohl mit einer derartig starken Anreicherung in dem zur Verarbeitung gelangenden Rohmaterial rechnen, daß ein Nachweis oder gar die Gewinnung etwas größerer Mengen durchaus im Bereiche der Möglichkeit lag.

Wie dieser Nachweis erfolgte bzw. wie sich alsdann die Gewinnung verhältnismäßig beträchtlicher Mengen von Rhenium über das Kaliumperrhenat gestaltete, habe ich s. Zt. beschrieben²⁾. Durch eingehendes Studium der in Betracht kommenden Verhältnisse ist es weiterhin gelungen, das Verfahren zur Herstellung des Kaliumperrhenats so auszubauen, daß die Fabrik in der Lage ist, jährlich 250 kg der Verbindung entsprechend etwa 150 kg Rheniummetall zu erzeugen. Die Selbstkosten richten sich naturgemäß nach der herzustellenden bzw. im Markte unterzubringenden Menge, doch werden sie in erster Linie bedingt durch die Schwierigkeiten bei der Anreicherung der im Rohstoffe vorhandenen sehr kleinen Mengen. In 5 Millionen Teilen Kupferschiefer ist nämlich nur ein Teil Rhenium vorhanden, welcher durch den Hüttenprozeß um das 250fache angereichert wird; die weitere Konzentration um das 20 000fache ist Sache der Fabrik. Während die Kosten für die Darstellung des einen Gramms Rhenium durch I. und W. Noddack etwa 50 000 RM. betragen, welche in dankenswerter Weise von der Firma Siemens & Halske getragen wurden, ist der gegenwärtige Preis des Kaliumperrhenats 8 RM. je g; wahrscheinlich gelingt es, ihn noch weiter zu senken, sobald sich ein größerer Bedarf einstellt.

*) Nach einem Vortrage im Bezirksverein Groß-Berlin und Mark.

¹⁾ I. u. W. Noddack, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 183, 353 [1929]. ²⁾ W. Feit, Ztschr. angew. Chem. 44, 65 [1931].

Außer dem Kaliumperrhenat werden in Leopoldshall noch das Metall sowie die Perrheniumsäure hergestellt. Man erhält das Metall leicht durch Reduktion von Kaliumperrhenat mittels Wasserstoff bei Rotglut. Im größeren Maßstabe stört dabei der bei etwa 350° liegende Schmelzpunkt des Salzes, weil die Schmelze dem Wasserstoff zu wenig Angriffsfläche bietet. Das Perrhenat wird deshalb mit dem mehrfachen Gewichte eines leicht löslichen, nicht zu leicht schmelzenden Chlorids gemischt, welch letzteres nach erfolgter Reduktion mit dem gleichzeitig gebildeten Kaliumoxyd durch Wasser ausgewaschen wird:



An Stelle des Chlorids kann auch metallisches Rhenium in Pulverform oder ein Metall bzw. das Oxyd eines Metalls, welches später mit dem Rhenium legiert werden soll, wie z. B. Platin³⁾ verwendet werden. Im letzteren Falle kann man die Mengenverhältnisse der zu erzielenen Legierung entsprechend wählen.

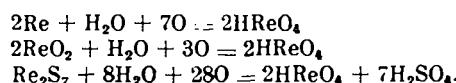
Eigentümlicherweise gelingt es auf diese Weise selbst durch wiederholte Reduktion nicht, einen wenn auch geringen Gehalt an Kalium zu entfernen; in welcher Form derselbe vorhanden ist, ob etwa als Kaliumrhenit, konnte noch nicht ermittelt werden. Bei der Verwendung des Metalls für Legierungszwecke stört das Kalium nicht, weil es bei der in Betracht kommenden hohen Temperatur verdampft.

Die wässrige Perrheniumsäure wurde bisher meist hergestellt durch Auflösen des Metalls in verdünnter Salpetersäure:



Die überschüssige Salpetersäure wird auf dem Wasserbade verjagt (höhere Temperaturen bewirken Verluste infolge Verflüchtigung); hierbei löst sich die geringe Menge gebildeten Kaliumperrhenats in dem gelblichen Rückstande auf, scheidet sich aber schon bei geringer Verdünnung quantitativ wieder ab, weil das Salz in mäßig starker Perrheniumsäure so gut wie unlöslich ist⁴⁾.

Die Säure bildet sich in geringer Menge schon durch Oxydation des sehr fein verteilten Metalls, des Dioxyds und des Heptasulfids an feuchter Luft:



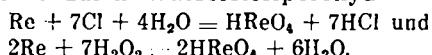
Diese drei Reaktionen eignen sich wegen ihres langsamten Verlaufes nicht für die Herstellung der Säure; sie sind jedoch von größter Bedeutung für den Fabrikbetrieb; wahrscheinlich sind sie alle drei die Grundlage für den Oxydationsprozeß, wie er für die Trennung des Rheniums von einer großen Zahl von Elementen erforderlich ist. Die Oxydierbarkeit des Heptasulfids an der Luft dürfte der Grund dafür sein, daß eine Bestimmung des Rheniums durch direkte Wägung dieser Verbindung bisher nicht empfohlen wurde. Nach meinen Versuchen verläuft die Oxydation des durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung nach Geilmann und Weibke⁵⁾ ausgefällten Sulfids jedoch so langsam, daß der hierdurch verursachte Fehler bei sorgfältigem Arbeiten nur wenig ins Gewicht fallen dürfte.

³⁾ D. R. P. angem.

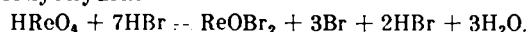
⁴⁾ S. auch W. Feit, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 1931, 271.

⁵⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 195, 289 [1931].

Für die Herstellung der Perrheniumsäure kommen noch zwei Reaktionen in Betracht, nämlich die Einwirkung von Chlor auf eine Suspension von metallischem Rhenium in Wasser sowie die von *Dönhardt* in Leopoldshall gefundene Methode der Oxydation des fein verteilten Metalls durch Wasserstoffperoxyd:



Bei der Verwendung von Brom an Stelle von Chlor entsteht zwar ebenfalls leicht Perrheniumsäure. Während jedoch das Gemenge von Perrheniumsäure und Chlorwasserstoffsäure die erstere beim Verdampfen in reinem Zustand zurückläßt, verliert ein Gemisch von Perrheniumsäure und Bromwasserstoffsäure beim Verdampfen selbst bei gewöhnlicher Temperatur Brom und Bromwasserstoffsäure unter Hinterlassung von Oxybromid und schließlich von Dioxyhydrat:



Die rote Lösung des Oxybromids wird beim Verdünnen mit Wasser infolge eintretender Hydrolyse unter Ausscheidung von schwarzem Dioxyhydrat zersetzt. Mit Bromwasserstoffsäure erhält man die Bromrhenniumwasserstoffsäure, deren Salze leicht darzustellen sind; sie entsprechen völlig denen der Chlorplatinwasserstoffsäure. Man kann auf diese Weise sehr bequem zu Verbindungen des vierwertigen Rheniums gelangen.

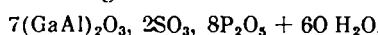
Über die Verwendung des Rheniums in der Technik vermag ich bis heute nur zu erwähnen, daß das Metall bzw. seine Verbindungen voraussichtlich als Katalysatoren eine Zukunft haben werden; ferner werden Legierungen mit anderen, vornehmlich Edelmetallen eine Rolle spielen. Seit einiger Zeit werden von der Firma G. Siebert G. m. b. H. in Hanau Thermoelemente aus Platin-Platin/Rhodium hergestellt, welche hohe Thermokraft mit Konstanz der elektromotorischen Kraft für sämtliche in Frage kommenden Temperaturen in sich vereinigen.

Bei den leider völlig vergeblichen Versuchen, in den Leopoldshaller Zwischenerzeugnissen Spuren von Masurium aufzufinden, zeigte sich in mehreren von ihnen ein geringer Gehalt an Gallium. Es handelte sich dabei stets um solche Materialien, welche in größerer Menge Aluminiumphosphat enthielten. Die Gehalte bewegten sich in Grenzen von einigen hundertsteln bis zu etwa einem Zehntel Prozent. Es wurde nunmehr auch für dieses bisher so schwer zugängliche Metall ein Gewinnungsverfahren für den Großbetrieb ausgearbeitet.

Die Gallium enthaltenden Rückstände enthielten neben verschiedenen Schwermetallen meistens Tonerde, Molybdänsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, zuweilen auch geringe Mengen von Vanadinsäure, welche durch Behandeln des Materials mit einem Überschuß von Natronlauge im Rührwerkskessel mit dem gesamten Zink, Zinn und Gallium in Lösung gehen. Die Lösung wird von den Hydraten der Schwermetalle durch Abpressen befreit und alsdann vorsichtig mit einer gerade hinreichenden Menge von Säure versetzt, wodurch ein Gallium, Tonerde, Zinn, Phosphorsäure und Schwefelsäure enthaltender Niederschlag entsteht, während bei richtigem Arbeiten Zink, Molybdän und Vanadin in Lösung bleiben; diese Metalle können durch sorgfältiges Waschen entfernt werden.

In dem so gewonnenen Niederschlage, der schon etwa 4—6% Galliumoxyd enthält, läßt sich das Gallium unter Benutzung der Tatsache, daß sein Oxyd eine nicht unerheblich schwächere Basizität besitzt als das Aluminiumoxyd, durch ein Fraktionierverfahren von der Tonerde trennen. Zu diesem Zwecke löst man den Niederschlag in möglichst wenig etwa 4fach normaler

Schwefelsäure und verdünnt die Lösung mit Wasser, wobei infolge eintretender Hydrolyse ein Sulfat-Phosphat von Aluminium und Gallium in leicht filtrierbarer Form ausfällt. Wenn man so arbeitet, daß die Fällung erst nach einiger Zeit beginnt, so enthält der Niederschlag ungefähr die doppelte Menge an Gallium als die ursprüngliche Fällung. Bei weiterer Verdünnung fallen immer ärmer Niederschläge aus. Da man auf diese Weise zu sehr großen Flüssigkeitsmengen kommt, so unterstützt man die Hydrolyse zweckmäßig durch Hinzufügen der Lösung eines Salzes einer schwachen Säure, beispielsweise von Natriumsulfit. In diesem Falle hört man mit dem Zusatz der Sulfatlösung auf, sobald ein bleibender Niederschlag entsteht, worauf die Abscheidung der angereicherten Fällung allmählich einsetzt. Die Verbindung hat nach mehrfach ausgeführten Analysen stets die Zusammensetzung



Es ist dabei gleichgültig, ob der Gehalt an Gallium klein oder groß ist. Auf diese Weise kann man den Schlamm durch systematisches Fraktionieren in ähnlicher Weise, wie es bei der Trennung der seltenen Erden üblich ist, so weit anreichern, daß nur noch sehr geringe Mengen von Tonerde vorhanden sind.

Die Bestimmung des Galliums läßt sich in diesen Zwischenprodukten wie folgt ausführen: Die Substanz wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Wasser auf zwei Normalitäten verdünnt, worauf zur Ausfällung der stets in geringer Menge vorhandenen Metalle Molybdän und Zinn in der Druckflasche Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Das Filtrat wird mit einer Kupferronlösung versetzt, wodurch nach Moser^{a)} nur das Gallium mit dem stets auftretenden Eisen gefällt wird, wenn man dafür sorgt, daß die Flüssigkeit so viel Säure enthält, daß sie etwa doppelt normal ist. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen und Glühen gewogen, durch Schmelzen mit Natriumbisulfat aufgeschlossen und die Lösung der Schmelze in einen großen Überschuß von heißem chlorammoniumhaltigen Ammoniak gegossen; das Gallium bleibt gelöst, und das gefundene Eisen wird vom Gewichte beider Oxyde abgezogen.

Zur Gewinnung des metallischen Galliums wird der angereicherte Schlamm mit etwa 30% Galliumoxyd in wenig Schwefelsäure gelöst, Molybdän und Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt und die Lösung mit festem Natriumhydroxyd versetzt, wobei das Eisen ungelöst bleibt, während sich die Phosphorsäure als in Natronlauge fast unlösliches Trinatriumphosphat abscheidet. Die Lösung wird alsdann der Elektrolyse unterworfen, wobei sich das Metall in flüssigem Zustand am Boden des Gefäßes ansammelt; es enthält, wenn sorgfältig gearbeitet wurde, nur Spuren von Verunreinigungen.

Von den Verbindungen des Galliums wird im Betriebe noch der Gallium-Ammonium-Alaun $\text{NH}_4\text{Ga}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{ H}_2\text{O}$ hergestellt. Das Metall, welches sich nicht leicht in verdünnter Schwefelsäure löst, wird einige Tage lang mit konzentrierter Salzsäure behandelt, das Ungelöste zurückgewogen und die Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Das so erhaltene Sulfat wird in Wasser gelöst und aus der Lösung der Alaun durch Einröhren von festem Ammoniumsulfat als Kristallmehl ausgefällt, wobei etwaige geringfügige Verunreinigungen in der Mutterlauge bleiben. Durch Umkristallisieren aus nicht zu heißem Wasser (zur Vermeidung der Ausscheidung basischer Salze) wird die Verbindung völlig rein erhalten.

^{a)} Monatsh. Chem. 51, 77 [1929].

Nachdem der Preis des Galliums durch seine Herstellung in größerem Ausmaße wesentlich gesenkt werden konnte, ist auch die technische Verwendung des Metalls ermöglicht worden. Die Anregung, es an Stelle von Quecksilber für die Herstellung von Thermo metern heranzuziehen, ist schon älteren Datums; sie konnte jedoch erst jetzt verwirklicht werden, nachdem die nötigen Mengen Gallium zur Verfügung stehen. Da der Schmelzpunkt des Metalls etwas unter 30°, sein Siedepunkt bei annähernd 2000° liegt, so eignen sich die Galliumthermometer zum Gebrauche bei Temperaturen von 500° bis weit über 1000°.

In erster Linie dürfte das Gallium in der Zahnheilkunde Verwendung finden. Es ist nämlich gelungen, eine Metallegierung mit Gallium herzustellen, die als Zahnfüllungsmaterial als Ersatz für die Amalgamfüllung angewandt wird. Die von Prof. Feiler in Frankfurt a. M. angestellten Versuche haben ergeben, daß das Material völlige Widerstandsfähigkeit gegen die Einflüsse der Mundhöhle in chemischer und physikalischer Beziehung besitzt. Die Verarbeitbarkeit unterscheidet sich in nichts von der der Amalgamfüllung, so daß der allgemeinen Einführung dieser Füllung bei der völligen Ungiftigkeit des Materials nichts mehr im Wege steht und seine Herstellung in Angriff genommen ist. [A. 20.]

Analytische Untersuchungen

Die konduktometrische Titration von Ammonsalzen, Zinksalzen und Cyanaten nach der visuellen Methode.

Von O. PFUNDT,

Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie A.-G.

(Eingeg. 29. Dezember 1932.)

Inhalt: Die Genauigkeit der konduktometrischen Titration von reinen und technischen Ammonsalzen mit Natronlauge wird untersucht. — Zink läßt sich, wenn es als Chlorid vorliegt, mit Natronlauge titrieren. Die Anwesenheit von Sulfat-Ion stört. — In neutralen Lösungen von reinem Kalium- und Natriumcyanat läßt sich das Cyanat-Ion mit $\text{n}/1$ Silbernitratlösung titrieren.

Gelegentlich einer Untersuchung über die verschiedenen Methoden der Bestimmung von Ammoniakstickstoff wurde auch die konduktometrische Titration der Ammonsalze mit Natronlauge¹⁾ einer Nachprüfung unterzogen. Zum schnellen und bequemen Aufnehmen der Leitfähigkeitskurven diente die mit Netzstrom zu betreibende Synchronapparatur²⁾, bei der die Kurvenpunkte direkt auf der Skala eines Zeigergalvanometers abgelesen werden

Phosphorsäure zugegen ist. Es erfolgt dann zuerst die Bildung von primärem Phosphat, die mit einem Fallen der Leitfähigkeit verbunden ist; während der Bildung von sekundärem Phosphat steigt die Kurve an. Mit zunehmender Alkalität der Lösung setzt allmählich die Verdrängung von Ammoniak aus dem Ammonsalz ein, wodurch wieder eine Abnahme der Leitfähigkeit hervorgerufen wird. Zum Schluß folgt das Ansteigen der Leitfähigkeit durch den wachsenden Laugenüberschuß. (Die Titration unter den zuletzt genannten Bedingungen ergibt leicht zu hohe Werte, insbesondere für den Stickstoffgehalt. Man wird dabei u. a. an den Einfluß von Kohlensäure denken müssen; auch Calcium verursacht einen zu hohen Laugenverbrauch³⁾.

Als Reagens diente balbnormale Natronlauge, die unter Verwendung von p-Nitrophenol eingestellt war. Sicherer ist es, die Lauge konduktometrisch gegen eine bekannte Ammonsalzlösung einzustellen. Diese läßt sich durch Einwagen eines analysenreinen Salzes leicht herstellen. Zur Bereitung der Standardlösung und zum Lösen der zu untersuchenden Proben muß kohlensäurefreies destilliertes Wasser verwandt werden. —

Die Proportionalität von Salzmenge und Laugenverbrauch geht aus der Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1. Titration von reinem Ammonchlorid.

Eingemessen $\text{n}/20 \text{ NH}_4\text{Cl}$ cm^3	Laugenverbrauch gefunden cm^3	Laugenverbrauch berechnet cm^3
10,0	1,00	1,00
15,0	1,51	1,50
20,0	2,00	2,00
25,0	2,51	2,50
50,0	5,00	5,00

Einige Ergebnisse der Titration technischer Ammonsalze (Düngesalze) und eines Mischdüngers aus synthetischem Ammoniak sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

¹⁾ I. M. Kolthoff, Konduktometrische Titrationen, Verlag Steinkopff, 1923. — Vgl. auch Anm. 3. Ferner: Jander u. Pfundt, Ztschr. angew. Chem. 39, 856 [1926].

Kurve 1: Titration von Ammonsalz mit Natronlauge.

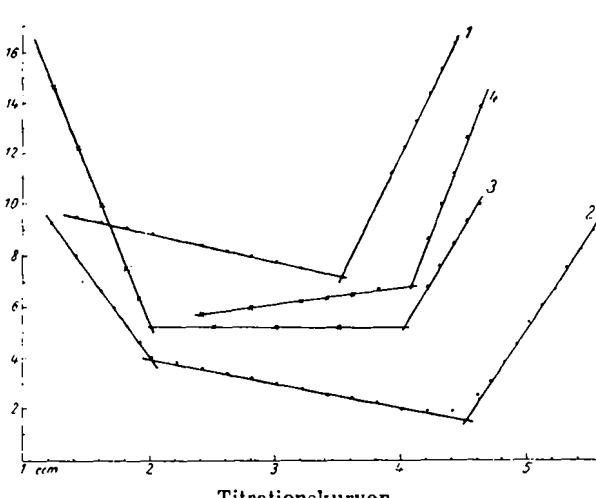
Kurve 2: desgl. bei Gegenwart eines Überschusses von Säure.
Kurve 3: Titration von salzsäurehaltiger Zinkchloridlösung mit Natronlauge.

Kurve 4: Titration von Alkalicyanat mit Silbernitrat.

können. Der Leitfähigkeitsverlauf bei den in Rede stehenden Titrationen ist in der Abbildung als Kurve 1 wieder gegeben. Enthält die Lösung einen Überschuß von starker Säure, so nimmt die Leitfähigkeit zuerst ab (Kurve 2). Kompliziertere Kurven ergeben sich, wenn überschüssige

²⁾ I. M. Kolthoff, Konduktometrische Titrationen, Verlag Steinkopff, 1923. — Vgl. auch Anm. 3. Ferner: Jander u. Pfundt, Ztschr. angew. Chem. 39, 856 [1926].

³⁾ Hersteller: Gebr. Ruhstrat A.-G., Göttingen.



Titrationskurven.

Kurve 1: Titration von Ammonsalz mit Natronlauge.
Kurve 2: desgl. bei Gegenwart eines Überschusses von Säure.
Kurve 3: Titration von salzsäurehaltiger Zinkchloridlösung mit Natronlauge.

Kurve 4: Titration von Alkalicyanat mit Silbernitrat.

können. Der Leitfähigkeitsverlauf bei den in Rede stehenden Titrationen ist in der Abbildung als Kurve 1 wieder gegeben. Enthält die Lösung einen Überschuß von starker Säure, so nimmt die Leitfähigkeit zuerst ab (Kurve 2). Kompliziertere Kurven ergeben sich, wenn überschüssige

²⁾ I. M. Kolthoff, Konduktometrische Titrationen, Verlag Steinkopff, 1923. — Vgl. auch Anm. 3. Ferner: Jander u. Pfundt, Ztschr. angew. Chem. 39, 856 [1926].

³⁾ Hersteller: Gebr. Ruhstrat A.-G., Göttingen.