

Die Herstellung von einem Gramm Rhenium.

Von J. und W. NODDACK.

Mit einer Figur im Text.

Das Rhenium gehört zu den seltensten Elementen der Erdoberfläche.¹⁾ Die gewöhnlich als besonders selten angesprochenen Elemente Gallium, Rhodium, Palladium und Ruthenium sind viel häufiger als das Rhenium. Nach unseren bisherigen Schätzungen dürfte Rhenium nicht viel häufiger sein als Radium. Es kommt nur in verhältnismäßig wenigen Mineralien vor und dort in so geringer Konzentration, daß sein Übersehen bei keiner Mineralanalyse ins Gewicht fällt.

Zur Herstellung von Rheniummengen, die ein genaues Studium seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften gestatten, ist daher selbst bei den günstigsten Mineralien die Aufarbeitung von mehreren 100 kg nötig. Die Möglichkeit zur Verarbeitung solcher Mengen wurde uns zum ersten Male durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft gegeben. Sie stellte uns für mehrere Studienreisen nach Norwegen und zur Beschaffung von Mineralien einen Kredit von insgesamt 30000 Mark zur Verfügung. Wir möchten an dieser Stelle der Notgemeinschaft für ihre großzügige Unterstützung unseren Dank sagen. Mit Hilfe dieser Mittel konnten wir etwa 120 mg reines Rhenium herstellen und eine Reihe seiner Eigenschaften untersuchen.²⁾

Für manche Zwecke, besonders zur Herstellung von geschmolzenem Rheniummetall und zum Studium von dessen elastischen, thermischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften ist aber diese Menge noch zu klein. Wir begrüßten es daher, als die Firma SIEMENS u. HALSKE vor 2 Jahren mit uns vereinbarte, daß wir auf ihre Kosten etwa 1 g Rhenium herstellen sollten. Das Metall

¹⁾ J. u. W. NODDACK, Das mineralische Vorkommen des Rheniums, Z. f. phys. Ch. erscheint demnächst.

²⁾ W. NODDACK, Beiträge zur Chemie des Rheniums, Z. Elektrochem. 1928, S. 627; J. NODDACK, Über einige physikalische Konstanten des Rheniums, Z. Elektrochem. 1928, S. 629.

sollte Eigentum der genannten Firma sein und uns für unsere Arbeiten zur Verfügung stehen.

Im folgenden wollen wir die zur Herstellung dieses Grammes Rhenium angewandten Ausgangsminerale, die verschiedenen Trennungs- und Reinigungsmethoden und den analytischen Nachweis des Rheniums kurz beschreiben.

Ausgangsminerale.

Die eingangs erwähnten 120 mg Rheniummetall hatten wir in der Hauptsache aus Gadolinit, Columbit, Alvit und ähnlichen Erdenminerale hergestellt. Da aber das Vorkommen dieser Minerale ein sehr sporadisches und ihr Rheniumgehalt immer sehr gering und dabei starken Schwankungen unterworfen ist, wären die Kosten zur Beschaffung einer Mineralmenge, die zur Herstellung von 1 g Rhenium genügt, außerordentlich hoch gewesen. Ausserdem wäre es noch höchst unsicher gewesen, ob es überhaupt in absehbarer Zeit gelungen wäre, die erforderliche Mineralmenge herbeizuschaffen.

Es war daher ein merklicher Fortschritt, als es gelang, das Rhenium in Eisen-Nickelerzen und in Molybdänglanze nachzuweisen. Insbesondere erwiesen sich alle bisher untersuchten Molybdänglanze (40 Vorkommen) als rheniumhaltig. In Tabelle 1 ist der Rheniumgehalt einiger dieser Glanze wiedergegeben.

Tabelle 1.
Rheniumgehalt einiger Molybdänglanze.

Vorkommen	Rheniumgehalt
Lier, Norwegen	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Drammen, Norwegen	$7,5 \cdot 10^{-6}$
Bandakslie, Norwegen	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Moss, Norwegen	$0,6 \cdot 10^{-6}$
Knaben, Norwegen	$1,4 \cdot 10^{-6}$
Japan	$9,8 \cdot 10^{-6}$
Colorado	$1,8 \cdot 10^{-6}$
New South Wales	$2,5 \cdot 10^{-6}$

Man erkennt, daß auch in diesem Erz der Rheniumgehalt ein sehr geringer ist. Es war nicht möglich, von den besten der angeführten Molybdänglanze größere Mengen zu beschaffen. Dagegen gelang es, verschiedene norwegische Vorkommen ausfindig zu machen, die nach der Analyse einen Rheniumgehalt von 2 bis $4 \cdot 10^{-6}$ hatten und von denen wir zusammen etwa 660 kg kaufen konnten. Diese Menge bildete das Ausgangsmaterial für die Herstellung von 1 g Rhenium. Die Firma SIEMENS & HALSKE stellte uns für diese

Arbeit 2 Arbeiter und die Räume ihrer Tantalfabrik auf 2 Monate zur Verfügung.¹⁾

Der Molybdänglanz bestand aus schönen, ausgelesenen Stücken von je 20—100 g Gewicht, die äußerlich kleine Teilchen der umgebenden Gangart erkennen ließen. In Tabelle 2 ist eine Durchschnittsanalyse des von der Gangart mechanisch befreiten Erzes wiedergegeben.

Tabelle 2.
Analyse eines Molybdänglanzes.

Element	Gehalt in %	Element	Gehalt in %
Mo	58,0	Zn	0,02
S	39,8	Cu	0,02
Se	0,5	Pb	0,02
SiO ₂	0,5	Mn	0,01
Al ₂ O ₃	0,2	Co	0,004
CaO	0,2	Ge	0,004
TiO ₂	0,1	V	0,002
Fe	0,1	Pt	0,002
As	0,08	Re	0,0002
Ni	0,02		

Bemerkenswert an dieser Analyse ist der außerordentlich kleine Gehalt an metallischen Verunreinigungen. Er ermöglichte es, die ganzen ersten Stadien der Rheniumgewinnung als eine Trennung von Molybdän und Rhenium auszuführen. Erst später, als sich die geringen Verunreinigungen angereichert hatten, mußte auf sie Rücksicht genommen werden.

Der analytische Nachweis des Rheniums.

Der Rheniumgehalt der meisten als rheniumhaltig erkannten Mineralien liegt unter 10^{-7} ; in wenigen Fällen erhebt er sich über 10^{-6} , nur in 2 Fällen fanden wir ihn zu annähernd 10^{-5} . Es ist daher verständlich, daß zunächst alle physikalischen und chemischen Reagenzien für den direkten Rheniumnachweis in Mineralien versagten. Insbesondere versagt auch die so schöne und sichere Methode der Röntgenspektrographie vollständig, da ihre Empfindlichkeitsgrenze bei äußerster Ausnutzung bei etwa $2 \cdot 10^{-4}$ liegt.

Es war daher eine erhebliche Erleichterung in der Aufsuchung rheniumhaltiger Mineralien, als wir nach Aufnahme des Funken-

¹⁾ Wir möchten an dieser Stelle den Herren Dr. W. MEIDINGER und SCHNEIDERATUS, die uns eine Zeitlang bei den Arbeiten unterstützten, und den Arbeitern der Firma SIEMENS & HALSKE, den Herren MEISSNER und GALBRECHT, für ihre verständnisvolle und unermüdliche Mitarbeit unsern wärmsten Dank sagen.

und Bogenspektrums des reinen Rheniums fanden, daß einige seiner Linien so ausharrend sind, daß sie selbst bei Rheniumkonzentrationen von 10^{-7} noch sichtbar werden.

Steigt der Rheniumgehalt eines Präparates bei fortschreitender Anreicherung auf mehr als $2 \cdot 10^{-4}$, so wird im Röntgenspektrogramm des Präparates die stärkste Linie der L-Serie $\text{ReL}\alpha_1$ bei $1,4298 \text{ \AA}$ sichtbar; ihre Stärke liefert einen Anhalt zur Schätzung des Gehaltes. Diese Linie ist bei Apparaten mit kleiner Dispersion nur dann sicher erkennbar, wenn kein Zink zugegen ist. Bei genügender Dispersion, wie wir sie stets benutzten, kann man $\text{ReL}\alpha_1$ leicht von der benachbarten Zinklinie $\text{ZnK}\alpha_1 = 1,43206 \text{ \AA}$ trennen.

Beträgt der Rheniumgehalt eines Metallgemisches etwa $0,5\%$ oder mehr, so kann man das Rhenium bei Abwesenheit von Chrom, Mangan, Ruthenium und Osmium leicht an der hellgelben Farbe der Alkalischmelze erkennen.

Noch bemerkenswerter ist die Bildung des weißen, leichtflüchtigen Peroxyds, Re_2O_8 , das bei schwachem Erhitzen eines rheniumhaltigen Schwermetallgemisches im Sauerstoffstrom entsteht. Die Empfindlichkeitsgrenze dieser Methode liegt für 50 mg Substanz bei einem Rheniumgehalt von etwa 10^{-3} .¹⁾ Daß so entstandene Oxyd bildet einen schweren weißen Nebel, der sich nur schwierig an kühlen Flächen absetzt. Die abgesetzten Tropfen werden beim Erwärmen auf 160° gelb und liefern mit Schwefelwasserstoff ein schwarzes Sulfid.

Die Prüfung der Molybdänglanzproben wurde fast immer in der Weise ausgeführt, daß zunächst von einer Probe das Bogenspektrum aufgenommen wurde. Dann wurde nach einer der im nächsten Abschnitt angegebenen Methoden das Rhenium angereichert, bis die Linien $\text{ReL}\alpha_1$, α_2 , β_1 im Röntgenspektrogramm des Anreicherungsproduktes erschienen. Aus der Stärke dieser Linien und der Masse des Präparates wurde auf den Rheniumgehalt des Ausgangsmaterials geschlossen.

Es sei hier noch ein kurzes Bild des Verhaltens von Rhenium in analytischer Beziehung gegeben:

Das Rhenium gehört zu den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe. Es fällt in saurer Lösung als schwarzes Sulfid, das sich nur sehr wenig in Ammoniumpolysulfid löst. Dieses Sulfid bleibt

¹⁾ Vgl. S. 360.

sehr gern kolloidal, so daß bei Rheniumkonzentrationen, die kleiner als 10 mg/l sind, meist auch bei langer Einwirkungsdauer des H_2S weder in saurer, noch in alkalischer Lösung eine merkliche Fällung entsteht. Setzt man aber der Lösung Metallsalze zu, die mit Schwefelwasserstoff leicht Fällungen geben, z. B. Quecksilber-, Blei- oder Silbersalze, so wird das Rheniumsulfid mitgefällt. Das gefällte Rheniumsulfid löst sich nicht in Schwefelsäure oder Salzsäure, dagegen leicht in konz. Salpetersäure und in Königswasser. — Beim Schmelzen mit Alkali gibt das Rhenium eine gelbe Schmelze von Rhenat, z. B. K_2ReO_4 , beim Ausziehen der erkalteten Schmelze mit Wasser entsteht eine farblose Lösung, weil das Rhenat in farbloses Perrhenat übergeht. Die Perrhenate sind alle wasserlöslich. Bei Gegenwart großer Mengen Molybdat scheint sich das Rhenium wie dieses in der 6wertigen Stufe zu befinden. Bei der Fällung des Molybdäns als Bariummolybdat, BaMoO_4 , geht das Rhenium quantitativ mit in den Niederschlag. — Bei gelindem Erhitzen von Rheniummetall im Sauerstoffstrom entsteht ein weißer Nebel von Re_2O_8 . Dieses Oxyd geht bei 160° in das gelbe, ebenfalls flüchtige Heptoxyd Re_2O_7 über. Re_2O_7 sublimiert schon bei 200° stark und läßt sich so leicht von dem schwerer flüchtigen Molybdäntrioxyd, MoO_3 , trennen.¹⁾

Methoden zur Trennung des Rheniums vom Molybdän.

Bei dem gewöhnlichen Gang der chemischen Analyse erhält man das Rhenium beim Molybdän im Schwefelwasserstoffniederschlag oder in dem Sulfid, das beim Ansäuern des ammoniakalischen Filtrates der Schwefelammonfällung entsteht. Reduziert man ein solches Sulfid im Wasserstoffstrom und schließt das Reduktionsprodukt mit Ätzkali und Alkalinitrat auf, so geht Rhenium in die Schmelzlösung zusammen mit Mo, W, As, Ge, Ru, Os, Sb, V, Pb und wird mit diesen wieder als Sulfid gefällt. Ist Rhenium in einem derartigen Gemisch in merklicher Konzentration enthalten, so kann es durch Erhitzen des reduzierten Metallgemisches im Sauerstoffstrom als leichtflüchtiges Re_2O_8 oder Re_2O_7 abdestilliert werden, wobei von den genannten Elementen nur Osmium, Arsen und ein kleiner Teil des Molybdäns mitgehen. — Ist eine der genannten Komponenten in stark überwiegender Menge vorhanden, so muß zunächst der größte Teil dieses Elementes durch eine ihm charakte-

¹⁾ Vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 1—37.

ristische Reaktion entfernt werden, ehe man an die Darstellung des Rheniums gehen kann.

Im vorliegenden Falle war das Molybdän die weit überwiegende Menge. Wir wollen einige Methoden besprechen, die wir auf ihre Brauchbarkeit zur Trennung des Rheniums von dem ihm in wäßriger Lösung sehr ähnlichen Molybdän für die Herstellung größerer Rheniummengen studierten.

1. Ausäthern des Molybdänrhodanids.

Das Molybdän zeigt in salzsaurer Lösung auf Zusatz eines löslichen Rhodanids eine gelbe Färbung, die allmählich rot wird und beim Schütteln mit Äther in diesen übergeht.

Das Rhenium gibt eine ganz ähnliche Reaktion; es zeigt in salzsaurer Lösung auf Rhodanidzusatz eine gelbrote Färbung, die rosa in Äther übergeht. Trotzdem läßt sich eine teilweise Trennung des Molybdäns vom Rhenium auf diesem Wege erreichen.

Versetzt man nämlich eine salzsaure rheniumhaltige Molybdänlösung mit einer Menge Rhodanid, die zur Überführung des gesamten Molybdäns in Molybdänrhodanid nicht ganz genügt, und schüttelt die Lösung mit Äther aus, so geht fast nur Molybdän in Äther, während das Rhenium mit dem Rest des Molybdäns in der wäßrigen Lösung bleibt. Als Beleg sei in Tabelle 3 ein Trennungsversuch angegeben, bei dem der Gehalt der einzelnen Molybdänfraktionen an Rhenium röntgenspektrographisch verfolgt wurde.

Tabelle 3.

Ätherlöslichkeit der Rhodanide von Mo und Re.

(H₂O : Äther = 1 : 1)

Nach Ausschüttlung	Mo	Re	Mo	Re
	in H ₂ O, in g		in Äther, in g	
0	5,20	0,020	0	0
1	0,85	0,020	4,35	0
2	0,12	0,019	0,73	0,001
3	0,015	0,001	0,10	0,019

Bei der letzten Ausschüttlung ging nahezu das gesamte noch vorhandene Molybdän als Rhodanid in den Äther und mit ihm das gesamte Rhenium.

Diese Methode wurde mehrfach angewandt, um in größeren Molybdänmengen das Rhenium für den röntgenspektroskopischen Nachweis anzureichern. Sie eignet sich wegen des umständlichen Ausschüttelns mit Äther nicht für eine präparative Gewinnung des Rheniums.

2. Fällung des Molybdäns als $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Molybdänlösungen geben in salpetersaurer Lösung, besonders bei Gegenwart von viel Ammoniumnitrat, auf Zusatz geringer Mengen löslicher Phosphate einen schwer löslichen gelben Niederschlag von Ammoniummolybdänsäurephosphat.

Reines Rhenium zeigt eine derartige Fällung nicht.

Das verschiedene Verhalten der beiden Elemente gegen Phosphat bietet in der Tat eine ausgezeichnete Trennungsmethode des Molybdäns vom Rhenium. Sie gestattet eine beliebige Anreicherung des Rheniums, selbst wenn das Verhältnis $\text{Re} : \text{Mo}$ im Ausgangsmaterial $= 1 : 10^8$ ist.

Zu beachten ist allerdings, daß ein kleiner Teil des Rheniums unauswaschbar mit in die Molybdänsäurephosphatfällung geht. Man gewinnt ihn daraus am besten durch Lösen des Niederschlages in Ammoniak und Wiederausfällen mit verdünnter Salpetersäure; das Rhenium bleibt dann in der Lösung. Bei stark rheniumhaltigen Molybdänlösungen muß diese Umfällung mehrmals wiederholt werden, um das Rhenium möglichst vollständig zu gewinnen. Wir wissen bisher nicht, ob das im Molybdänsäurephosphatniederschlag enthaltene Rhenium einfach mitgerissen wird oder ob es das Molybdän teilweise in der Heteropolysäure ersetzt.

Man kann durch eine einzige Fällung das Molybdän nicht beliebig weit vom Rhenium trennen, da ein zu großer Phosphatzusatz wieder Molybdän löst und der Niederschlag aus zwei Lösungen gleicher Molybdänkonzentration beim Zusatz derselben Phosphatmenge, aber verschiedener Mengen Salpetersäure, ferner bei verschiedener Temperatur eine etwas verschiedene Zusammensetzung hat; er ist also offenbar nicht ganz einheitlich und von den Entstehungsbedingungen abhängig. Man muß sich daher meist darauf beschränken, zu der rheniumhaltigen Molybdänlösung solange Phosphat zuzusetzen, wie noch eine erkennbare Fällung erfolgt, dann abzufiltrieren, aus dem Filtrat Molybdänsulfid zu fällen, dieses in Salpetersäure zu lösen, wieder mit Phosphat zu fällen und die Fällungen so lange zu wiederholen, bis der Rheniumgehalt des Sulfids auf einige Prozente angestiegen ist. Bei kleineren Molybdänmengen, die man direkt in der Hand hat, kann man bei sorgfältiger Arbeit durch jede Phosphatfällung das Rhenium um den Faktor 50—100 anreichern. Bei großen Molybdänmengen, bei denen man den nötigen Phosphatzusatz an einer Probe bestimmt, muß man sich meist mit einem Anreicherungsfaktor von 8—10 bei jeder Fällung begnügen.

Bis vor kurzem hat sich die Phosphatmethode als die wirksamste von allen für nahezu beliebige Konzentrationsverhältnisse von Mo:Re erwiesen.¹⁾

3. Trennung durch Sublimation der Oxyde.

Da das weiße Rheniumperoxyd Re_2O_8 schon unter 150° , das gelbe Rheniumheptoxyd Re_2O_7 bei etwa 350° sublimiert, während das Molybdäntrioxyd MoO_3 erst über 500° eine starke Verdampfung erleidet, kann man ein Gemisch von Rhenium und Molybdän durch Sublimation der Oxyde im Sauerstoffstrom trennen. Die Methode liefert gute Resultate, wenn das Rhenium im Molybdän eine Konzentration von mindestens 1% hat; kleinere Rheniummengen werden im Molybdäntrioxyd stark festgehalten. Die Methode versagt, wenn in dem zu sublimierenden Gemisch Elemente enthalten sind, die als Basen mit Re_2O_7 Perrhenate bilden, also vor allem Alkalien und Erdalkalien, aber auch manche Schwermetalle wie Fe, Ag, Cu, Pb; die Perrhenate lassen sich nämlich ohne Rheniumverlust auf Rotglut erhitzen. Vanadinpentoxyd hält geringe Rheniummengen in ähnlicher Weise fest wie Molybdäntrioxyd.

Die Sublimation wurde bisher mit Erfolg zur präparativen Trennung des Rheniums vom Molybdän benutzt, sobald der Rheniumgehalt des Molybdäns durch andere Anreicherungsverfahren auf einige Prozente gebracht war.

4. Fällung des Rheniums als Sulfid in ammoniakalischer Lösung.

Reines Rheniumsulfid ist in Schwefelammon nahezu unlöslich. Eine ammoniakalische Lösung, die 5 g Molybdän und 0,050 g Rhenium in 1 Liter enthielt, wurde mit 50 cm³ Ammoniumpolysulfid (20%ig) versetzt. Die Lösung war anfangs klar, trübte sich nach einigen Stunden und schied in 4 Tagen schwarzes Rheniumsulfid ab. Die Menge des in dieser Zeit ausgeschiedenen Rheniums war 0,034 g, so daß nur noch 0,016 g Rhenium als Sulfid gelöst waren. Es ist wahrscheinlich, daß der größte Teil dieses Sulfids als Kolloid vorhanden war.²⁾

Bei Molybdänlösungen, die sehr kleine Rheniummengen enthalten, kann man durch Versetzen mit wenig gelbem Schwefelammon

¹⁾ Vgl. die Fraktionierung der Oxyde S. 362.

²⁾ Das schwarze Rheniumsulfid besitzt bei seiner Ausfällung in hohem Maße die Fähigkeit, kolloidal zu bleiben.

Wie uns Prof. V. M. GOLDSCHMIDT mitteilte, zeigte selbst ein bei 700° im Kohlen säurestrom erhitztes ReS_2 , das wir ihm zur Untersuchung der Kristallstruktur übersandten, kein SCHERRER-DEBYE-Diagramm.

und längeres Stehenlassen einen Niederschlag erhalten, der neben einigen Verunreinigungen des Molybdäns, wie Eisen und Blei, das Rhenium angereichert enthält, doch scheidet sich in ihm nie die ganze in der Lösung vorhandene Rheniummenge aus.

Die Sulfidmethode ist also nur bei größeren Rheniumkonzentrationen im Molybdän anwendbar und gestattet dann, die Hauptmenge des Rheniums leicht von dem Molybdänüberschuß abzutrennen.

5. Trennung durch Xanthogensäure.

Saure Lösungen von Molybdaten geben auf Zusatz von Xanthogenat eine intensive Violettfärbung. Der färbende Stoff, der das Molybdän enthält, geht beim Schütteln mit Chloroform leicht in dieses über.

Saure Lösungen von Perrhenaten zeigen mit Xanthogensäure keine Farbreaktion. Erst nach längerer Zeit fällt ein grauer Niederschlag aus, der aus Schwefel mit wenig Rheniumsulfid besteht. Beim Schütteln mit Chloroform bleibt das Rhenium im Wasser.

Enthält das Rhenium kleine Molybdänmengen, so wird die Lösung durch Xanthogensäure violett gefärbt. Die Intensität der Färbung läßt sich zur colorimetrischen Bestimmung des Molybdängehaltes im Rhenium verwenden.

Behandelt man aber schwach rheniumhaltige Molybdänlösungen in gleicher Weise mit Xanthogensäure, so geht das gesamte Rhenium mit dem Molybdän in das Chloroform über.

Die Reaktion mit Xanthogensäure ist also wohl zur Erkennung von kleinen Molybdänmengen im Rhenium brauchbar, nicht aber zur Trennung von Molybdän und Rhenium.

6. Fällung des Molybdäns als Bariummolybdat.

Da das Rhenium sich in wäßriger Lösung gewöhnlich als Perrheniumsäure oder als Perrhenat befindet und alle Perrhenate in Wasser merklich löslich sind¹⁾, schien es möglich, aus einem Gemisch von Molybdän und Rhenium in wäßriger Lösung das Molybdän als schwer lösliches BaMoO_4 abzutrennen. Mehrfache Versuche zeigten aber, daß bei großem Molybdänüberschuß das Rhenium sowohl in schwach saurer, wie in neutraler und in alkalischer Lösung quantitativ und unauswaschbar in die Fällung des Bariummolybdats eingeht. Erst wenn das Verhältnis $\text{Mo}:\text{Re}$ wie 10:1 ist, bleibt ein Teil des Rheniums bei der Fällung des BaMoO_4 gelöst. Mit der Unter-

¹⁾ Vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 1—37.

suchung der Ursache dieses merkwürdigen Verhaltens des Rheniums sind wir noch beschäftigt.

Die Methode ist also bisher in keiner Weise zur Trennung von Molybdän und Rhenium brauchbar.

7. Behandlung von rheniumhaltigen Molybdänlösungen mit festem MoS_3 .

Schüttelt man eine salzsaure oder schwefelsaure Molybdänlösung, die etwa 1—2% Rhenium enthält, längere Zeit mit frisch gefälltem Molybdäntrisulfid und untersucht dann den Niederschlag, so zeigt dieser keine merkliche Aufnahme von Rheniumsulfid.

8. Fraktionierte Kristallisation von Molybdaten.

Da die Methoden der fraktionierten Kristallisation zur Trennung von einander sehr ähnlichen Elementen häufig mit gutem Erfolg angewandt werden und den Vorzug großer Einfachheit und Billigkeit haben, versuchten wir, auch eine Trennung des Rheniums vom Molybdän auf diesem Wege durchzuführen.

Es wurden Versuche mit Natrium-, Ammonium- und Kaliummolybdat in alkalischer und in neutraler Lösung ausgeführt. Der Rheniumgehalt des Molybdäns war stets etwa 10^{-4} , die Ausgangsmenge enthielt 1—2 kg Mo. Es wurde durch 5 Reihen fraktioniert und der Rheniumgehalt der am leichtesten und der am schwersten löslichen Fraktion bestimmt. — In alkalischer bzw. ammoniakalischer Lösung ergaben weder Natrium-, noch Ammonium-, noch Kaliummolybdat eine merkliche Anreicherung des Rheniums in einer der Endfraktionen. In neutraler Lösung zeigten das Natrium- und das Ammoniumsalz keine Anreicherung, Kaliummolybdat jedoch eine ziemlich beträchtliche Anreicherung des Rheniums in der schwerstlöslichen Fraktion. Im ganzen ist der Erfolg dieser Methode viel geringer als derjenige der Phosphatmethode, so daß sie für präparative Zwecke vorläufig nicht in Frage kommt.

9. Fraktionierung der Oxyde MoO_3 und Re_2O_7 in saurer Lösung.

Da das Molybdäntrioxyd in Wasser schwer löslich, in Säuren zwar merklich, aber viel weniger als das zerfließliche Rheniumheptoxyd löslich ist, versuchten wir im Anschluß an die unter 8. erwähnten Fraktionierungen der Alkalisalze des MoO_3 eine Frak-

tionierung der Oxyde von Molybdän und Rhenium in saurer Lösung. Wir fanden, daß diese Methode außerordentlich wirksam ist. Als Beleg seien die Resultate eines derartigen Versuches angegeben.

1 kg Molybdänglanz, dessen Rheniumgehalt bei früheren Versuchen zu $3 \cdot 10^{-6}$ bestimmt worden war, wurde mit 4 kg konz. Salpetersäure aufgeschlossen. Die Lösung wurde von dem weißen Niederschlag von Molybdäntrioxyd abfiltriert und auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei wurde mehrmals das ausgeschiedene MoO_3 abfiltriert. Als die Lösung auf 100 cm^3 eingengt war, wurde sie mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak und Schwefelammon versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Sulfid wurde abfiltriert, reduziert und röntgenspektrographisch untersucht. Es zeigte einen deutlichen Rheniumgehalt (etwa $4 \cdot 10^{-4}$). Aus der Masse des reduzierten Molybdänmetalles (6 g) folgt, daß dieses etwa 80% der gesamten Rheniummenge des Ausgangsmaterials enthält. — Durch sorgfältiges Auswaschen der einzelnen Niederschläge von Molybdäntrioxyd mit schwacher Salpetersäure und weiteres Einengen konnten wir leicht etwa 90% der Rheniummenge des Ausgangsmaterials in einer Molybdänmenge von 5 g vereinigen. Da das Re in saurer Lösung fast stets als Anion ReO_4^- der einbasischen Säure HReO_4 vorliegt, mußte sich die soeben beschriebene einfache Trennungsmethode auf Gemische des Re mit vielen anderen Elementen ausdehnen lassen. In der Tat zeigten zahlreiche Versuche, die wir gelegentlich der Abtrennung des Re aus anderen Mineralien anstellten, daß man in saurer Lösung die Sulfate, Nitrates und Chloride von Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg und Al auskristallisieren kann, ohne daß merkliche Re-Mengen in den Bodenkörper gehen. Ebenso lassen sich die wasserlöslichen Salze der Heteropolysäuren von V, Mo und W ausscheiden, wobei Re nahezu quantitativ in Lösung bleibt.

Diese Fraktionierung des Re_2O_7 aus saurer Lösung dürfte wegen ihrer Einfachheit allgemein die beste¹⁾ sein zur Anreicherung des Rheniums.

Das angewandte Anreicherungsverfahren.

Der Molybdänglanz, der meist aus Stücken von 20—50 g bestand, wurde mit einer Scheibenmühle gemahlen und das erhaltene Pulver durch ein Sieb von 200 Maschen pro cm^2 gesiebt. Für den Auf-

¹⁾ Da wir diese Methode erst nach der Herstellung des ersten Grammes Rhenium auffanden, konnten wir sie bei dessen Fabrikation noch nicht benutzen.

schluß benutzten wir 8 Porzellanschalen von je 30 Liter Inhalt. Zur Verarbeitung einer Tagescharge wurden 4 Schalen in einen großen Abzug gestellt. Jede Schale erhielt 5 kg Molybdänglanzpulver, nach und nach wurden zu diesen 25 Liter Salpetersäure ($d = 1,40$) gegeben. Die Reaktion setzte bald ein und führte zu einer so starken Wärmeentwicklung, daß eine äußere Erhitzung der Schalen überflüssig war. Drohte bei zu starker Reaktion die Masse überzulaufen, so wurden einige Liter Wasser zugesetzt. Die in großer Menge entstehenden Dämpfe von salpetriger Säure wurden durch einen Ventilator abgesaugt und in zwei Bleikammern durch einen Sprühregen von 10%iger Natriumcarbonatlösung absorbiert. Gewöhnlich wurde die Reaktion am Morgen eingeleitet und die gesamte Säure bis zum Abend zugegeben, dann die Schalen über Nacht sich selbst überlassen. Am nächsten Morgen wurden die abgekühlten Schalen zur weiteren Verarbeitung aus dem Abzug genommen und durch vier neue ersetzt. Der Aufschluß der 660 kg Molybdänglanz dauerte mit Einschluß des noch zu besprechenden zweiten Aufschlusses 40 Tage, dabei wurden etwa 4000 kg Salpetersäure verbraucht.

In die Schalen mit dem Reaktionsprodukt ließen wir zur Lösung der Molybdänsäure unter starkem Rühren Ammoniak (25%ig) bis zur deutlich alkalischen Reaktion einfließen und hebten dann die heiße Lösung mit dem Niederschlag in Steintöpfe von je 40 Liter Inhalt. In diesen Töpfen setzte sich der Niederschlag in einigen Tagen so gut ab, daß die Lösung (Lösung 1, vgl. Schema) klar abgehebert und durch neue trübe ersetzt werden konnte. Hatte der Niederschlag etwa ein Drittel des Topfvolumens erreicht, so wurde er auf Nutschen trocken gesaugt, mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 60° getrocknet. Seine Analyse zeigte, daß er durchschnittlich noch 50% MoS_2 enthielt, was einer Aufschlußausbeute von 70% entspricht.

Der trockne Niederschlag wurde mit der Kugelmühle gepulvert, gesiebt und wie beim ersten Aufschluß mit Salpetersäure behandelt. Nach dem zweiten Aufschluß blieben etwa 60 kg eines in Ammoniak unlöslichen Rückstandes, R_1 , der etwa 2% unangegriffenen Molybdänglanz enthielt. Auf eine weitere Aufarbeitung dieses Rückstandes, dessen Zusammensetzung in Tabelle 4 angegeben ist, wurde verzichtet.

Die ammoniakalische Lösung 1 wurde in Eichenfässer von je 200 Liter Inhalt gefüllt. Sobald wir 500 Liter Lösung gesammelt hatten, schritten wir zur ersten Fällung der Molybdänsäure mit Natrium-

Tabelle 4.

Zusammensetzung des Aufschlußrückstandes R_1 vom Molybdänglanz.

Element	Gehalt in %
SiO_2	50
FeO	24
Al_2O_3	15
TiO_2	5
NiO	4
MoS_2	2

phosphat. An einer Probe bestimmten wir die Menge Phosphat (Na_2HPO_4 in 20%iger Lösung), die zur Fällung des Molybdäns nötig war. Dann wurde die Lösung in den Fässern mit der berechneten Menge Natriumphosphatlösung versetzt, mit einem Holzruder gut durchgerührt und mit Salpetersäure ($d = 1,40$) so angesäuert, daß die gesamte Lösung 3% freie Säure enthielt. Der gelbe Niederschlag, Mo_1 , von Ammoniummolybdänsäurephosphat setzte sich gut ab. Nach 2 Tagen wurde die überstehende klare Lösung (Lösung 2) abgehebert und in Schalen aus Hartgummi von je 200 Liter Inhalt gegeben. Der gelbe Niederschlag wurde auf 6 Nutschen von je 10 Liter Fassung mit 2%iger Salpetersäure gewaschen und trocken gesaugt; die Waschflüssigkeit wurde zu Lösung 2 gegeben.

Diese Lösung 2, die das Molybdän, soweit es nicht mit Phosphat gefallen war, und mit ihm das Rhenium enthielt, wurde in den Schalen mit Ammoniak versetzt. Zu je 10 Liter Lösung wurde dann 1 Liter gelbes Schwefelammon (10% ig) gegeben und die Lösung mit 10% iger Schwefelsäure angesäuert. Der dabei entstehende braune Niederschlag von MoS_3 wurde mit der gesamten Lösung zum Absetzen in Fässer gefüllt. Nach einigen Tagen konnten wir die klare Lösung von dem gut abgesetzten Sulfidniederschlag (Niederschlag MoRe_1) abhebern. Die Lösung wurde, da sie nur $0,2\%$ vom Molybdän des Niederschlages enthielt, verworfen.

Der Niederschlag MoRe_1 wurde auf den Nutschen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 60° getrocknet. Das Gewicht des gesamten trockenen Niederschlages betrug 80 kg mit einem Gehalt von 18 kg Molybdänmetall. In diesem Molybdän war röntgenspektrographisch noch keine Spur von Rhenium bemerkbar. Das trockene Sulfid MoRe_1 wurde in den bereits genannten Porzellanschalen mit konzentrierter Salpetersäure aufgeschlossen, die Lösung mit Wasser verdünnt, vom Ungelösten (hauptsächlich nicht oxydierter Schwefel) abgenutscht und mit Ammoniak versetzt. Die

ammoniakalische Lösung (Lösung 3) enthielt einen so geringen Niederschlag, daß dieser nicht abgetrennt wurde. An einer Probe bestimmten wir den Molybdängehalt der Lösung und die Menge Natriumphosphat, die zu seiner Fällung gerade genügte. Dann wurde aus Lösung 3 durch Versetzen mit der erforderlichen Menge Na_2HPO_4 -Lösung und Salpetersäure das Ammoniummolybdänsäurephosphat (Mo 2) gefällt. Die über dem Niederschlag stehende Lösung wurde abgenutscht (Lösung 4). — Da der Niederschlag Mo 2 nach unseren Erfahrungen schon kleine Mengen Rhenium enthielt, wurde er in Ammoniak gelöst und durch Zusatz von Salpetersäure wieder ausgefällt.¹⁾ Die hierbei erhaltene Lösung wurde abfiltriert und mit Lösung 4 vereinigt. Aus Lösung 4 wurde durch Zusatz von Ammoniak, Schwefelammon und verdünnter Schwefelsäure Sulfid gefällt in derselben Weise, wie es bei Lösung 2 beschrieben wurde. Das so erhaltene Sulfid (MoRe 2) wog lufttrocken 11 kg und enthielt 2,9 kg Molybdänmetall. In diesem Molybdän war das Rhenium röntgenspektrographisch soeben deutlich zu erkennen.

Die weitere Aufarbeitung des Sulfids MoRe 2 wurde im chemischen Laboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt vorgenommen. Hierbei wurde der bisher eingeschlagene Weg zur Anreicherung des Rheniums zunächst beibehalten. So entstanden die Ammoniummolybdänsäurephosphat-Niederschläge Mo 3, Mo 4 und Mo 5, die wegen ihres steigenden Rheniumgehaltes immer öfter durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salpetersäure fraktioniert werden mußten. Die Sulfidniederschläge MoRe 3, MoRe 4 und MoRe 5 nahmen an Gewicht ab und an Rheniumgehalt zu. In Tabelle 5 sind die Gewichte dieser Niederschläge in Gramm (Spalte 2), die enthaltenen Molybdänmengen in Gramm (Spalte 3) und ihre Gehalte an Rhenium als Anteil der reduzierten Substanzen (Spalte 4) wiedergegeben.

Tabelle 5.
Rheniumgehalt der Sulfidfällungen (MoRe).

Bezeichnung des Sulfidniederschleges	Gewicht in g	Metallgewicht in g	Rheniumgehalt des Mo
MoRe 1	80000	18000	nicht bestimmt
MoRe 2	11000	2900	$0,3 \cdot 10^{-3}$
MoRe 3	1700	480	$2 \cdot 10^{-3}$
MoRe 4	380	145	$0,7 \cdot 10^{-2}$
MoRe 5	140	80	$1,3 \cdot 10^{-2}$

In dem zuletzt erhaltenen Sulfid MoRe 5 hatten sich verschiedene geringe Verunreinigungen des Molybdänglanzes angereichert, die be-

¹⁾ Vgl. S. 359.

fähig sind, säurebeständige Sulfide zu bilden, und die keinen Niederschlag mit Natriumphosphat in salpetersaurer Lösung geben. Die Wiedergabe der Analyse der metallischen Bestandteile dieses Sulfids MoRe 5 ist daher von gewissem Interesse (Tabelle 6).

Tabelle 6.

Zusammensetzung der reduzierten Fällung MoRe 5.

Element	Gehalt in %	Element	Gehalt in %
Mo	48	As	2
V	16	Pb	2
Cu	15	Re	1,3
Pt	8	Ir	0,5
Ni	4	Fe	0,5
Co	3		

Zur Entfernung von Nickel, Kupfer, Kobalt und Eisen wurde das Sulfid im Wasserstoffstrom bei 1000° reduziert; das reduzierte Produkt wurde mit 300 g NaOH + 50 g NaNO₃ in einer Silber- schale geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und die Lösung (Lösung 9) vom Rückstand abfiltriert. Da dieser Rückstand noch geringe Mengen Rhenium enthielt, wurde er in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit 10%iger Kalilauge versetzt. Der so erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, wieder in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Kalilauge versetzt. Die Hydroxydfällung enthielt nun keine Spur Rhenium mehr. Die Lösungen wurden zusammengefügt, mit Ammoniak und Schwefelammon versetzt und mit Schwefelsäure angesäuert. Das dabei ausgefallene Sulfid MoRe 6 wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet und im Wasserstoffstrom reduziert. Die reduzierte Substanz wog 56 g und hatte die in Tabelle 7 angegebene Zusammensetzung.

Tabelle 7.

Zusammensetzung der reduzierten Fällung MoRe 6.

Element	Gehalt in %	Element	Gehalt in %
Mo	68,5	Pt	1,5
V	23,0	Pb	1,5
As	3,0	Ir	0,8
Re	1,9		

Damit war das Anreicherungsverfahren (vgl. das Schema dieses Verfahrens auf S. 368) beendet; denn aus dem Endprodukt (MoRe 6) konnte das Rhenium durch Sublimation seiner flüchtigen Oxyde abgetrennt werden.

Das reduzierte Endprodukt der Rheniumanreicherung (MoRe 6) wurde in Mengen von 10 g in das Schiffchen *A* gefüllt und jedesmal etwa 10—15 Stunden unter abwechselndem Erhitzen und Abkühlen im Sauerstoffstrom behandelt. Hierbei sublimiert ein großer Teil

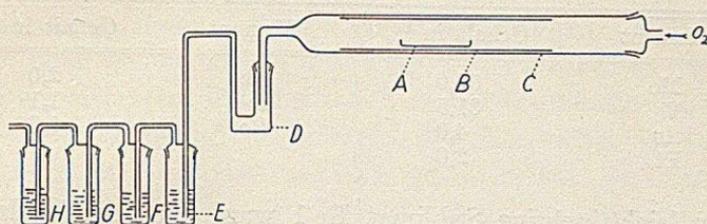


Fig. 1. Sublimationsapparat.

des Rheniums in Form von weißem Re_2O_8 und gelbem Re_2O_7 in die Vorlage *D* und in die Waschflaschen *E* bis *H*. Die mittlere Zusammensetzung dieses leichtflüchtigen Produktes, das wir Re_1 nennen wollen, ist in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8.

Zusammensetzung des reduzierten leichtflüchtigen Sublimates Re_1 .

Element	Gehalt in %
Re	93,5
Mo	5,0
As	1,2
Pb	0,2
Ni	0,05

Es stellt also ein Rohrrhenium dar.

An der Wandung des Einsatzrohres setzte sich ein weißer kristallinischer Niederschlag ab, der ungefähr die in Tabelle 9 folgende Zusammensetzung hatte.

Tabelle 9.

Zusammensetzung des reduzierten Sublimates Re_2 .

Element	Gehalt in %
Mo	82
Re	12
As	4
Pb	1
Ni	0,5
Pt	0,5

Er besteht also im wesentlichen aus einem stark rheniumhaltigen Molybdän (Re_2).

In dem Schiffchen blieb ein Rückstand (Re 3), der noch viel Molybdän, aber nur noch wenig Rhenium enthielt (vgl. Tabelle 10).

Tabelle 10.
Zusammensetzung des reduzierten Rückstandes Re 3.

Element	Gehalt in %	Element	Gehalt in %
Mo	59,0	Pb	2,0
V	31,5	Ir	1,1
As	4,0	Re	0,3
Pt	2,0		

Das leichtflüchtige Sublimat Re 1 wurde aus der Vorlage mit Salpetersäure herausgelöst, mit dem Inhalt der Waschflaschen vereinigt und mit Ammoniak, Schwefelammon und dann verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das dadurch gefällte Sulfid wurde abfiltriert und im Wasserstoffstrom reduziert. Das erhaltene Produkt wurde zur Reindarstellung des Rheniums (vgl. nächsten Abschnitt) benutzt.

Der schwerer flüchtige Anteil Re 2 wurde von dem Einsatzrohr B mit Ammoniak abgelöst, die Lösung mit gelbem Schwefelammon versetzt und einige Tage sich selbst überlassen. Im Laufe dieser Zeit schied sich das Rhenium als in Ammoniumpolysulfid fast unlösliches schwarzes Sulfid ab; dieses wurde abfiltriert, reduziert und mit Re 1 vereinigt. Aus dem Filtrat wurde durch Zusatz von Schwefelsäure ein Sulfidgemisch gefällt, das mit Re 3 vereinigt wurde.

Der Rückstand Re 3 der Sublimation enthielt hauptsächlich Vanadin, Molybdän und Platin, daneben wenig Rhenium. Er wurde in Königswasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak versetzt, der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat mit gelbem Schwefelammon versetzt und längere Zeit sich selbst überlassen. Das dabei ausgefallene schwarze Sulfid wurde abfiltriert und zu Re 1 gegeben. Aus seinem Filtrat wurde das Molybdän durch Zusatz von Salpetersäure und Natriumphosphat abgetrennt. Aus der restlichen Lösung wurde ein Teil des Vanadins durch Fällung des Ammoniumvanadats in ammoniakalischer, mit Chlorammon gesättigter Lösung entfernt. Aus dessen Filtrat wurde durch Zusatz von Schwefelammon und Schwefelsäure Sulfid gefällt. Dann erfolgte die Abtrennung des noch vorhandenen Rheniums vom Molybdän auch hier durch Sublimation der flüchtigen Rheniumoxyde im Sauerstoffstrom in der Sublimationsapparatur.

Durch die beschriebenen Methoden gelang es, etwa 95% des gesamten in MoRe 6 enthaltenen Rheniums in Form von Re 1 zu gewinnen.

Reindarstellung des Rheniums.

Die völlige Reinigung des Rheniums begann in derselben Weise wie die eben geschilderte Abtrennung dieses Elementes. Es wurde hierbei so verfahren, daß das durch langes Glühen im Wasserstoffstrom bei 1000° völlig von Schwefel und fast völlig von Arsen befreite Metall im Sauerstoffstrom auf nur etwa 150° erwärmt wurde. Dazu wurde die in Fig. 1 beschriebene Quarzapparatur benutzt. Es entwich ein Teil des Rheniums als sehr leicht flüchtiges Re_2O_8 , das in der mit fester Kohlensäure gekühlten Vorlage zum größten Teil kondensiert wurde. Die Erwärmung des Schiffchens wurde nach kurzer Zeit unterbrochen, da sich zeigte, daß die Bildung der weißen Nebel von Re_2O_8 nach vorangegangener Abkühlung jedesmal kräftiger einsetzte und so schneller fortschritt als bei anhaltendem Erwärmen. Durch 10—20fache Wiederholung dieses Verfahrens konnten etwa 75% des in das Schiffchen eingefüllten Rheniums in die Vorlage getrieben werden. Das übergegangene Rhenium-oxo-xyd wurde in der Vorlage mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet; dann wurde reiner Schwefelwasserstoff durch die Vorlage geleitet und diese langsam auf 80° erwärmt. Das Rheniumoxyd ging dabei in schwarzes Sulfid über. Dieses Sulfid wurde in der Vorlage durch längeres Glühen im Wasserstoffstrom bei 1000° zu Metall reduziert. Das Metall ließ sich durch Klopfen leicht aus der Vorlage entfernen. Derjenige Anteil des Oxyds, der bis in die mit Schwefelsäure beschickten Waschflaschen gegangen war, wurde durch Zusatz von Ammoniak, Schwefelammon und dann Schwefelsäure als Sulfid gefällt. Das Sulfid wurde auf einem Quarzfilter abfiltriert, im Wasserstoffstrom reduziert und aufs neue der Sublimation unterworfen. — Man muß bei der Reindarstellung des Rheniums Papierfilter vermeiden, da geringe Spuren von daraus bei der Reduktion entstehender Kohle die Verunreinigungen des Rohrheniums an Nickel, Kobalt und Platin (wahrscheinlich als leichtflüchtige Carbonylverbindungen) mit in das Destillat gehen lassen. — Der bei der langsamen Destillation im Sauerstoffstrom bei niedrigerer Temperatur im Schiffchen verbliebene Rückstand wurde durch stärkeres Erhitzen im Sauerstoff überdestilliert, dann reduziert und aufs neue im Sauerstoffstrom sublimiert. Auf diese Weise wurde das gesamte

Rhenium dreimal in die Vorlage destilliert und reduziert. Die Menge des Endproduktes betrug 1,042 g.

Ausbeute der Verfahren.

Bei der geringen Konzentration des Rheniums von etwa $2 \cdot 10^{-6}$ im Ausgangsmineral erschien es möglich, daß ein wesentlicher Teil dieses Metalles durch Mitreißen in die Phosphatniederschläge ging oder bei den Sulfidfällungen in Lösung blieb. Wir prüften deshalb während der Anreicherung alle als Abfallprodukte entstehenden Niederschläge und Lösungen auf ihren Rheniumgehalt, indem wir sie für sich als Ausgangsmaterial weiter auf Rhenium verarbeiteten.

Dabei zeigte sich, daß der Anteil, der uns bei den Sulfidfällungen entging, etwa 0,2% der Gesamtmenge an Rhenium war. In die Phosphatfällungen ging mit steigender Rheniumkonzentration der Lösungen immer mehr Rhenium ein. Wir unterwarfen sie daher in der bereits geschilderten Weise einer Fraktionierung durch Lösen in Ammoniak und Wiederausfällen mit Salpetersäure, bis ihre weitere Verarbeitung nicht mehr lohnte. Wir schätzen den Gesamtverlust, der trotz der mehrfachen Aufarbeitung der Niederschläge noch durch Eingehen des Rheniums in die Phosphatfällungen entstand, auf maximal 10%, so daß die Ausbeute an Rhenium bis zur Abtrennung etwa 90% ist.

Bei der „Abtrennung“ war die Ausbeute, wie schon auf S. 370 angegeben, 95%, bei der „Reindarstellung“ wieder 90%, so daß die gesamte Ausbeute an reinem Rheniummetall etwa 77% des im Ausgangsmineral enthaltenen Rheniums betrug.

Reinheitsprüfung.

Das in der beschriebenen Weise hergestellte 1,04 g Rhenium sollte zum Studium seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften dienen. Die Feststellung seines Reinheitsgrades war daher von großem Interesse, da dieser einen Rückschluß auf die Genauigkeit der an diesem Element ermittelten Konstanten erlaubt. Aus diesen Gründen führten wir eine möglichst umfassende Prüfung auf Verunreinigungen nach verschiedenen Methoden durch, ähnlich wie wir es bei den früher hergestellten 120 mg Rhenium getan hatten.

Die Art der Reindarstellung durch mehrfache Sublimation der flüchtigen Rheniumoxyde im Sauerstoffstrom bei niedriger Temperatur in sorgfältig gereinigten Quarzgefäßen schloß eine große Zahl von Elementen als Verunreinigungen aus. Als mögliche Bei-

mengungen kamen Metalle in Frage, die selbst ziemlich leicht flüchtige Oxyde bilden, wie Molybdän, Ruthenium, Osmium, Arsen, Antimon, Blei, Zink und Quecksilber, ferner von den Metalloiden Schwefel, Selen und Tellur, von den Gasen Wasserstoff und Sauerstoff.

Als physikalische Prüfungsmethoden der Reinheit verwandten wir das Funken- und das Röntgenspektrum. Zur Erzeugung des Funkenspektrums wurden 200 mg Rheniumpulver in einer Stahlpresse mit etwa 10000 Atm. zu einem Stäbchen gepreßt. Das Stäbchen wurde in einer Wasserstoffatmosphäre bei 1200° gesintert und dann in der Mitte durchgebrochen und die beiden kurzen Stäbe als Funkenstrecke benutzt. Der Funke wurde in einer sorgfältig gereinigten Wasserstoffatmosphäre erzeugt, das Spektrum im sichtbaren Teil in einem Glasspektroskop beobachtet und der sichtbare und der ultraviolette Teil von $7000\text{--}2000\text{ \AA}$ mit einem HILGERschen Quarzspektrographen photographiert. Durch Vergleich mit den Spektren zahlreicher anderer Elemente stellten wir fest, daß in dem Rheniumfunken außer den Wasserstofflinien die letzten Linien des Molybdäns schwach zu sehen waren. Durch vergleichende Versuche mit schwach molybdänhaltigem Wolfram und Osmium schätzten wir den Molybdängehalt des Rheniums auf 10^{-5} . Weiterhin waren vom Eisen die letzten Linien schwach sichtbar. Auch deren Stärke entsprach einer Verunreinigung von ungefähr 10^{-5} . Da sich Eisen aber mit keiner anderen Methode im Rheniumpulver nachweisen ließ, nehmen wir an, daß diese Verunreinigung durch die Stahlpresse in das Rhenium gebracht war.

Von den Elementen Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Ta, W, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Pb waren die letzten Linien nicht sichtbar, so daß keines von ihnen in einer Konzentration von mehr als 10^{-5} vorhanden sein dürfte. Im optischen Spektrum waren die Wasserstofflinien und die D-Linie des Natriums schwach zu erkennen, die bekannten Linien der übrigen Leichtmetalle fehlten.

Zur Aufnahme des Röntgenspektrogrammes wurden etwa 5 mg Rheniumpulver auf die Kupferantikathode einer Röntgenröhre mit Wolframglühspirale gebracht und dann kräftige Aufnahmen über das ganze Gebiet von $3,0\text{--}0,4\text{ \AA}$ gemacht, also über das Gebiet vom Scandium bis Uran. Außer den Linien von Kupfer und Wolfram, die der Apparatur entstammten, war auf den Spektrogrammen nur die vollständige L-Serie des Rheniums sichtbar. Da die Empfindlichkeit bei der benutzten Arbeitsweise im Mittel $2 \cdot 10^{-4}$ betrug, war nachgewiesen, daß von allen Elementen (des festen Aggregatzustandes),

die im periodischen System zwischen Scandium und Uran stehen, keines zu mehr als $2 \cdot 10^{-4}$ anwesend war. Nicht erfaßt von dieser Prüfung waren Kupfer und Wolfram, sowie die leichtflüchtigen Elemente Chlor, Brom, Jod und Quecksilber.

Weiterhin prüften wir das Rhenium auf metallische Verunreinigungen, die wegen ihrer Verwandtschaft event. zu erwarten waren, durch empfindliche chemische, charakteristische Reaktionen der betreffenden Metalle, so z. B. auf Arsen (AsH_3 nach MARSH), Molybdän (Xanthogensäure), Kupfer (Ammoniak und Cupferon), Osmium (Gerbsäure), Ruthenium (Hydrolyse der salzsauren Lösung beim Kochen), und fanden, daß von den genannten Elementen keine Spur nachzuweisen war. Auf Schwefel und Selen wurde in der Weise geprüft, daß 200 mg Rheniumpulver im Sauerstoffstrom verbrannt und die Verbrennungsprodukte in Barytwasser aufgefangen wurden; nach Oxydation der Lösung mit verdünnter Salpetersäure ließ sich keine Spur von Sulfat oder Selenat darin nachweisen. — Für die Gegenwart von Sauerstoff ist Rheniumpulver selbst ein empfindliches Reagens. Erwärmt man nämlich Rhenium, das durch Liegen an der Luft eine geringe Menge Sauerstoff aufgenommen hat, vorsichtig im Wasserstoffstrom, so entweicht Re_2O_8 als weißer Nebel, der an heißen Stellen des Verbrennungsrohres einen glänzenden Spiegel von metallischem Rhenium abscheidet. Das im Wasserstoffstrom reduzierte, gepreßte und gesinterte Rhenium zeigte diese Erscheinung nicht. Rheniumpulver absorbiert in der Kälte etwas Wasserstoff, der sich durch Erwärmen des Metalles im Vakuum auf 600° leicht austreiben läßt. Man kann seine Gegenwart und sein allmähliches Verschwinden beim Abpumpen mit Hilfe seines Spektrums verfolgen.

Die bereits durch das Funkenspektrum festgestellte geringe Verunreinigung des Rheniums mit Molybdän, dazu eine ähnlich kleine Beimengung von Arsen, ließ sich auch auf chemischem Wege bestimmen, nämlich bei Gelegenheit der Messung der Löslichkeit von Rheniumsulfid in Schwefelammon. Es wurden 0,5 g Rhenium als Re_2O_7 in Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak und Ammoniumpolysulfid versetzt und sich selbst überlassen. Nach 2 Tagen wurde das ausgeschiedene Rheniumsulfid abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das jetzt ausfallende Sulfid wurde abfiltriert, im Wasserstoffstrom reduziert und röntgenspektrographisch untersucht. Es zeigte einen Gehalt von einigen Promille Molybdän und Arsen. Aus diesem Gehalt und der Menge

des Sulfids ließ sich errechnen, daß die Verunreinigung des Rheniums mit Molybdän etwa $2 \cdot 10^{-5}$, die mit Arsen etwa $1 \cdot 10^{-5}$ war; also war der Befund in bezug auf den Molybdängehalt in befriedigender Übereinstimmung mit dem Ergebnis des Funkenspektrums.

Aus den Resultaten der genannten Untersuchungen schließen wir, daß sich in dem von uns hergestellten Rhenium keine Verunreinigungen von mehr als $2 \cdot 10^{-4}$ (Empfindlichkeitsgrenze der Röntgenspektrographie) befand. Nach der Art der Herstellung ist es wahrscheinlich, daß der Reinheitsgrad noch höher ist und daß die Summe der Verunreinigungen 10^{-4} nicht übersteigt.

Berlin, Physikalisch - Technische Reichsanstalt, Chemisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. August 1929.

Über die Wirkung elektrischer Entladungen auf chemische Reaktionen.

VON ROBERT SCHWARZ UND WERNER KUNZER.

Die primäre Wirkung des Elektronenstoßes auf Moleküle äußert sich im allgemeinen als eine Zersetzung, sie kann jedoch unter geeigneten Umständen Anlaß zur Synthese werden, wenn entweder Elementarmoleküle in Atome zerlegt, aktiviert oder angeregt werden, oder bei der Zerlegung zusammengesetzter Moleküle Spaltstücke entstehen, die sekundär zu neuartigen Molekülen zusammentreten. Zum ersten Fall gehören die zahlreichen Synthesen von Verbindungen mit Hilfe „aktiver“ Elemente, als ein interessantes Beispiel für den zweiten Fall nennen wir die kürzlich von BREDIG, KÖNIG u. WAGNER¹⁾ durchgeführte Synthese des Hydrazins aus Ammoniak. Das Verhalten des Schwefelwasserstoffs im Felde elektrischer Entladungen über das wir vor kurzem berichteten²⁾, zeigt, daß alle Fälle nebeneinander eintreten können, nämlich Zersetzung in die Komponenten, Rückbildung aus diesen unter bestimmten Bedingungen durch Aktivierung, und Bildung neuer Moleküle, in diesem Fall von Polyschwefelwasserstoff aus den intermediär entstandenen radikalartigen Spaltprodukten.

Im folgenden soll über eine Anzahl verschiedenartiger Versuche berichtet werden, bei denen die stille elektrische Entladung als synthetisches Hilfsmittel zur Anwendung gebracht wurde.

I. Synthese von Sulfurylchlorid.

Bekanntlich vereinigen sich Schwefeldioxyd und Chlor unter Einfluß von Katalysatoren wie Campher oder Tierkohle zu Sulfurylchlorid. Wir versuchten diese Synthese auch ohne Kontaktsubstanzen durch eine Anregung der Gase mittels elektrischer Entladungen durchzuführen und konnten feststellen, daß in der Tat eine Bildung des Sulfurylchlorides auf diesem Wege glatt zu erreichen ist.

¹⁾ BREDIG, KÖNIG u. WAGNER, Z. phys. Chem. 1928, S. 211.

²⁾ R. SCHWARZ u. W. KUNZER, Z. anorg. u. allg. Chem. 183 (1929), 287.

Schwefeldioxyd und Chlor wurden nach sorgfältiger Trocknung und Mischung im gleichen Strömungsverhältnis bei 20° durch einen Sechsröhren-Siemens-Elektrisorator geführt. Nach Verlassen desselben wurden die Gase durch auf 0° gekühlte Gasfallen geleitet. Das Kondensat wurde rektifiziert und hierbei etwa 3 g Sulfurylchlorid erhalten. Diese Menge bildete sich innerhalb eines Zeitraumes von 48 Stunden, während denen stündlich je 9 Liter Schwefeldioxyd bzw. 9 Liter Chlor durch die Apparatur gingen. Aus den in diesen Versuchen angewendeten 135 g Chlor und 125 g Schwefeldioxyd waren 3 g also etwa 1,1% umgesetzt worden. Blindversuche zeigten, daß unter dem katalytischen Einfluß der Gefäßwand selbst unter sonst gleichen Bedingungen nur 0,6 g also 0,2% entstehen.

2. Versuche zur Darstellung von Sulfurylbromid.

Wir versuchten, diese Verbindung in analoger Weise aus Brom und Schwefeldioxyd im Elektrisorator zu erhalten, hatten aber hierbei keinen Erfolg. Einmal mit diesem Gegenstand beschäftigt, prüften wir eine Angabe von ODLING¹⁾, wonach SO₂ und Br₂ im Sonnenlicht zu Sulfurylbromid in Gestalt einer „weißen, festen, flüchtigen Kristallmasse“ zusammentreten sollen nach, indem wir 4 cm³ flüssiges SO₂ und 0,5 cm³ Brom in ein Quarzglasrohr einschmolzen und 48 Stunden den Strahlen einer Quecksilberlampe aussetzten. Irgendein Reaktionsprodukt war jedoch nicht zu fassen.

3. Über die Einwirkung von Teslaentladungen auf Brom.

C. KELLNER²⁾ hat eine äußerst merkwürdige Beobachtung beschrieben, nach der sich Brom bei der Einwirkung von Teslaentladungen in eine zweite, bei Raumtemperatur feste Modifikation umwandeln soll. Diese Versuche wurden wiederholt und zwar unter möglichst genauer Einhaltung der von KELLNER angegebenen Bedingungen. Das Brom wurde aufs sorgfältigste über Kaliumbromid, Calciumoxyd und Phosphorpentoxyd im Vakuum destilliert. Die Elektrisorator-Röhren hatten die gleiche Form wie die von KELLNER benutzten und besaßen folgende Ausmaße: Weite des Entladungsraums 28,5 mm bzw. 13,5, äußerer Durchmesser der Entladungsröhre 50 bzw. 30 mm, Wandstärke 1,5 mm. Höhe des inneren Entladungsrohrs 110 mm. Die beiden Gefäße waren durch ein Verbindungsrohr miteinander verschmolzen, so daß das Brom abwechselnd

¹⁾ ODLING, J. B. 1854, S. 308.

²⁾ C. KELLNER, Z. Elektrochem. 1902, S. 500.

von dem einen in das andere Rohr destilliert werden konnte. Als Stromquelle diente Wechselstrom mit einer Frequenz von 50 Perioden und einer Spannung von 120 V, der durch einen Transformator auf 8,8 kV umgeformt wurde. Zwischen den Sekundärklemmen dieses Transformators und den Primärklemmen des Tesla-Transformers, lag eine wassergekühlte Zinkfunkenstrecke, drei Leidener Flaschen und zwei variable Selbstinduktionen. Durch Variation der letzteren wurde auf Resonanz abgestimmt und so die Entladung in den beiden Elektrizatorröhren geregelt.

Etwa 2 cm³ Brom wurde in eine der Röhren gebracht und während ständigen Hin- und Herdestillierens 12 Stunden der Wirkung der Teslaentladung ausgesetzt.

Irgendeine Veränderung des Broms konnte jedoch nicht beobachtet werden, und wir müssen daher die Angaben KELLNER's als nicht reproduzierbar bezeichnen.

Möglicherweise ist die von KELLNER beobachtete Erscheinung auf eine Vereinigung des Broms mit Verunreinigungen oder mit Substanzen aus dem Glas zurückzuführen.

Die Frage, ob Brom einer Aktivierung durch elektrische Entladungen zugänglich ist, wurde an Hand einer großen Reihe von Experimenten zu klären versucht.

Das unter der Wirkung der elektrischen Entladung stehende Brom wurde auf seine Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff, Stickstoff und Silber geprüft.

Sorgfältig getrockneter Bromdampf wurde mit Sauerstoff von Atmosphärendruck gemischt. Das Gasgemisch trat durch eine feine Düse in einen Sechsröhren-Elektrisor mit daran anschließenden Kondensationsgefäßen ein, die während des ganzen Versuches unter Vakuum standen. Nach achtstündiger Dauer des Versuches wurde der Inhalt der Kondensationsgefäße im Vakuum abdestilliert, wobei das kondensierte Brom ohne Hinterlassung eines Rückstandes flüchtig ging. Weitere Versuche wurden unter vielseitigen Änderungen der Bedingungen vorgenommen. Variationen des Druckes und der Temperatur bis herunter auf -79° , auch Teslaentladungen zeitigten ebenfalls kein positives Ergebnis. Nach Versuchen von B. LEWIS u. H. J. SCHUMACHER¹⁾ existiert zwar ein Bromoxyd (der Formel Br_3O_2), es ist aber nur unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen faßbar und beständig, jedenfalls ist es nicht durch „Aktivierung“ des Broms zu erhalten.

¹⁾ B. LEWIS u. H. J. SCHUMACHER, Z. anorg. u. allg. Chem. 182 (1929), 182.

Kurz erwähnt sei, daß auch Brom und Stickstoff unter analogen Bedingungen nicht miteinander in Reaktion zu bringen sind.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten des im elektrischen Felde vorbehandelten Broms gegen Silber. Das Metall befand sich bei dahingehenden Versuchen in einer Glaskammer, die durch Schlitze an die letzte Röhre eines Sechsröhren-Elektrosators angesetzt wurde und nach dem Versuche mitsamt dem Metall zur Wägung kam. Die nachstehende Tabelle enthält die Daten einiger derartiger Versuche (mit B sind die Blind- mit H die Hochspannungsversuche bezeichnet). Man gewinnt den Eindruck, daß das Brom beim Durchgang durch die elektrische Entladung eher eine Passivierung als eine Aktivierung erfahren hat. Möglicherweise ist der Effekt durch die Entfernung der letzten Spuren von Wasser durch das elektrische Feld bedingt.

Tabelle 1.

Art des Versuchs	Menge Ag in g	Oberfläche in cm ²	Gewicht nach der Reaktion	Differenz	Dauer
B	0,5702	5,7	0,5752	0,0050	} 3 Stunden 40 cm ³ Brom
H	0,3860	3,6	0,3873	0,0013	
B	0,2854	2,7	0,2932	0,0078	} 6 Stunden 65 cm ³ Brom
H	0,2736	2,7	0,2754	0,0018	

4. Über die Beeinflussung der katalytischen Fähigkeiten von Kontaktplatin durch Beladung mit verschiedenen Gasen.

Vor einigen Jahren haben R. SCHWARZ u. M. KLINGENFUSS¹⁾ gefunden, daß Kontaktplatin durch Röntgenstrahlen aktiviert zu werden vermag. Die Wirkung der Röntgenstrahlen, bzw. der durch diese hervorgerufenen β -Strahlen beruht auf einer Spaltung, gewissermaßen einer Photolyse des Wassers, der hierbei entstehende Sauerstoff wird in aktiver Form vom Platin gebunden. Die Aktivierung des Platinkontaktes ist also an Wasserdampf und Sauerstoff gebunden. Es besteht eine direkte Proportion zwischen Sauerstoffgehalt und katalytischer Fähigkeit.

In Erweiterung dieser Arbeit untersuchten wir die Beeinflussung der katalytischen Fähigkeiten von Kontaktplatin durch Gase, die hochgespannten elektrischen Strömen ausgesetzt worden waren. Als verhältnismäßig leicht durchzuführende Prozesse wurde das Schwefelsäurekontaktverfahren und die Ammoniak-Oxydation gewählt. Die Versuchsanordnung war folgende: In einer Röhre aus schwer schmelz-

¹⁾ R. SCHWARZ u. M. KLINGENFUSS, Z. Elektrochem. 28 (1922), 472; 29 (1923), 470.

barem Glase befand sich der Platinasbestkontakt. Das Schwefeldioxyd bzw. Ammoniak wurde zunächst in einer Pipette von 250 cm^3 Inhalt, ersteres über Paraffinöl, letzteres über Quecksilber aufgefangen. Von da aus traten definierte Mengen Schwefeldioxyd oder Ammoniak durch einen Strömungsmesser mit Hilfe einer Niveaueugel in den Kontaktofen. Die zur Oxydation nötige Luft wurde einem Gasometer entnommen, über Chlorcalcium getrocknet und ebenfalls durch einen Strömungsmesser nach dem Reaktionsraum geleitet. Schwefeldioxyd und Ammoniak wurden zwecks Beladung mit Wasserdampf durch eine Waschflasche mit Wasser geleitet. Das Verhältnis Luft : Schwefeldioxyd war $7,5 : 1$, das Verhältnis Ammoniak : Luft $1 : 12$. Die Temperatur des in einem elektrischen Ofen liegenden Kontaktrohres wurde auf 260° gehalten. Als Kontakt wurde 10%iger Platinasbest, bereitet nach der Vorschrift von WARREN¹⁾, genommen, der in etwa 2 cm Länge in dem 55 cm langen Kontaktrohr ausgebreitet wurde. Der übrige Raum wurde mit Glaswolle ausgefüllt. An das Kontaktrohr schloß sich ein Dreiwegehahn an, der einerseits zum Abzug andererseits in die Absorptionsgefäße führte. Diese bestanden aus vier hintereinander geschalteten Waschflaschen, die in den SO_2 -Versuchen mit 35%iger Kalilauge und je 1 cm^3 Gelatinelösung beschickt waren. Bei den SO_2 -Versuchen wurden sie in einer Eiskochsalzmischung auf -10° gekühlt. Im Falle der Ammoniak-Versuche waren die Absorptionsgefäße mit $n/10$ -Schwefelsäure gefüllt.

Nachdem der Ofen auf die gewählte Temperatur von 260° erhitzt war, wurde das Schwefeldioxyd-Luft- bzw. Ammoniak-Luftgemisch unter Beobachtung der festgelegten Strömungsgeschwindigkeiten durch den Kontaktofen in die Absorptionsanlage geleitet. Nach Überdrücken der definierten Gasmengen wurde in beiden Fällen 20 Minuten lang Luft nachgespült, um die Reaktionsprodukte quantitativ in der Vorlage zu sammeln.

Zur Analyse wurde beim Schwefelsäurekontaktverfahren der Inhalt der Vorlagen auf 500 cm^3 aufgefüllt und in jeweils 25 cm^3 jodometrisch das Schwefeldioxyd bestimmt. Auf die Bestimmung des Schwefeltrioxyds wurde verzichtet, da es nicht gelang, die Trioxydnebel quantitativ zurückzuhalten. Da das ursprüngliche Volumen des SO_2 bekannt war, konnte der gebildete Anteil SO_3 aus der Differenz berechnet werden. Beim Prozeß der Ammoniakverbrennung wurde

¹⁾ WARREN, C. 1894 I. 853.

das nicht umgesetzte Ammoniak nach Destillation aus den Vorlagen titrimetrisch bestimmt und das gebildete Stickoxyd aus der Differenz gegenüber dem angewandten Volumen Ammoniak berechnet.

Die Vorbehandlung des Platinasbests erfolgte in der Weise, daß dieser zwischen den inneren und äußeren Belag eines zu diesem Behufe auseinandernehmbaren Elektrisors gebracht und unter Durchleitung der verschiedenen Gase bestimmten Zeiten der stillen Entladung ausgesetzt wurde, die ein Transformator vom Übersetzungsverhältnis 110 : 8000 V lieferte.

Führt man unter den oben angegebenen Volumverhältnissen die Kontaktprozesse bei 400° durch, so erhält man fast quantitative Ausbeuten an SO_3 oder NO . Um den Effekt der Vorbehandlung des Kontaktes deutlich hervortreten zu lassen, wurde die Temperatur von 260° gewählt, bei der wesentlich kleinere Ausbeuten an Schwefeltrioxyd und Stickoxyd entstehen. Freilich konnte insbesondere während der Ammoniakoxydation infolge der stark exothermen Reaktion die Temperatur nicht konstant gehalten werden, sie stieg während des Versuches um 50° und mehr an.

Um den Effekt der Vorbehandlung aufzuheben, wurde der Kontakt nach jedem Versuch regeneriert, indem er jeweils 90 Minuten lang im Luftstrom auf 400° erhitzt wurde.

Die Versuchsergebnisse finden sich in den Tabellen 2 und 3. Die Vorbehandlung mit Ozon lähmt die Wirksamkeit des Kontaktplatins in starkem Maße. Abhängigkeit von der Dauer der Einwirkung des Ozons ist klar zu erkennen. Es erscheint gleichgültig, ob fertiges Ozon verwendet wird (Versuche 7—9) oder ob der Katalysator im Sauerstoffstrom der Entladung ausgesetzt wird, das Ozon also über dem Metall selbst erzeugt wird (Versuche 10—12). Der gleiche Effekt zeigt sich auch bei der Ammoniakoxydation (25, 29, 32) zugehörige Blindversuche 22—24, 27, 28, 30, 31).

Wird der Kontakt im Luftstrom erhitzt, so erholt er sich langsam. Nach einstündiger Behandlung erhält er seine ursprüngliche Wirksamkeit wieder, nach anderthalb Stunden erscheint seine katalytische Fähigkeit sogar gesteigert (26, 30, 31, 27, 28, 33, 34).

Die Beladung mit molekularem Sauerstoff ist ohne wesentlichen Einfluß (35—37, 58). Das gleiche gilt für molekularen Wasserstoff betreffs der Reaktion $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ (15).

Beträchtlich ist wiederum der Effekt der Behandlung mit Wasserstoff im elektrischen Feld. Sowohl die Ausbeuten an SO_3 wie

Tabelle 2.

 $T = 260^\circ$. Zeitdauer 15 Minuten. $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ -Prozeß.

Nr.	1 n-Jod in cm^3	SO_2 in cm^3	SO_3 in cm^3	SO_2 in %	SO_3 in %	Bemerkungen
1	15,00	164,2	85,8	66,0	34,0	Blindversuche
2	15,36	168,1	81,9	67,2	32,8	
3	15,14	165,7	84,3	66,3	33,7	
4	15,52	169,9	80,1	67,9	32,1	
5	13,0	142,3	66,2	68,2	31,8	
6	13,2	144,5	64,0	69,3	30,7	
Versuche mit Sauerstoff.						
7	19,32	211,5	38,5	84,6	15,4	Ozon $\frac{1}{2}$ Stunde
8	21,12	231,2	18,8	92,5	7,5	„ $1\frac{1}{2}$ Stunde
9	14,60	159,8	90,2	63,9	36,1	Ozon u. auf 400° erhitzt
10	20,84	228,1	21,9	91,2	8,8	E^1) im O_2 -Strom 2 Stunden
11	22,34	244,5	4,5	97,8	2,2	E im O_2 -Strom 3 Stunden
12	16,8	184	24,5	88,7	11,8	E im O_2 -Strom $\frac{3}{4}$ Stunden
Versuche mit Wasserstoff.						
13	17,12	187,4	62,6	75,0	25,0	E im H_2 -Strom 2 Stunden
14	18,48	202,3	47,7	80,9	19,1	E im H_2 -Strom $3\frac{1}{2}$ Stunden
15	14,54	159,1	90,9	63,6	36,4	H_2 -Strom ohne Entladung
Versuch mit Argon.						
16	14,8	162	88,0	64,8	35,2	E im Argonstrom

¹⁾ E = Elektrische Entladung.

Tabelle 3.

 $T = 260^\circ$. Zeitdauer 15 Minuten. $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$ -Prozeß.

Nr.	NH_3 in g	NH_3 in cm^3	NH_3 in %	NO in %	Bemerkungen
22	0,0251	32,59	17,6	82,4	Blindversuche
23	0,0246	32,04	17,3	82,7	„
24	0,0281	36,46	19,2	80,8	„
25	0,1277	165,8	87,7	12,3	E im Sauerstoffstrom 2 Stunden
26	0,1192	154,6	82,6	17,4	Katalysator von Vers. 25 15 Min. im Luftstrom bei $400-500^\circ$ behandelt
27	0,0051	6,6	3,6	96,4	Katalysator von Vers. 25 90 Min. im
28	0,0059	7,7	4,2	95,8	elektrischen Ofen an der Luft erhitzt
29	0,0357	46,39	25,2	74,8	E 12 Min. lang im Sauerstoffstrom
30	0,0289	37,6	20,2	79,8	60 Min. lang im elektrischen Ofen er-
31	0,0272	35,4	19,0	81,0	hitzt (Luftstrom)
32	0,0800	103,9	55,72	44,2	E 27 Min. lang im Sauerstoffstrom
33	0,0340	44,2	23,7	76,3	Katalysator von Versuch 32, 60 Min.
24	0,0349	45,3	24,3	75,7	regeneriert im Luftstrom
35	0,0264	34,25	18,65	81,3	40 Min. lang über den Katalysator
36	0,02596	33,7	18,4	81,6	molekularen Sauerstoff geleitet
37	0,0264	34,3	18,7	81,3	60 Min. lang über den Katalysator
					molekularen Sauerstoff geleitet
50	0,0306	39,77	21,3	78,7	Blindversuche
52	0,0306	39,77	21,3	78,7	„
58	0,0392	50,82	28,0	72,0	10 Min. lang über den Katalysator
					molekularen Sauerstoff geleitet
59	0,1149	49,1	82,1	17,9	E 8 Min. lang über den Katalysator
					H_2 geleitet

an NO sinken, im ersten Fall nicht so stark wie bei der Ozonisierung, im letzteren in noch bedeutenderem Maße (13, 14, 59).

Eine Vorbehandlung des Platins im Argonstrom unter Anlegung des elektrischen Feldes ist, wie zu erwarten, ohne jeden Einfluß (16).

Es ergibt sich also, daß die aktivierten Gase den Platinkontakt sehr energisch angreifen und in seiner katalytischen Fähigkeit hemmend beeinflussen. Die Vergiftung ist zweifellos dadurch erklärbar, daß an der Oberfläche des Metalls eine Verbindung — Oxyd bzw. Hydrid — gebildet wird, die katalytisch unwirksam ist. Die Tatsache, daß die eingangs erwähnte Röntgenbestrahlung, die ja auch eine Speicherung von Sauerstoff im Kontakt bewirkt¹⁾, sich in einer Aktivierung der katalytischen Fähigkeit auswirkt, ist nun wohl nicht anders zu deuten, als daß in diesem Falle der bei der Zerlegung der Wassermoleküle freiwerdende Sauerstoff in atomarer Form im Platin gelöst wird und kein Platinoxid bildet.

Welche Mengen von Sauerstoff bei der Behandlung mit Ozon vom Platin gebunden werden, ergibt sich aus einigen Versuchen, die mit reinem Platinschwarz angestellt wurden. Dieses wurde zunächst zwecks vollständiger Befreiung von Sauerstoff 4 Stunden in einem gut gereinigten Stickstoffstrom auf 600° erhitzt. In wäßrige Jodwasserstoffsäure eingetragen, macht dieses Präparat kein Jod frei. Zweistündige Behandlung mit molekularem Sauerstoff bedingt eine geringe Jodausscheidung, die nach 21 Stunden mit n/100-Thiosulfat bestimmt wurde. Die aufgenommene Menge Sauerstoff betrug 0,18%. Wurde das Platin im Siemensrohr unter Durchleiten von Sauerstoff 2 Stunden der elektrischen Entladung ausgesetzt, so nahm es bis zu 0,8% Sauerstoff auf (Tab. 4).

Tabelle 4.

Präparat	Einwage	n/100-Thio- sulfat cm ³	Gebundener in g	Sauerstoff in Proz.
Pt rein	0,2134	0	—	—
Mit O ₂ behandelt . .	0,2086	4,8	0,0028	0,18
Mit O ₃ behandelt . .	0,1770	17,5	0,0014	0,79
Mit O ₃ behandelt . .	0,2458	24,0	0,0019	0,79

¹⁾ R. SCHWARZ u. M. KLINGENFUSS, Z. Elektrochem. 29 (1923), 470.

Frankfurt a. M., Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. August 1929.

Über einige neue Kobaltite vom Spinelltypus.

VON SVEN HOLGERSSON UND ALDO KARLSSON.

Mit 6 Figuren im Text.

Die allgemeine Zusammensetzung der Glieder der Spinellmineralien läßt sich, wie bekannt, in dualistischer Weise in der Form $\bar{R}O \cdot \bar{R}_2O_3$ schreiben. Seit jeher teilt man sie in zwei Untergruppen, die Aluminate, welche dem Spinell nahestehen und die dem Magnetit näher verwandten Ferrite (und Chromite). Die Glieder der ersten Gruppe, die Aluminate — allgemeine Formel $RAI_2O_4 (RO \cdot Al_2O_3)$ — unterscheiden sich auch in bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften: geringeres spez. Gewicht, höhere Härte, fehlender Metallglanz usw. von den Ferriten (und Chromiten) — allgemeine Formel $RFe_2O_4 (RO \cdot Fe_2O_3)$ bzw. $RCo_2O_4 (RO \cdot Co_2O_3)$.

Künstlich lassen sich die Spinelle beim Erhitzen gewisser basischer Oxyde, wie MgO , CoO , NiO , ZnO u. a. mit den dabei als Säureanhydriden wirkenden Sesquioxyden Al_2O_3 , Fe_2O_3 und Cr_2O_3 darstellen. Außer durch direktes Erhitzen der beiden Oxyde kann man auch Salze verwenden (erhitzen), die in der Hitze in den in Rede stehenden Oxyden leicht spalten. Es läßt sich z. B. $CoAl_2O_4$ sowohl durch Erhitzen von CoO und Al_2O_3 , als auch durch Erhitzen von Kobaltnitrat und Aluminiumsulfat darstellen.

Es liegt jetzt nahe bei der Hand, zu prüfen, wie die mit den Sesquioxyden Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 analogen Verbindungen Co_2O_3 und Ni_2O_3 sich beim Glühen zusammen mit den dem zweiwertigen Sättigungsstadium der Metalle entsprechenden Oxyden (wie MgO , ZnO usw.) verhalten. Von den in dieser Richtung angestellten Versuchen, wobei wirklich einige Verbindungen dargestellt werden sollen, sind vor allem die Untersuchungen von ROUSSEAU¹⁾ und DUFAU²⁾ zu nennen. In der Literatur gelten die von ROUSSEAU dargestellten $BaO \cdot 2CoO_2$ und $BaO \cdot CoO_2$ und weiter das von DUFAU dargestellte Magnesiumkobaltit, $MgO \cdot CoO_2$, als ziemlich sicher. ROUSSEAU erhitzte im Pt-

¹⁾ ROUSSEAU, Compt. rend. 109 (1889), 64.

²⁾ DUFAU, Ann. chim. phys. (7) 12 (1897), 279.

Tiegel kristallisiertes BaCl_2 oder BaBr_2 mit wasserfreiem Baryt zur Rotglut mit sukzessiven Zusätzen von Co_2O_3 . Der entstandenen schwarzen, hexagonal kristallisierenden Verbindung soll, nach ROUSSEAU, die Formel $\text{BaO} \cdot 2 \text{CoO}_2$ zukommen. Sie geht bei noch höherer Temperatur ($1000\text{--}1100^\circ$) in $\text{BaO} \cdot \text{CoO}_2$, Bariumkobaltit, über. Oberhalb dieser Temperatur wird die Verbindung wieder zersetzt. ROUSSEAU meint, Co_2O_3 ist als $\text{CoO} \cdot \text{CoO}_2$, somit als Kobaltkobaltit, aufzufassen, in welchem das CoO bei höheren Temperaturen durch die stärkere Base ersetzt werden kann.

DUFAU erhitzte 75 g MgO und 150 g Co_2O_3 im MOISSAN'schen Ofen bei 300 Amp. und 70 Volt. Das Glühprodukt ist, nach DUFAU, ein Magnesiumkobaltit, $\text{MgO} \cdot \text{CoO}_2$. Versuche in ganz analoger Weise, Kobaltite von Ca, Sr und Ba darzustellen, scheiterten jedoch. HEDVALL¹⁾ hat die Versuche von DUFAU wiederholt (erhitzt wurde sowohl im Gebläseofen, wie in der Lichtbogenhitze) in der Absicht, Kobaltite von Mg, Ca, Sr und Ba darzustellen. Weder bei 1100° noch in der Lichtbogenhitze bildete sich jedoch ein Magnesiumkobaltit. Nach HEDVALL „scheint indessen die Wahrscheinlichkeit einer Entstehung der Kobaltite von Ca, Sr und Ba etwas größer zu sein“. HOLGERSSON²⁾ erhitzte zwecks röntgenographischer Untersuchung des Glühproduktes: $1 \text{MgO} + 1 \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{KCl}$ (Flußmittel) etwa 3 Stunden. Das Röntgenogramm des Glühproduktes zeigte reguläres Gitter, die Intensitäten der Reflexionen waren diejenigen eines NaCl -Gitters. Eine genaue Prüfung zeigte, daß hier ein ganz homogener Mischkristall von MgO und CoO gebildet war. Der berechnete Gitterparameter des gemeinsamen Gitters hatte somit einen Wert zwischen demjenigen des MgO und CoO . Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen wurde auch eine Aufnahme nach der DEBYE-SCHERRER'schen Methode von dem bei dem Versuche verwendeten Kobaltoxyd, Co_2O_3 (MERCK's Präparat) gemacht. Das Photogramm war vollkommen identisch mit einem Co_3O_4 -Röntgenogramm.³⁾ Das Kobaltoxydpräparat von MERCK bestand somit fast

¹⁾ HEDVALL, Über Reaktionsprodukte von Kobaltoxyden mit anderen Metalloxyden bei hohen Temperaturen. Diss. Uppsala 1915, S. 163.

²⁾ HOLGERSSON, Röntgenographische Untersuchungen der Mineralien der Spinellgruppe und von synthetisch dargestellten Substanzen vom Spinelltypus. (Lunds Universitets Årsskrift. N. F. Avd. 2., Bd. 23, Nr. 9.) Diss. Lund 1927, S. 98.

³⁾ Anmerkung. Das Temperaturgebiet, in welchem das Kobaltoxydul, Co_3O_4 , beständig ist, liegt zwischen etwa 200° und 900° C. Bei Erhitzungen über diese Temperatur hinaus geht Co_3O_4 in CoO , Kobaltoxydul, über.

ausschließlich aus Co_3O_4 . Um die Sache näher klarzulegen, wurde Kobaltoxyd nach drei verschiedenen Methoden (den Methoden von PROUST, HESS und THOMPSON) dargestellt und die dabei erhaltenen Präparate röntgenographisch untersucht. Alle drei Photogramme waren untereinander identisch und zeigten nur Interferenzen, die denen des Kobaltoxyoxyduls, Co_3O_4 , entsprechen. Der weit überwiegende Teil der Präparate bestand somit aus Co_3O_4 . Daß man durch Erhitzen von Kobaltoxyd zusammen mit bzw. basischen Oxyden auf hohe Temperaturen keine sicheren Kobaltite hat darstellen können, ist wohl hieraus recht erklärlich.

Bei den von uns angestellten Versuchen, Kobaltite darzustellen, haben wir deshalb hauptsächlich auf relativ niedrige Temperaturen erhitzt und statt der Oxyde entsprechende Salze, die beim Glühen leicht in Oxyde spalten, verwendet. Vor allem kommen hier die Nitrats in Betracht, z. B. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 (+ 6\text{H}_2\text{O})$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 (+ 6\text{H}_2\text{O})$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 (+ 6\text{H}_2\text{O})$ usw., die zusammen mit $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 (+ 6\text{H}_2\text{O})$ in berechneten Mengen erhitzt wurden. Auf diese Weise ist es uns in der Tat gelungen, eine Reihe Kobaltite vom Spinelltypus von der allgemeinen Formel RCo_2O_4 darzustellen.

Darstellung und Untersuchung der verschiedenen Kobaltite.

CuCo_2O_4 (Kupferkobaltit).

1 Mol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2$ Mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden in Wasser gelöst, eingedampft und im elektrischen Ofen bis auf 800 bis 850° einige Stunden erhitzt. Das schwarze, metallisch aussehende Glühprodukt wurde nach der DEBYE-SCHERRER'schen Methode röntgenographisch untersucht. Verwendet wurde dabei die HADDINGSIEGBAHN'sche Röntgenröhre mit Eisenantikathode. Die Spannung betrug 50 000—55 000 Volt bei 6 MA. Belastung. Das Röntgenphotogramm (vgl. Fig. 4, S. 392) zeigte scharfe, gut meßbare Linien vom charakteristischen Spinellgittertypus. Es reflektieren hier nur Flächen mit ungeraden Indices in der ersten Ordnung, was ein flächenzentriertes Hauptgitter angibt. Im Elementarbereich befinden sich 8 Spinellmoleküle. Der Aufbau des Gitters der Spinelle ist von W. H. BRAGG¹⁾ durch spektrometrische Messungen und gleichzeitig von NISHIKAWA²⁾ mit Verwendung der Lauemethode bestimmt

¹⁾ BRAGG, Phil. Mag. 30 (1915), 305.

²⁾ NISHIKAWA, Proceedings of the Tokyo Mathem.-Phys. Soc. 2. Ser. 8, Nr. 7, (1915), 199.

worden. Die Raumgruppe ist O_h^f . Das Röntgenogramm ist in Tabelle 1 berechnet. Als Mittelwert für die Kantenlänge des Elementarkubus ergibt sich:

$$a = 8,039 \text{ \AA}.$$

Unter Zugrundelegen dieses Wertes für a wird das berechnete spez. Gewicht

$$s = \frac{8 \cdot 245,51 \cdot 1,662 \cdot 10^{-24}}{(8,04 \cdot 10^{-8})^3} = 6,28.$$

Tabelle 1.

CuCo₂O₄.

Fe-Antikathode. Expositionszeit: 80 Minuten.

J	$A_{\text{kor.}}$	$\sin \varphi$	$\sin^2 \varphi$	$\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$	h, k, l	a
<i>s</i>	34,6	0,33972	0,1154	0,0134	(220)	8,053
<i>s</i>	36,9	36130	1305	0118	(311) β	8,044
<i>sst</i>	41,0	39939	1595	0145	(311)	8,032
<i>s</i>	43,0	41771	1745	0145	(222)	8,021
<i>ss</i>	45,0	43570	1898	0119	(400) β	8,045
<i>st</i>	50,1	48114	2315	0144	(400)	8,041
<i>s</i>	60,2	56727	3218	0119	(511) β	8,027
<i>s</i>	63,0	59018	3483	0145	(333)	8,029
<i>sst</i>	67,5	62592	3918	0145	(422)	8,029
<i>sst</i>	74,7	68059	4632	0145	(511)	8,039
<i>ss</i>	79,0	71141	5061	0145	(333)	8,039
<i>ss</i>	86,3	76086	5789	0145	(531)	8,040
<i>st</i>	90,7	78876	6222	0145	(620)	8,040
<i>s</i>	92,1	79727	6357	0144	(533)	8,047
<i>st</i>	98,5	83437	6962	0145	(622)	8,047
<i>ss</i>	102,9	85780	7358	0145	(444)	8,031
<i>st</i>	111,5	89887	8080	0144	(711)	8,052
<i>sst</i>	117,6	92395	8537	0145	(551)	8,052
<i>ss</i>	123,3	94432	8917	0119	(642)	8,052
<i>sst</i>	128,9	96126	9240	0144	(553)	8,040
					(731)	8,040
					(555) β	8,037
					(751)	8,037
					(800)	8,049

Mittelwert: $a = 8,039$.

Die schwarze, metallglänzende Masse des Glühproduktes zeigte keine ferromagnetischen Eigenschaften (ein starker Magnet hatte keine Einwirkung auf das Pulver) und wurde auch nicht von konz. HCl, HNO₃ oder NaOH angegriffen.

MgCo₂O₄ (Magnesiumkobaltit).

1 Mol Mg(NO₃)₂·6H₂O + 2 Mol Co(NO₃)₂·6H₂O wurden in Wasser gelöst, eingedampft und im elektrischen Ofen im Pt-Tiegel

bis auf 800° erhitzt. Das Glühprodukt hatte eine grauviolette Farbe, die auf eine Mischkristallbildung von MgO und CoO hindeutete. Die röntgenographische Untersuchung der Glühsubstanz nach der Pulvermethode bestätigte diese Vermutung. Das Röntgenogramm zeigte reguläres Gitter, aber die Reflexionen waren diejenigen eines NaCl-Gitters. Der berechnete Gitterparameter hatte einen Wert zwischen denjenigen des MgO und CoO.

Bei einer zweiten Erhitzung wurde eine Ausgangssubstanz von derselben Zusammensetzung, wie oben beschrieben worden ist, verwendet, hier wurde aber sehr gelinde in einer Bunsenflamme ge-
glüht. Die Glühsubstanz, ein schwarzes Pulver, hatte ein homogenes Aussehen, und die darauffolgende Röntgenuntersuchung ergab, daß eine neue Verbindung vom Spinelltypus gebildet worden war. Ein mit Eisenstrahlung aufgenommenes Röntgenogramm ist in Tabelle 2 berechnet.

Tabelle 2.

MgCo₂O₄.

Fe-Antikathode. Expositionszeit: 75 Minuten.

<i>J</i>	<i>A</i> _{korr.}	sin φ	sin ² φ	$\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$	<i>h, k, l</i>	<i>a</i>
<i>s</i>	34,4	0,33692	0,1142	0,0143	(220)	8,096
<i>s</i>	36,6	35853	1285	0117	(311) β	8,107
<i>sst</i>	40,7	39667	1574	0143	(311)	8,087
<i>ss</i>	42,5	41310	1707	0142	(222)	8,111
<i>ss</i>	44,6	43209	1867	0117	(400) β	8,112
<i>st</i>	49,6	47685	2274	0142	(400)	8,113
<i>s</i>	59,5	56151	3152	0117	(511) β	8,109
<i>s</i>	62,2	58368	3407	0142	(422)	8,118
<i>sst</i>	66,7	61964	3839	0142	(511)	8,111
<i>sst</i>	73,8	67392	4541	0142	(333)	8,119
<i>ss</i>	85,2	75368	5681	0142	(440)	8,119
<i>ss</i>	89,4	—	—	—	(620)	8,117
<i>s</i> (diff.)	89,4	—	—	—	(533)	—
<i>s</i> (diff.)	90,6	—	—	—	(622)	—
<i>s</i>	97,2	82708	6841	0143	(444)	8,102
<i>s</i>	109,9	89172	7951	0142	(642)	8,117
<i>sst</i>	115,8	91692	8407	0142	(553)	8,103
<i>ss</i>	121,4	93789	8796	0117	(731)	8,092
<i>st</i>	127,1	95615	9142	0143	(555)	8,092
					(751)	8,093
					(800)	8,093

Mittelwert: $a = 8,107$.

Das Photogramm stellt ein typisches Spinellgitter dar. Die Kantenlänge des flächenzentrierten Würfels ist als Mittelwert aus den verschiedenen Reflexionslinien berechnet:

$$a = 8,107 \text{ \AA.}$$

Das spez. Gewicht des Magnesiumkobaltits, mit Hilfe von diesem Parameterwert berechnet, ist

$$s = \frac{8 \cdot 206,26 \cdot 1,662 \cdot 10^{-24}}{(8,11 \cdot 10^{-8})^3} = 4,96.$$

Das Pulver war in konz. HCl besonders beim Erwärmen mit grünblauer Farbe löslich; es zeigte keine ferromagnetischen Eigenschaften.

ZnCo₂O₄ (Zinkkobaltit).¹⁾

Beim Glühen von einem Gemisch aus 1 Mol Zn(NO₃)₂·6H₂O und 2 Mol Co(NO₃)₂·6H₂O im Pt-Tiegel im elektrischen Ofen bei etwa 800—850° wurde ein schwarzes Glühprodukt gebildet, das einer röntgenographischen Untersuchung nach der DEBYE-SCHERRER'schen Methode unterworfen wurde. Das mit Eisenantikathode erhaltene Photogramm ist in Fig. 1, S. 392, reproduziert und in Tabelle 3 berechnet.

Tabelle 3.
ZnCo₂O₄.
Fe-Antikathode. Expositionszeit: 90 Minuten.

<i>J</i>	<i>A</i> _{korr.}	sin <i>φ</i>	sin ² <i>φ</i>	$\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$	<i>h, k, l</i>	<i>a</i>
<i>st</i>	34,5	0,33890	0,1149	0,0143	(220)	8,072
<i>sst</i>	40,7	39667	1574	0143	(311)	8,087
<i>st</i>	49,7	47762	2281	0143	(400)	8,100
<i>s</i>	59,4	56064	3143	0116	(511) β	8,122
<i>s</i>	62,2	58368	3407	0142	(422)	8,118
<i>sst</i>	66,6	61826	3831	0142	(511) (333)	8,119
<i>sst</i>	73,7	67314	4531	0142	(440)	8,128
<i>ss</i>	78,1	76513	4972	0142	(531)	8,115
<i>ss</i>	84,9	75172	5651	0141	(620)	8,137
<i>s</i>	89,3	78010	6086	0142	(533)	8,130
<i>s</i>	97,3	82767	6851	0143	(444)	8,096
<i>st</i>	110,0	89219	7960	0142	(642)	8,112
<i>sst</i>	115,8	91692	8407	0143	(553) (731)	8,102
<i>ss</i>	121,5	93819	8802	0118	(555) β (751)	8,089
<i>st</i>	127,0	95584	9136	0143	(800)	8,095

Mittelwert: *a* = 8,108.

¹⁾ Anmerkung. Wir möchten hier erwähnen, daß G. NATTA und M. STRADA beim Verdampfen einer Lösung von 2 Mol Co(NO₃)₂ auf 1 Mol Zn(NO₃)₂ und Erhitzen des Rückstandes auf über 800° ein Zn-Co-Spinell, ZnO·Co₂O₃, als harte, tiefgrüne, fast schwarze Masse erhalten haben. Die Gitterdimensionen waren identisch mit denen des isomorphen Co₃O₄, *a* = 8,06 ± 0,005 Å, *D* = 6,11 — 6,27. Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (6) 7 (1928), 1024—1030 (nach Chem. Zbl. [3], 1929, S. 370).

Das Debye-Photogramm zeigt somit ein typisches Spinellgitter. Die Kantenlänge des Würfels ist

$$a = 8,108 \text{ \AA}.$$

Hieraus können wir das spez. Gewicht des Zinkkobaltits berechnen:

$$s = \frac{8 \cdot 247,31 \cdot 1,662 \cdot 10^{-24}}{(8,11 \cdot 10^{-8})^3} = 5,94.$$

Das Pulver war in NaOH sowie in warmer konz. Salzsäure unlöslich und zeigte keine ferromagnetischen Eigenschaften (ein Magnet hatte keine merkbare Einwirkung auf das Pulver).

Mangankobaltit.

Wie bei den vorigen Versuchen wurden 1 Mol $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 2 Mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in ein wenig Wasser gelöst und eingedampft. Danach wurde im elektrischen Ofen etwa $1\frac{1}{2}$ Stunde bei 850° erhitzt. Das entstandene braunschwarze Glühprodukt zeigte in dem Debyeröntgenogramm keine einheitliche Zusammensetzung, sondern erwies sich hauptsächlich als ein Gemisch aus MnO und CoO.

Ein gelindes Glühen von einem Ausgangsgemisch derselben Zusammensetzung wie im vorigen Versuche ergab dagegen, wie die darauffolgende Röntgenuntersuchung zeigte, eine wesentlich homogene Substanz vom Spinellgittertypus. Das Röntgenogramm ist in Fig. 3, S. 392, reproduziert und in Tabelle 4 berechnet. Die Kantenlänge des Elementarkubus ist:

$$a = 8,268 \text{ \AA}.$$

Tabelle 4.

Mangankobaltit.

Fe-Antikathode. Expositionszeit: 90 Minuten.

<i>J</i>	<i>A</i> _{kor.}	sin φ	sin ² φ	$\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$	<i>h, k, l</i>	<i>a</i>
<i>s</i>	33,6	0,33035	0,1091	0,0137	(220)	8,281
<i>sst</i>	39,8	38832	1508	0137	(311)	8,261
<i>st</i>	48,5	46700	2181	0136	(400)	8,284
<i>ss</i>	58,3	55150	3042	0113	(511) β	8,256
<i>s</i>	60,8	57229	3275	0136	(333)	8,279
<i>sst</i>	65,4	60954	3715	0138	(422)	8,245
<i>ssst</i>	72,3	66262	7390	0137	(511)	8,257
<i>ss</i>	76,8	69579	4841	0112	(333)	8,258
<i>s</i> (diff.)	87,3	76739	5889	—	(440) β	—
<i>s</i>	94,1	80922	6548	0136	(533) u.	8,280
<i>st</i>	106,2	87437	7646	0137	(622)	8,278
<i>ssst</i>	111,7	89979	8096	0137	(642)	8,256
<i>st</i>	120,5	93470	8737	0137	(553)	8,278
					(731)	
					(800)	

Mittelwert: $a = 8,268$.

Es ist hier in der Tat möglich, daß ein Teil des 2wertigen Mn^{II} durch Co^{II} und Co^{III} teilweise durch Mn^{III} ersetzt worden ist. Die allgemeine Formel dieser Mangan-Kobaltspinelle wäre demnach zu schreiben:

$$(Mn, Co(O \cdot (Mn, Co)_2O_3).$$

Das Glühprodukt, ein schwarzes Pulver, wurde von kalter konz. Salzsäure kaum angegriffen, war dagegen in warmer konz. Salzsäure (zu einer grünblauen Flüssigkeit) löslich. In NaOH war das Pulver unlöslich. Ein Magnet hatte keine Einwirkung auf das Pulver.

Nickelkobaltit.

Eine Lösung von 1 Mol $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ + 2 Mol $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ wurde eingedampft und im elektrischen Ofen im Pt-Tiegel bei etwa 850° erhitzt. Die dabei entstandene Glühsubstanz wurde nach der Pulvermethode einer röntgenographischen Untersuchung unterworfen. Das berechnete Röntgenogramm (vom NaCl-Typus) zeigte, daß wir hier einen homogenen Mischkristall von NiO mit CoO vor uns haben.

Bei gelindem Glühen in der Bunsenflamme entstand dagegen aus demselben Nitratgemisch ein stark ferromagnetisches¹⁾, schwarzes Pulver, welches das in Fig. 5, S. 392, reproduzierte Röntgenogramm gab. Sämtliche Linien gehören, wie aus Tabelle 5 hervor-

Tabelle 5.

Nickelkobaltit.

Fe-Antikathode. Expositionszeit: 80 Minuten.

<i>J</i>	<i>A</i> _{kor.}	sin φ	sin ² φ	$\frac{\sin^2 \varphi}{\sum h^2}$	<i>h, k, l</i>	<i>a</i>
<i>s</i>	34,4	0,33792	0,1142	0,0143	(220)	8,095
<i>s</i>	36,6	35853	1285	0117	(311) β	8,107
<i>sst</i>	40,6	39571	1566	0142	(311)	8,106
<i>ss</i>	44,7	43303	1875	0117	(400) β	8,095
<i>st</i>	49,7	47762	2281	0142	(400)	8,100
<i>s</i>	59,5	56151	3153	0117	(511) β	8,109
<i>s</i>	62,2	58368	3407	0142	(333)	8,118
<i>sst</i>	66,6	61896	3831	0142	(422)	8,119
<i>sst</i>	73,7	67314	4531	0142	(511)	8,128
<i>ss</i>	78,7	70932	5031	0117	(333)	8,101
<i>s</i> (diff.)	89,2	77945	6076	—	(440) β	—
<i>s</i>	96,7	82432	6795	0142	(533) u.	—
<i>st</i>	109,5	88989	7919	0141	(622)	8,129
<i>sst</i>	115,8	91692	8407	0142	(444)	8,133
<i>st</i>	125,8	95224	9067	0142	(642)	8,102
					(553)	8,126
					(731)	
					(800)	

Mittelwert: $a = 8,112$.

¹⁾ Es ist hier zu bemerken, daß weder NiO, CoO noch Co_3O_4 ferromagnetisch sind.

Fig. 1. ZnCo_2O_4 .Fig. 2. CuCo_2O_4 .

Fig. 3. Mangankobaltit.

Fig. 4. Co_3O_4 .

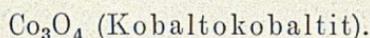
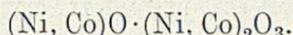
Fig. 5. Nickelkobaltit.

Fig. 6. MgCo_2O_4 .

geht, dem Spinellgittertypus an. Die berechnete Kantenlänge des Würfels ist:

$$a = 8,112 \text{ \AA.}$$

Die Glühsubstanz war in kalter konz. Salzsäure und in Alkali unlöslich, in warmer konz. Salzsäure aber löslich. Wie bei dem Mn-Co-Spinell ist es auch hier möglich, daß ein Teil des 2wertigen Ni⁺⁺ durch Co⁺⁺ und Co⁺⁺⁺ teilweise durch Ni⁺⁺⁺ ersetzt werden kann. Die allgemeine Formel der Spinellsubstanz ist deshalb zu schreiben:



Daß dieses Oxyd analog mit den Spinellen aufgebaut ist, ist schon früher gezeigt worden.¹⁾ Die Verbindung wurde dabei durch Erhitzen von Kobaltcarbonat dargestellt. Zunächst um zu prüfen, welche Glühsubstanz beim gelinden Glühen von dem Kobaltonitrat $\text{CoO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ selbst entsteht, haben wir ein solches Glühprodukt einer röntgenographischen Untersuchung nach der DEBYE-SCHERRER'schen Methode unterzogen. Das Photogramm (Fig. 4, S. 392) ist in Tabelle 6 berechnet, es ist identisch mit dem Co_3O_4 -Photogramm,

Tabelle 6.

Co_3O_4 aus Kobaltonitrat dargestellt.

Fe-Antikathode. Expositionszeit: 80 Minuten.

<i>J</i>	<i>A</i> _{korr.}	sin φ	sin ² φ	$\frac{\sin^2 \varphi}{\sum h^2}$	<i>h, k, l</i>	<i>a</i>
<i>s</i>	34,3	0,33693	0,1135	0,0142	(220)	8,120
<i>s</i>	36,6	35853	1285	0117	(311) β	8,107
<i>ssl</i>	40,6	39571	1566	0142	(311)	8,107
<i>ss</i>	44,6	43209	1867	0117	(400) β	8,112
<i>st</i>	49,6	47685	2274	0142	(400)	8,113
<i>s</i>	59,4	56064	3143	0116	(511) β	8,122
<i>s</i>	62,3	58453	3416	0142	(333)	8,106
<i>ssl</i>	66,6	61896	3831	0142	(511) (333)	8,119
<i>ssl</i>	74,0	67533	4560	0143	(440)	8,102
<i>s</i>	85,3	75437	5691	0142	(620)	8,109
<i>s</i> (diff.)	92,2	79790	6367	—	(533) u. (622)	—
<i>s</i>	97,2	82708	6841	0143	(444)	8,102
<i>st</i>	110,2	89314	7976	0143	(642)	8,104
<i>ssl</i>	115,9	91734	8414	0143	(553) (731)	8,098
<i>st</i>	127,0	95584	9136	0143	(800)	8,096

Mittelwert: $a = 8,108.$

¹⁾ HOLGERSSON, l. c.

wo Co_3O_4 durch Erhitzen von Kobaltocarbonat dargestellt wurde. Das Gitterparameter a des Spinellgitters, aus sämtlichen Reflexionen mit Ausnahme von einer diffusen Doppellinie berechnet, ist:

$$a = 8,108 \text{ \AA.}$$

Es befindet sich in guter Übereinstimmung mit dem von HOLGERSSON früher gefundenen Wert 8,110 Å.

Wir wollen hier zuletzt besonders erwähnen, daß sämtliche Reflexionen in den oben besprochenen Röntgenogrammen dem Spinellgittertypus angehören, und daß wir keine anderen Linien als diese gefunden haben. Wie wir gesehen haben, sind die vier Röntgenogramme von MgCo_2O_4 , ZnCo_2O_4 , $(\ddot{\text{N}}\text{i}, \ddot{\text{C}}\text{o})(\ddot{\text{N}}\text{i}, \ddot{\text{C}}\text{o})_2\text{O}_4$ und Co_3O_4 untereinander fast identisch, wie die geringe Differenz in den Gitterparametern (a) zeigt. Man könnte somit geneigt sein, einzuwenden, daß das Mg-, Zn- und Ni-Kobaltit hauptsächlich aus Co_3O_4 in (mechanischem) Gemisch mit bzw. MgO, ZnO oder NiO bestehe, und daß die Reflexionslinien in den Photogrammen von Co_3O_4 herrührten. Es ist jedoch dabei zu bemerken, daß die dem 2wertigen Sättigungsstadium der Metalle entsprechenden Oxyde MgO bzw. ZnO und NiO in einem solchen Falle in so beträchtlichen relativen Mengen in den untersuchten Präparaten vorkommen und auch alle drei ein so gutes Reflexionsvermögen der Röntgenstrahlung haben, daß wenigstens die stärksten Reflexionen dieser Substanzen zusammen mit den Co_3O_4 -Interferenzlinien vorkommen möchten. Auch zeigen die Photogramme von CuCo_2O_4 und $(\ddot{\text{M}}\text{n}, \ddot{\text{C}}\text{o})(\ddot{\text{M}}\text{n}, \ddot{\text{C}}\text{o})_2\text{O}_4$ mit ihren von Co_3O_4 bedeutend abweichenden Parameterwerten, daß hier unzweideutig ein Kupfer- bzw. Mangankobaltit gebildet worden ist, eine Tatsache, die ja auch stark für die Kobaltitbildung in den anderen Fällen spricht. Beim Austausch von Mg in Magnesiumkobaltit mit Zn bzw. Ni oder Co ist auch eine nur geringe Änderung in den Dimensionen des Gitters zu erwarten. — Versuche von uns, in ganz analoger Weise wie die Kobaltite Nickelite darzustellen, sind bis jetzt alle mißlungen.

Lund, Geologisch-Mineralogisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1929.