

Gewinnung von Niob- und Tantalmetall durch Reduktion der Pentachloride mit großem Zinküberschuß

Von

G. Jangg, R. Kieffer und P. Topic

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe
an der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 26. Juli 1968)

Bei der Reduktion von NbCl_5 bzw. TaCl_5 mit Zn im großen Überschuß nach dem sogenannten Hilfsmetallbadverfahren entsteht eine Schmelze von Zinkmetall, die Niob und Tantal aufnimmt, und eine Zinkchloridschmelze, die die nichtmetallischen Verunreinigungen enthält. Aus der leicht und vollständig vom ZnCl_2 zu trennenden Niob- bzw. Tantal—Zink-Legierung wird das Metall durch Abdampfen des Zinks gewonnen. Weglösen des Zinks mit Säuren bewährt sich nicht, da säurebeständige Niob- bzw. Tantal—Zink-Verbindungen verbleiben, die überdies oberflächlich nachoxydieren. Wird von diesen das Zink abgedampft, ist die Reinheit der erhaltenen Metalle geringer. Zum Schutz der beim Zinkverdampfen sehr aktiv verbleibenden feinen Metallpulver vor nachträglicher Oxydation an der Luft bewährte sich Übersichten mit Toluol.

Preparation of Metallic Niobium and Tantalum by Reduction of Their Pentachlorides Using a Large Excess of Zinc

If niobium- resp. tantalum-pentachloride is reduced with zinc in great excess according to the so called auxiliary-metal-bath-process, melts of zinc metal and of zinc chloride are obtained. The molten zinc metal contains the niobium and tantalum metal. All non-metallic impurities are found in the molten zinc chloride. The niobium and tantalum metal can be gained from the niobium- resp. tantalum-zinc-alloy, which can easily be separated from the molten zinc-chloride by distillation of the zinc. Dissolving of the zinc with acids was not successful, because acid-resistant niobium- resp. tantalum-zinc compounds remain, which however are oxidized on the surface. If the zinc is distilled from these compounds, the obtained metals are less pure. In

order to protect the very fine and reactive metal particles—remaining after the distillation of the zinc—from a subsequent oxidation by air, wetting with toluol is useful.

Zur Herstellung der hochschmelzenden Sondermetalle, vor allem der Metalle Ti, Zr, Hf, V, Nb und Ta, die in der modernen Technik immer größere Bedeutung erlangen, haben sich hauptsächlich metallothermische Verfahren, d. h. die Reduktion von Metallverbindungen, im allgemeinen von Oxiden und Halogeniden, mit einem anderen Metall durchgesetzt. Das Problem bei den metallothermischen Verfahren besteht darin, die erhaltenen Metalle von den Reaktionsnebenprodukten abzutrennen.

Diese Abtrennung geschieht meist auf nassem Wege, durch Laugen der Reaktionsprodukte mit wäbr. Medien. Dabei werden aber die im allgemeinen schwammförmig anfallenden Metalle oberflächlich oxydiert, so daß man zum Teil höheren Sauerstoffgehalt im Endprodukt in Kauf nehmen muß. Höhere Reinheit wird erreicht, wenn die Reaktionsnebenprodukte durch Destillation im Vakuum abgetrennt werden können. Abgesehen davon, daß dies nicht in allen Fällen möglich ist, erfordert ein solches Verfahren höheren technischen Aufwand.

Neue Wege, die die Aufarbeitung der Produkte von metallothermischen Reaktionen erleichtern könnten, vermag die „Hilfsmetallbadtechnik“ zu weisen. Von dieser spricht man allgemein dann, wenn eine chemische Umsetzung in einer Schmelze eines indifferenten Metalles durchgeführt wird¹. Sie hat sich z. B. für die Gewinnung von Carbiden der Übergangsmetalle schon durchgesetzt¹⁻³ und wurde auch für die Gewinnung von Siliciden erfolgreich angewendet⁴. Auch zur Gewinnung von Titan und Zirkonium sind Hilfsmetallbadverfahren schon vorgeschlagen worden⁵⁻⁷; dabei wurde hauptsächlich an die Verwendung von Quecksilber, daneben aber auch von Zink oder Cadmium als Hilfsmetall bei der Umsetzung der Halogenide mit Alkali- und Erdalkalimetallen gedacht.

Die Verwendung der Hilfsmetalle bei der metallothermischen Gewinnung der hochschmelzenden Metalle bietet entscheidende Vorteile: das gewonnene Metall löst sich in der im großen Überschuß vorhandenen Schmelze des Hilfsmetalles bzw. liegt in feinen Partikeln suspendiert und benetzt in der Hilfsmetallschmelze vor, während die Nebenprodukte,

¹ Ph. McKenna, Metal Progr. **36**, 152 (1939).

² R. Kieffer, H. Rassaerts und O. Schob, Mh. Chem. **96**, 685 (1965).

³ G. Jangg, R. Kieffer und L. Usner, J. Less Common Metals **14**, 269 (1968).

⁴ G. Jangg, R. Kieffer und H. Kögler, Z. Metallkde. **59**, 546 (1968).

⁵ Kennecott Copper Corp., U.S. Pat. 2 618 549 und 2 618 550.

⁶ H. Hohn, E. Fitzer und H. Hofbauer, Berg- u. Hüttenm. Mh. **101**, 277 (1956).

⁷ G. Jangg, Metal **19**, 442, 717 (1965).

Oxide und Halogenide des Reduktionsmetalles, aus der Schmelze ausschweben und sehr einfach abgetrennt werden können. Eine Laugung mit wäßrigen Medien erübrigt sich. Die Abtrennung des Hilfsmetall vom gewonnenen Metall kann — wenn niedrig siedende Metalle verwendet werden — durch Destillation schon bei relativ niedrigen Temperaturen erfolgen. Man kann, als weiteren wesentlichen Vorteil, Metalle mit sehr niedrigem Gehalt an nichtmetallischen Verunreinigungen erhalten, da sich nichtmetallische Produkte leicht und vollkommen von der Hilfsmetallschmelze trennen lassen und bei einer destillativen Abtrennung des Hilfsmetall eine neuerliche Verunreinigung durch Atmosphären ohne weiteres verhindert werden kann.

Als Hilfsmetall kann das Reduktionsmetall selbst dienen. Das „Hilfsmetallbadverfahren“ unterscheidet sich dann vom üblichen metallothermischen Verfahren nur durch Verwendung eines größeren Überschusses an Reduktionsmetall. Der bei der Umsetzung verbleibende Rest des Reduktionsmetall ist dann das „Hilfsmetallbad“.

Die hier kurz angedeutete, neuartige Möglichkeit der Herstellung von Metallen in einem Hilfsmetallbad wurde in eigenen Versuchen für die Gewinnung von Nb- und Ta-Metall aus den Chloriden durch Reduktion mit Zink erprobt.

1. Die Reduktion von Niob- und Tantalchlorid mit Zink

Als Reduktions- und gleichzeitig als Hilfsmetall für die Gewinnung von Niob- und Tantalmetall wurde das Zink gewählt. Es hat niedrigen Schmelz- und Siedepunkt ($419,5^{\circ}\text{C}$ bzw. 907°C), so daß man die Umsetzung schon bei niedrigen Temperaturen vornehmen und das Hilfsmetall leicht abdestillieren kann. Ferner ist auch der Schmelzpunkt des bei der Umsetzung gebildeten Zinkchlorids genügend niedrig (318°C). Die Trennung des flüssigen Hilfsmetall, das Niob bzw. Tantal aufnimmt, vom ebenfalls flüssigen Reaktionsnebenprodukt ist daher besonders erleichtert. Andere, zur Reduktion von Niob- bzw. Tantalchlorid geeignete Metalle (Alkali- und Erdalkalimetalle, Aluminium und Cadmium) vereinen diese Vorteile nicht so ideal.

Für die Umsetzung des Niob- bzw. des Tantalpentachlorides* wurden je 5 g der Chloride zusammen mit je 20 g Zink-Granalien unter Argon als Schutzgas in dickwandige Glasphiolen eingeschmolzen. Diese Phiolen wurden in einen Ofen eingesetzt und 10 Stdn. auf 520°C erhitzt. Zur Beschleunigung der Umsetzung konnten die Phiolen während der ganzen Versuchsdauer im Ofen durchgeschüttelt werden. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Phiolen im Ofen senkrecht gestellt und 2 Stdn. zur Entmischung von Zink- und Zinkchloridschmelze auf 520°C belassen. Nach Abkühlen wurden die Phiolen

* Der Firma Ciba, Basel, wird für die Überlassung von wasserfr. NbCl_5 und TaCl_5 bestens gedankt.

zerschlagen und die erstarrte Zinkchloridschmelze vom Zinkregulus mechanisch abgetrennt. Die Ausbeuten betragen etwa 70% (Ta) und 85% (Nb); weitere Versuche ergaben, daß die Hauptmenge der eingesetzten Chloride schon nach etwa 1—2 Stdn. umgesetzt ist und daß Reaktionszeiten über 10 Stdn. keine wesentliche Ausbeuteverbesserung mehr bringen. Bei besserer Durchmischung der Reaktionspartner als sie im verwendeten Ofen möglich war, wären aber wesentlich höhere Reaktionsgeschwindigkeiten zu erwarten.

2. Die Aufarbeitung der Zinkreguli und Isolierung der Metalle

a) Weglösen des Zinks

Da Niob und Tantal sehr säurestabil sind, wurde zuerst versucht, die Metalle durch Weglösen des Zinks mit verd. HCl zu isolieren. Als Löserückstand verblieben feine Pulver, die sich als stark zinkhaltig erwiesen (Tab. 1).

Tabelle 1. Analysen verschiedener Isolierungsprodukte

Atome Zink je 1 Atom Niob bzw. Tantal	
Niob 3,06	Tantal 4,11
3,11	4,25
2,97	4,17
	4,31

Röntgenstrukturaufnahmen der Produkte ergaben bei Niob das in der Literatur für die Verbindung $NbZn_3$ angegebene Diagramm^{8, 9}. Es wurde also die zinkreichste Niob—Zink-Verbindung erhalten, die offenbar gegenüber Salzsäure stabil ist. Das System Ta—Zn ist bisher nicht untersucht. Die erhaltenen, sehr linienreichen Diagramme konnten nicht einer schon bekannten Tantal—Zink-Verbindung zugeordnet werden.

Um aus diesen zinkhaltigen Zwischenprodukten die reinen Metalle zu erhalten, wurde in einer zweiten Stufe das Zink in gutem Vak. (bis etwa 10^{-3} Torr) bei 1000°C aus einer von außen direkt beheizten Quarzmuffel abgedampft. Der Rückstand war sowohl bei Niob als auch bei Tantal nicht zusammengesintert, sondern feinpulverig; Zn war in den Proben nicht mehr nachweisbar. Die Produkte befriedigten aber hinsichtlich des Sauerstoffgehaltes nicht (vgl. Tab. 2). Wie aus den Ergebnissen der Versuche zu schließen, wurde einerseits der Sauerstoff schon mit den eingesetzten Niob- bzw. Tantal—Zink-Verbindungen eingeschleppt, andererseits nehmen die feinen Pulver, die bei der Destillationstemp. von 1000°C sehr aktiv hinterbleiben, auch im völlig abgekühlten Zustand beim Herausnehmen aus der Quarzmuffel Sauerstoff aus der Atmosphäre auf. Eine Verbesserung wird erreicht, wenn die Pulver vor der Entnahme mit Toluol übergossen werden. Wie *Lihl*¹⁰ zeigte, werden feinverteilte Pulver dadurch inaktiviert und sie bleiben auch nach

⁸ C. L. Vold, Acta Cryst. **13**, 743 (1960).

⁹ R. A. Meussner und R. J. Goode, Trans. Met. Soc. AIME **233**, 661 (1965).

¹⁰ F. Lihl, Z. Metallkde. **46**, 5 (1955).

Verdunsten des Lösungsmittels weitgehend inaktiv. Eine Rückdiffusion von Sauerstoff durch die Pumpenanlage trat offenbar nicht ein. In die Muffel eingebrachte Gettersubstanz (Titanschwamm) bringt keine Erniedrigung des Sauerstoffgehaltes der Niob- bzw. Tantalproben. Wie aus Tab. 2 zu ersehen, wird der Sauerstoffgehalt während des Abdestillierens von Zn sogar geringfügig, offenbar durch Mitverdampfung flüchtiger Niob- und Tantaloxide, erniedrigt.

Tabelle 2. Sauerstoffgehalte der eingesetzten Niob- bzw. Tantal—Zink-Pulver sowie der erhaltenen Niob- und Tantalpulver Einsatzmenge je etwa 5 g, Zinkverdampfung 2 Stdn. bei 1000° C

	Sauerstoffgehalt der eingesetzten Nb- bzw. Ta—Zn-Pulver, bez. auf Nb- bzw. Ta-Inhalt, in %	Sauerstoffgehalt der erhaltenen Produkte, in %	Bemerkung
Nb	3,30	3,45	—
	3,30	2,48	} vor Entnahme mit Toluol übergossen
	3,40	2,66	
	3,48	2,75	} Gettersubstanz zugesetzt, mit Toluol übergossen
	3,30	2,53	
Ta	3,95	4,60	—
	3,95	3,75	} mit Toluol übergossen
	4,40	3,82	
	4,10	4,05	} Gettersubstanz zugesetzt, mit Toluol übergossen

b) Verdampfung des Zinks

Bessere Ergebnisse konnten erzielt werden (vgl. Tab. 3), wenn alles Zink direkt von den metallischen Reguli, erhalten bei der Reduktion der Chloride mit Zinküberschuß, abgedampft wurde. Diese Reguli enthalten praktisch keinen Sauerstoff, da sich Oxide in der metallischen Schmelze höchstens geringfügig lösen. Oxidische Verunreinigungen gehen in die Zinkchloridschmelze über.

Das Zink wurde, wie schon früher beschrieben, aus einer Quarzmuffel und bei einem Endvakuum von etwa 10^{-3} Torr abdestilliert. Die vollständige Entfernung des Zinks nahm in der verwendeten Apparatur etwa 4—6 Stdn. in Anspruch. Um nachträgliche Sauerstoffaufnahme der erhaltenen Metallpulver aus der Luft zu vermeiden, wurden sie wieder vor der Entnahme mit Toluol übergossen.

Sauerstoffgehalte und Härten der Proben lagen noch immer relativ hoch. Die Ergebnisse können aber besser gewürdigt werden, wenn man berücksichtigt, daß die Einzelproben nur etwa 2 g Metall betragen und daß äußerst fein verteilte, sehr aktive Pulver erhalten werden, die nach Entnahme aus dem Ofen noch etwas Sauerstoff aufnehmen. Wenn

Tabelle 3. Sauerstoffgehalt von Niob- und Tantalpulvern, erhalten nach Verdampfung des Zinks von den Reguli, und Härte der aus diesen Pulvern erschmolzenen kompakten Metalle

	Sauerstoffgehalt in Gew. %	Hv ₁₀ der im Lichtbogen- ofen aus den Pulvern erschmolzenen Proben in kg/mm ²
Nb	0,79	500
	0,86	510
	0,80	520
Ta	0,96	570
	1,02	570
	0,98	580
Vergleichswerte ¹¹ :		
Nb-Pulver handelsüblich	0,3—1,0	300—550
Nb vakuumgeschmolzen 99,9—99,7% Nb		100—160
Ta-Pulver handelsüblich	0,1—0,3	280—520
Ta vakuumgeschmolzen 99,95—99,9% Ta		90—150

die Möglichkeit bestanden hätte, die feinen Pulver durch Erhitzen noch im Zinkverdampfungs-ofen dicht zusammenzusintern und so zu inaktivieren, außerdem mit größeren Mengen zu arbeiten, wären wesentlich bessere Werte zu erhalten gewesen. Das beschriebene Hilfsmetallbadverfahren ist jedenfalls geeignet, in einer einzigen Stufe genügend reine Metalle zu gewinnen.

¹¹ R. Kieffer und H. Braun, Vanadin-Niob-Tantal, Springer-Verlag, Berlin 1963.