

Die Methoden zur Trennung der Elemente Niob und Tantal und ihre Grundlagen

Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal XIX¹⁾

Von Prof. Dr. HARALD SCHÄFER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster/Westfalen

Die analytische und präparative Trennung der heute auch technisch interessanten Metalle Niob und Tantal ist schwierig. Die wesentlichen Trennungs- bzw. Anreicherungsverfahren wurden daher systematisch zusammengestellt und ihre Grundlagen erörtert. Besonders wichtig und geeignet erscheinen derzeit diejenigen Arbeitsweisen, bei denen Unterschiede in der Stabilität niederer Oxydationsstufen oder mittlerer Hydrolysestufen ausgenutzt werden.

Als Folge der Lanthaniden-Kontraktion haben Niob und Tantal in ihren entsprechenden Ladungsstufen praktisch gleiche Ionenradien. Daher bereitet die Trennung dieser homologen Elemente Schwierigkeiten. In den letzten Jahren wurden wegen der Bedeutung des Tantals als Werkstoff für die Herstellung von Spinddüsen, von chemischen Apparaten und von Kondensatoren²⁾ sowie wegen der Verwendbarkeit des Niobs beim Reaktorbau³⁾ neue Arbeitsweisen zur Trennung dieser in der Regel gemeinsam vorkommenden Elemente entwickelt. Beim Versuch diese Methoden nach übergeordneten Gesichtspunkten zu behandeln, zeigt sich, daß es einige Grundvorstellungen gibt, auf die sich die meisten Trennverfahren zurückführen lassen. Man kann drei Gruppen unterscheiden:

- die Trennung von Niob- und Tantal-Verbindungen des gleichen Typs mit physikalischen Mitteln (Abschnitt A),
- die Trennung auf Grund der leichteren Reduzierbarkeit des 5-wertigen Niobs (Abschnitt B) und
- die Ausnutzung der Neigung des Niob(V) zur Bildung besonders stabiler „basischer“ Salze oder Komplexe mit der Hydrolysenstufe NbO^{2+} (Abschnitt C).

Ideale, scharfe Nb/Ta-Trennungen gibt es nicht. Um jedoch einen qualitativen Eindruck vom Trenneffekt zu geben, soll von „Trennungen“ einerseits und von „Anreicherungen“ andererseits gesprochen werden. Der Aufsatz erfaßt sowohl technische Arbeitsweisen, als auch analytische und präparative Laboratoriumsmethoden.

A. Fraktionierung analoger Niob- und Tantal-Verbindungen auf Grund von Unterschieden in den physikalischen Eigenschaften

Wegen der Gleichheit der Radien von Niob- und Tantal-Ionen entsprechender Ladung geben analoge Niob- und Tantal-Verbindungen — z. B. KMO_3 , M_2O_5 , MCl_5 , MCl_4 — Mischkristalle, die sich nahezu ideal verhalten. Auch unterscheiden sich analoge Niob- und Tantal-Verbindungen in ihren physikalischen Eigenschaften nur wenig. Die Trennung erfordert eine Fraktionierung über viele Stufen. Wichtig ist die Trennung der Pentachloride durch Destillation.

Die Chloride NbCl_5 (Fp 204 °C, Kp 247 °C)⁴⁾ und TaCl_5 (Fp 216 °C, Kp 233 °C) sind im festen⁵⁾ und im geschmolzenen^{6, 8)} Zustand völlig mischbar. Für die relative Flüchtigkeit der geschmolzenen Chloride gilt im Mittel⁶⁾

$$\left(\frac{\text{NbTaCl}_5}{\text{NbCl}_5}\right)_{\text{gasf.}} = 1,36 \left(\frac{\text{NbTaCl}_5}{\text{NbCl}_5}\right)_{\text{flüss.}}$$

¹⁾ XVIII. Mitteilung, vgl. H. Schäfer u. F. Kahlenberg, Z. anorg. allg. Chem. 294, 242 [1958].

²⁾ H. Meyll u. H. Speidel, Chemie-Ing.-Techn. 30, 337 [1958].

³⁾ A. B. McIntosh, J. Inst. Metals 85, 367 [1956/57].

⁴⁾ Fp und Kp in runden Zahlen; vgl.^{5, 6)}

⁵⁾ H. Schäfer u. Ch. Pietruck, Z. anorg. allg. Chem. 267, 174 [1951].

⁶⁾ J. B. Ainscough, R. J. W. Holt u. F. W. Trowse, J. chem. Soc. [London] 1957, 1034.

Daraus ergibt sich, daß eine hinreichende Trennung durch fraktionierte Destillation eine Kolonne erfordert, deren Wirkung mehr als 20 theoretischen Böden entspricht. Im halbertechnischen Maßstabe wird diese Trennung in den Vereinigten Staaten ausgeführt.

Hier einzuordnen, aber nicht oder nicht ausreichend erprobt, sind z. B.: Die fraktionierte Kristallisation der Pentachloride aus der Schmelze (Zonenschmelzen, partielles Schmelzen⁷⁾), die fraktionierte Kristallisation der Pentachloride aus Lösungsmitteln wie TiCl_4 ⁷⁾ oder SOCl_2 ⁸⁾, die fraktionierte Destillation der Ester M(OR)_5 ⁸⁾ und die Chromatographie der Pentahalogenide oder Ester mit den Lösungen oder Gasen.

Die meisten Verfahren zur Niob-Tantal-Trennung nutzen Unterschiede im chemischen Verhalten der Elemente aus. Soweit dabei aus einer flüssigen oder gasförmigen Nb-Ta-Phase feste Substanzen abgeschieden werden, wird auch dort die Trennwirkung durch die Tendenz zur Bildung fester Nb-Ta-Mischphasen begrenzt. Größere Trenneffekte sind in solchen Fällen nur dann zu erwarten, wenn die chemische Verschiedenheit von Niob und Tantal in der Lösung (oder in der Gasphase) erhebliche Unterschiede in der Konzentration gleichartiger Niob- und Tantalverbindungen verursacht.

Wegen der Mischkristallbildung analoger Niob- und Tantal-Verbindungen sind Versuche, bei denen man mechanische Gemenge der reinen Komponenten der Trennoperation unterwirft, praktisch bedeutungslos.

B. Nb/Ta-Trennung auf Grund der leichteren Reduzierbarkeit des Niob(V)

In den Nebengruppen des Periodensystems, besonders in den Gruppen IV bis VII, nimmt die Stabilität der höchsten, der Gruppennummer entsprechenden Ladungsstufe erheblich zu, wenn man innerhalb einer Gruppe des Systems von oben nach unten fortschreitet^{9a)}. Für die fünfte Nebengruppe ergibt sich:

Die Bildung von Niob(V)-Verbindungen aus den Elementen verläuft weniger stark exotherm, als die der entsprechenden Tantal(V)-Verbindungen, wie die für 298 °K geltenden Werte der Bildungsenthalpien zeigen

$$\begin{array}{ll} \Delta H_{\text{NbCl}_5} = -190 \text{ kcal}^9); & \Delta H_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = -455 \text{ kcal}^{10}); \\ \Delta H_{\text{TaCl}_5} = -205 \text{ kcal}^{11}); & \Delta H_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = -489 \text{ kcal}^{10}). \end{array}$$

Außerdem nimmt die relative Stabilität der mittleren Oxydationsstufen in der Reihe V, Nb, Ta ab. Dies wird aus

⁷⁾ D. N. Tarasenkow u. A. W. Komandin, J. Gen. Chem. (USSR) 10, 1319 [1940]; ref. in Chem. Zbl. 1941, 1b, 2224.

⁸⁾ Über Ta(OR)_5 vgl. D. C. Bradley, W. Wardlaw u. A. Whitley, J. chem. Soc. [London] 1955, 726.

^{9a)} Hierauf wies bereits W. Biltz hin; Angew. Chem. 46, 224 [1933].

⁹⁾ H. Schäfer u. F. Kahlenberg, wird in Z. anorg. allg. Chem. erscheinen; ferner nach freundlicher Privatmitteilung von P. Groß, Stoke Poges, Buckinghamshire, England.

¹⁰⁾ K. K. Kelley u. G. L. Humphrey, vgl. L. Brewer, Chem. Rev. 52, 1 [1953].

¹¹⁾ H. Schäfer u. F. Kahlenberg, Z. anorg. allg. Chem. 294, 242 [1958].

einer Zusammenstellung der stabilen Oxyde (aber auch aus einer Betrachtung der Chloride) deutlich¹²⁾:

V	VO	V ₂ O ₃	VO ₂	V ₅ O ₁₃	V ₂ O ₅
Nb	NbO	—	NbO ₂	—	Nb ₂ O ₅
Ta	—	—	—	—	Ta ₂ O ₅

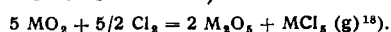
Diese Betrachtungen zeigen, daß Niob(V)-Verbindungen leichter reduzierbar sind, als die entsprechenden Tantal(V)-Verbindungen. Die Verhältnisse werden dadurch etwas komplizierter, — aber nicht prinzipiell geändert — daß in reiner Form nicht beständige, mittlere Oxydationsstufen des Tantals durch isomorphen Einbau in die entsprechende Niobverbindung stabilisiert werden können.

Die leichtere Reduzierbarkeit des Niob(V) ist die Grundlage für die folgenden Verfahren zur Nb/Ta-Trennung.

1. Oxyde

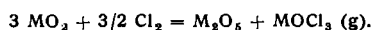
Niob(V)-oxyd wird durch Wasserstoff z. B. bei 1000 °C leicht zu Niob(IV)-oxyd reduziert, während Tantal(V)-oxyd unter gleichen Bedingungen unverändert bleibt. Geht man von der in der Praxis immer vorliegenden (Nb,Ta)₂O₅-Mischphase aus, so liefert die Reduktion eine niob-reiche MO₂-Phase und eine tantal-reiche M₂O₅-Phase¹³⁾. Die Zusammensetzung der Phasen hängt von der Temperatur und dem H₂O/H₂-Verhältnis ab. Da aber die Reduktion nicht die reinen Verbindungen NbO₂ und Ta₂O₅, sondern Mischphasen liefert, so kann man bei der weiteren Aufarbeitung zwar eine erhebliche Anreicherung, aber keine glatte Nb/Ta-Trennung erwarten. Zur Entfernung der niob-reichen MO₂-Phase aus dem Reduktionsprodukt sind zwei Arbeitsweisen bekannt:

Man kann entweder die MO₂-Phase mit Schwefelsäure (oder Phosphorsäure) auflösen^{14, 15)}, wobei die Pentoxid-Phase ungelöst bleibt, oder man erhitzt das MO₂-M₂O₅-Gemenge im Chlor-Strom^{16, 17)} auf 500 °C:



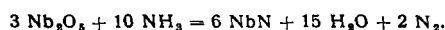
Da hierbei nur 1/5 des Metallgehalts der MO₂-Phase als Chlorid verflüchtigt wird, sind Reduktion und Chlorierung mehrfach zu wiederholen.

Die genannte Reaktionsgleichung fand Stie¹⁸⁾ bei der Umsetzung von NbO₂ im Cl₂-Strom bei 200–400 °C. Bei längerer Verweilzeit des Gases im Reaktionsraum sollte man jedoch die Entstehung von NbOCl₃ (g) erwarten. Dadurch würde 1/3 der MO₂-Phase verflüchtigt:

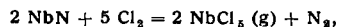


Bei Anwendung eines MO₂-Überschusses ist auch mit der Bildung von NbCl₄ zu rechnen¹⁹⁾.

Als Variante dieser Methode ist die Behandlung der M₂O₅-Mischphase mit NH₃ (700 °C) anzusehen²⁰⁾. Es findet partielle Reduktion und Nitrid-Bildung statt, wobei sich das Niob in der Nitrid-Phase anreichert:



Die Nitrid-Phase kann bei 400 °C mit Chlor umgesetzt werden



so daß die tantal-reiche Pentoxid-Phase als Rückstand verbleibt.

Schließlich kann die partielle Reduktion (mit CaC₂, Ca, Ca + Al usw.) von Niob, Tantal und Eisen enthaltenden, oxydischen Stoffen so ausgeführt werden, daß eine Eisen-

¹³⁾ G. Andersson (Acta chem. scand. 8, 1599 [1954]) fand weitere Vanadinoxydphasen zwischen V₂O₃ und VO₂.

¹⁴⁾ H. Schäfer u. G. Breil, Z. anorg. allg. Chem. 267, 265 [1952].

¹⁵⁾ H. Schäfer u. M. Jori, ebenda 277, 341 [1954].

¹⁶⁾ H. Schäfer u. M. Jori, DBP. 927 624 (1952); AP. 2829947 (1958).

¹⁷⁾ W. J. Kroll u. F. E. Bacon, AP. 2443 254 (1945); Can. P. 470023 (1946); Chem. Zbl. 1957, 11, 1959.

¹⁸⁾ Soc. Gén. Métallurgique de Hoboken, FP. 941 943 (1947); DBP. 824 340 (1949).

¹⁹⁾ P. Stie, Bull. Soc. chim. France [5], 6, 830, 836 [1939].

²⁰⁾ H. Schäfer, C. Göser u. L. Bayer, Z. anorg. allg. Chem. 265, 258 [1951].

²¹⁾ W. J. Kroll u. F. E. Bacon, AP. 2427 360 (1947); FP. 941 944 (1947); Chem. Zbl. 1950, I, 602.

legierung entsteht, in der das Niob angereichert ist, und eine oxydische Schlacke, die bevorzugt Tantal enthält. Zum gleichen Endzustand führt die partielle Oxydation einer Nb—Ta—Fe-Legierung durch Zugabe von Oxyden^{21–24)}.

2. Chloride

Die partielle Reduktion der Nb—Ta-Chloride liefert schärfere Trennungen, als die der Oxyde. Man kann 3 Arbeitsweisen unterscheiden²⁵⁾:

Die Isolierung von hochprozentigem TaCl₅. (Nb,Ta)Cl₅ wird mit einem Überschuß von metallischem Tantal auf 300–400 °C erhitzt^{26, 27)}. Das reine (>99,9proz.) TaCl₅ wird anschließend absublimiert. Nb verbleibt als niederes Chlorid im Rückstand. Zur Reduktion können auch andere Metalle, wie Aluminium²⁸⁾ (oder nach Orientierungsversuchen²⁹⁾ auch Fe, Ni, Cd, Pb, Bi, Cu, Ag) verwendet werden. Die Menge des Aluminiums wird so bemessen, daß ein Überschuß, bezogen auf die Reduktion von NbCl₅ zu NbCl₃ vorhanden ist. Nach der Reduktion sublimiert man TaCl₅ + Al₂Cl₆ ab²⁵⁾.

Die Abtrennung einer hochprozentigen Niob-Fraktion. Das Tetrachlorid NbCl₄ kann z. B. bei 350 °C in Gegenwart von NbCl₅(g) sublimiert werden^{29, 30)}. Enthält die Gasphase auch TaCl₅ (z. B. P_{TaCl₅}:P_{NbCl₅} = 1:1), so wird nur wenig Ta (1–2 Mol % TaCl₄) in das Tetrachlorid eingebaut. Man kann daher die Pentachloride mit einem Aluminium-Unterschluß reduzieren und einen großen Teil des Niobs als hochprozentiges NbCl₄ abtrennen²⁵⁾.

Die selektive Reduktion der Pentachloride. Wird ein Wasserstoff-Strom z. B. bei 180–200 °C über (Nb,Ta)Cl₅ geschickt und so mit Pentachlorid beladen und geht das Gasgemisch anschließend durch eine auf 400–450 °C erhitzte Rohrstrecke, so scheidet sich in der heißen Zone die Niobtrichlorid-Phase ab, während TaCl₅ den Ofen unverändert verläßt^{25, 31)}. Der Wasserstoff reduziert also selektiv. Bei hinreichend langer Verweilzeit der Gase im Reduktionsraum beträgt die Reinheit der Fraktionen 96 % und mehr.

Die selektive Reduktion mit edleren Metallen (Cu, Ag) verspricht ebenfalls Erfolg²⁸⁾.

3. Reduktion von Lösungen

Von der Maßanalyse^{32, 33)} und von der Polarographie³⁴⁾ her ist bekannt, daß man in saurer Lösung Niob(V) zur dreiwertigen Stufe reduzieren kann, während das Tantal unverändert fünfwertig bleibt. Hierauf lassen sich Trennverfahren gründen:

Nach Reduktion der schwefelsauren Lösung z. B. mit Zink kann das Ta(V) durch Hydrolyse gefällt und somit vom Niob abgetrennt werden³⁵⁾.

Golibersuch und Young³⁶⁾ reduzierten stark schwefelsaure Nb—Ta-Lösungen elektrolytisch und isolierten Sul-

²¹⁾ FP. 810 544 (1936); Chem. Zbl. 1937, II, 470.

²²⁾ J. Leemans, EP. 493 461 (1937); Chem. Zbl. 1939, I, 1250.

²³⁾ FP. 834 602 (1938); Chem. Abstr. 1939, 3981.

²⁴⁾ Schwz. P. 202 601 (1938); Chem. Zbl. 1939, II, 3749.

²⁵⁾ H. Schäfer u. Ch. Pietruck, Z. anorg. allg. Chem. 266, 151 [1951].

DBP. 893 197 (1951).

²⁶⁾ H. Schäfer u. Ch. Pietruck, Z. anorg. allg. Chem. 267, 174 [1951].

²⁷⁾ H. Schäfer, Ch. Pietruck u. U. Grözing, Z. analyt. Chem. 147, 24 [1954].

²⁸⁾ H. Schäfer u. U. Grözing, unveröffentl.

²⁹⁾ NbCl₅-Disproportionierungsdruck über Trichlorid und Tetrachlorid: H. Schäfer, L. Bayer u. H. Lehmann, Z. anorg. allg. Chem. 268, 268 [1952].

³⁰⁾ NbCl₅-Sättigungsdruck: H. Schäfer u. L. Bayer, ebenda 277, 140 [1954].

³¹⁾ H. Schäfer, DBP. 930 347 (1952); AP. 2766 112 (1956).

³²⁾ F. D. Metzger u. C. E. Taylor, Z. anorg. Chem. 62, 383 [1909].

³³⁾ H. B. Knowles u. G. E. F. Lundell, J. Res. nat. Bur. Standards 42, 405 [1949]; dort weitere Literatur.

³⁴⁾ P. J. Elving u. E. C. Olson, Analyt. Chem. 28, 338 [1956].

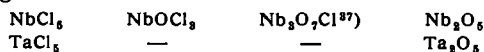
³⁵⁾ A. J. Ravnstad u. A. G. Oppegaard, Can. P. 474 453 (1947); Chem. Zbl. 1952, 1566.

³⁶⁾ E. W. Golibersuch u. R. C. Young, J. Amer. chem. Soc. 71, 2402 [1949].

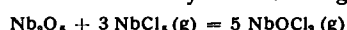
fato-Komplexe, die das Niob in niedriger Oxydationsstufe enthalten. Tantal(V) wurde nicht reduziert und blieb in der Lösung.

C. Nb/Ta-Trennung auf Grund von Unterschieden in der Stabilität mittlerer Hydrolysenstufen

Ein auffallender Unterschied im chemischen Verhalten der Elemente Niob und Tantal besteht darin, daß Nb_2O_5 und NbCl_5 miteinander unter Bildung stabiler Oxy-Verbindungen reagieren, während die entspr. Verbindungen beim Tantal (zumindest in thermodynamisch stabiler Form) nicht auftreten. Gesichert ist die Existenz der Verbindungen



Erhitzt man Nb_2O_5 mit einem Überschuß von NbCl_5 auf 300–400 °C, so wird das Oxyd vollständig verflüchtigt:



Die entsprechende Reaktion der Tantal-Verbindungen ist dagegen weder präparativ³⁸⁾ noch mit statischen Gleichgewichtsmessungen³⁷⁾ nachweisbar. Es tritt also beim Niob NbOCl_3 (unter anderen Umständen auch $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{Cl}$) auf, unter Bedingungen, unter denen im Tantal-System TaCl_5 oder Ta_2O_5 (oder beides) vorliegt.

Auch für andersartige Verbindungen ist bekannt³⁹⁾, daß sich das Niob durch Bevorzugung der MO^{3+} -Stufe – allge-

meiner durch Bevorzugung mittlerer Hydrolysenstufen – vom Tantal unterscheidet. Um dies zu belegen, bringt die folgende Tabelle Verbindungen, die mit Nb und Ta unter vergleichbaren Verhältnissen erhalten wurden. Man

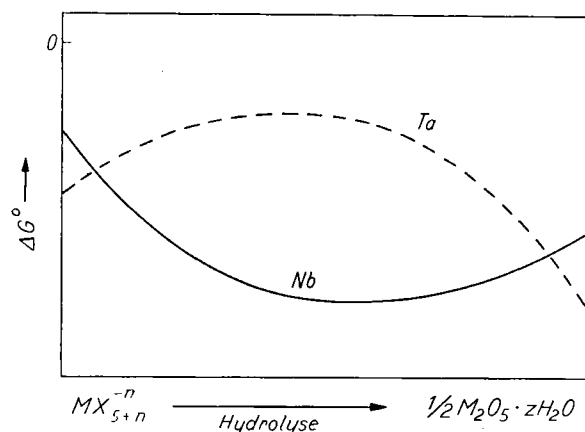


Abb. 1. ΔG° für die Bildung aus den Elementen. Schematisch. $n \geq 0$; $z \geq 0$. Niob bevorzugt mittlere Hydrolysenstufen

erkennt aus Tabelle 1, daß sich die Niob-Verbindungen in der Mitte der Tabelle befinden und meist der Hydrolysenstufe MO^{3+} entsprechen, während die Tantal-Verbindungen

an den Rändern der Tabelle stehen, also die Stufen MX_5 oder M_2O_5 bevorzugen und der Hydrolysenstufe MO^{3+} „ausweichen“. Die Situation kann schematisch auch durch ein ΔG -Diagramm beschrieben werden. Diese Betrachtungen gelten zunächst für den festen Zustand. Jedoch spricht vieles dafür, daß in Lösung ähnliche Verhältnisse vorliegen.

Die theoretische Ableitung des unterschiedlichen Hydrolysenverhaltens von Nb(V) und Ta(V) steht noch aus. Jedoch kann man wohl qualitativ sagen, daß die größere Elektronenaffinität des (NbV), – wie sie auch bei den Reduktionsreaktionen (Abschnitt B) zum Ausdruck kommt, – für die Festigkeit der Nb–O-Bindung in der NbO^{3+} -Gruppe wesentlich sein wird.

Die Bevorzugung mittlerer Hydrolysenstufen

Zunehmende Hydrolyse				Literatur
MX_5		MOX_3	M_2O_5	
K_2TaF_7		K_2NbOF_6		40, 41)
$\text{TaCl}_5(\text{SO}_3\text{F})_2$		$(\text{NbO}(\text{SO}_3\text{F})_2)_2$		42)
$(\text{NH}_4)_3\text{Ta}(\text{SO}_4)_4$		$\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{SO}_4)_2]$		43, 44)
$\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$	$\text{Nb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$			45)
	$\text{Ta}_2\text{O} \left(\text{O} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \right)_4$	$\text{NbO} \left(\text{O} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \right)_3$		46)
TaCl_5		NbOCl_3	Ta_2O_5	
		$\text{Cs}_2\text{NbOCl}_5$		47, 48)
		K_2NbOF_6	$\text{K}_4\text{Ta}_4\text{O}_5\text{F}_{14}$	41)
		$\text{NbO}(\text{Oxin})_3$	$\text{TaO}_3 (\text{Oxin})$	49, 50)
		$\left[\text{NbO} \left(\text{OC} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \right)_3 \right] \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$		46)
		$\text{M}_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$	$\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	51)
			$\text{OC} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{Nb}(\text{OH})_3$ $\text{H}_3\text{C}-\text{O}$	52)

Tabelle 1. Unter vergleichbaren Bedingungen isolierte Niob- und Tantal-Verbindungen

³⁷⁾ H. Schäfer u. E. Sibbing, unveröffentl.

³⁸⁾ H. Sainte-Claire Deville u. L. Troost, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 64, 294 [1867].

³⁹⁾ Hinweise findet man bereits bei M. Delafontaine u. C. E. Lineberger, J. Amer. chem. Soc. 78, 532 [1956].

⁴⁰⁾ C. Marignac, Ann. Chim. Phys. [4] 8, 5 [1866]; J. prakt. Chem. 97, 449 [1866].

⁴¹⁾ O. Ruff u. E. Schiller, Z. anorg. Chem. 72, 329 [1911].

⁴²⁾ E. Hayek, J. Puschmann u. A. Czaloun, Mh. Chem. 85, 359 [1954].

⁴³⁾ Ya. G. Goroshchenko, Zhur. Neorg. Khim. 1, 909, 915 [1956]; ref. in Chem. Abstr. 1957, 3337.

⁴⁴⁾ Neben den genannten wurden noch je eine kompliziert zusammengesetzte Nb- und Ta-Verbindung beobachtet. Außerdem wurde auch $(\text{NH}_4)_3[\text{Nb}(\text{SO}_4)_4]$ isoliert. Es ist wahrscheinlich, daß $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{SO}_4)_2]$ und $(\text{NH}_4)_3[\text{Ta}(\text{SO}_4)_4]$ unter vergleichbaren Bedingungen entstehen. Aus dem uns nur zugänglichen Referat geht dies jedoch nicht hervor. Wichtig ist, daß $\text{NH}_4[\text{TaO}(\text{SO}_4)_2]$ nicht entstand.

⁴⁵⁾ E. Hayek u. K. Hinterauer, Mh. Chem. 82, 205 [1951].

⁴⁶⁾ A. Rosenheim u. E. Roehrich, Z. anorg. allg. Chem. 204, 342 [1932].

⁴⁷⁾ R. F. Weinland u. L. Storz, ebenda 54, 223 [1907].

⁴⁸⁾ Komplexe mit dem Anion NbOCl_4^{3-} erhält man leicht aus starker Salzsäure. Die entsprechenden Tantal-Komplexe konnten auf gleichem Wege nicht gewonnen werden. Jedoch wurden Komplexe, die sich vom hypothetischen TaOCl_3 ableiten lassen, aus alkoholischer Salzsäure dargestellt⁴⁷⁾.

⁴⁹⁾ H. Schäfer u. W. Neugebauer; ergänzende Versuche verdanken wir G. Mienkina, F. Möllers, A. Löwe u. D. Bauer: Fällung von feinkristallinem $\text{NbO}(\text{Oxin})_3$ und amorphem $\text{TaO}_3(\text{Oxin})$ aus 0,4 % Weinsäure enthaltender Lösung; unveröffentl. Das Ta/Oxin-Verhältnis wich z.T. um einige % von der angegebenen Formel ab.

⁵⁰⁾ H. A. Szymanski u. J. H. Archibald (J. Amer. chem. Soc. 80, 1811 [1958]) erhielten aus oxalathaltiger Lösung ebenfalls die Verbindung $\text{NbO}(\text{Oxin})_3$, ferner eine $(\text{Nb,Ta})\text{O}(\text{Oxin})_3$ -Mischfällung, jedoch kein Tantaloxinat.

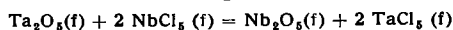
⁵¹⁾ F. Ruß, Z. anorg. Chem. 31, 42 [1902].

⁵²⁾ F. Fairbrother u. J. B. Taylor, J. chem. Soc. [London] 1956, 4946. – Milchsäure, Äpfelsäure, Citronensäure und Weinsäure verhalten sich ebenso wie Glykolsäure.

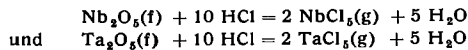
fen, besonders der MO^{3+} -Gruppe, durch das Niob liefert die Grundlage für zahlreiche Verfahren zur Niob-Tantal-Trennung.

1. Wasserfreie Chlorid-Systeme

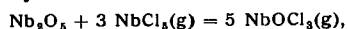
Für die formale Reaktionsgleichung



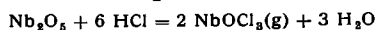
beträgt die Reaktionsenthalpie nahezu Null. Dies war vom theoretischen Standpunkt aus zu vermuten⁵¹⁾ und die Messungen der ΔH -Werte haben das inzwischen bestätigt⁵²⁾. Da die Sublimationswärmen der beiden Pentachloride^{54–57)} praktisch gleich groß sind, so folgt daraus weiter, daß sich die Chlorierungsreaktionen



in der Gleichgewichtslage nicht wesentlich unterscheiden können⁵⁸⁾. Diese Reaktionen lassen bei partieller Chlorierung der Pentoxyd-Mischphase $(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_5$ also keine nennenswerte Nb-Ta-Trennung erwarten. Die Situation ändert sich jedoch dadurch erheblich, daß nur Niob ein gasförmiges Oxychlorid bildet



wobei dieses Gleichgewicht auf der rechten Seite liegt. Die Umsetzung von Nb_2O_5 mit HCl, z. B. bei 1000 °C, wird somit durch die Gleichung



wiedergegeben, während Ta_2O_5 mit HCl nach der vorher genannten Gleichung TaCl_5 liefert. Nb_2O_5 wird daher im Gleichgewicht mit HCl⁵⁹⁾ (oder Cl_2 ⁶⁰⁾) in größerer Menge verflüchtigt als Ta_2O_5 : Niob reichert sich in der Gasphase und Tantal im Pentoxyd-Rückstand an⁶¹⁾, wenn eine $(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_5$ -Mischphase z. B. mit HCl oder Cl_2 (im Unterschub) umgesetzt wird.

Reines Ta_2O_5 wird durch einen CCl_4 -Überschuß viel langsamer chloriert als Nb_2O_5 ^{62–65)}. Eine Nb-Ta-Trennung gestattet diese Differenz der Reaktionsgeschwindigkeiten nicht, da sie verwindet, wenn man von der $(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_5$ -Mischphase ausgeht.

Die Pentoxydchlorierung (z. B. mit CCl_4 , COCl_2 , SOCl_2 , $\text{Cl}_2 + \text{C}$ oder HCl) läßt sich auch so leiten, daß das Oxyd $(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_5$ vollständig umgesetzt wird und daß das Reaktionsgas TaCl_5 , NbOCl_3 und wenig NbCl_5 nebeneinander enthält. Der Siedepunkt (1 atm) des NbCl_5 beträgt 247 °C⁶⁷⁾, der des TaCl_5 233 °C⁶⁷⁾ und der Sublimationsdruck des NbOCl_3 ⁶⁶⁾ erreicht bei 332 °C eine Atmosphäre. Beim Abkühlen des Gases scheidet sich dementsprechend zuerst NbOCl_3 ab, das im Gleichgewicht mit der TaCl_5 - NbCl_5 -Gasphase eine kleine Menge Ta an Stelle von Nb in das Gitter aufnimmt⁶⁷⁾. Man erhält so eine niob-reiche MOCl_3 -Fraktion und eine tantal-reiche MCl_5 -Fraktion.

Ein anderer Weg besteht darin, das TaCl_5 - NbOCl_3 - NbCl_5 -Gas gemeinsam zu kondensieren (abzuschrecken) und die Pentachloride anschließend selektiv (mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, SOCl_2 , SO_2Cl_2 , SO_2) zu lösen, während das Oxychlorid als Rückstand verbleibt⁶⁸⁾. Aus dem Extrakt kann z. B. ein

Pentoxyd mit ~ 80% Ta_2O_5 erhalten werden, während das aus dem Ungelösten gewonnene Pentoxyd 70–80% Nb_2O_5 enthält⁶⁹⁾.

Die partielle Hydrolyse von $(\text{Nb,Ta})\text{Cl}_5$ -Mischungen liefert ebenfalls durch Extraktion trennbare Oxychlorid-Pentachlorid-Gemenge⁶⁸⁾.

Wird die $(\text{Nb,Ta})\text{OCl}_3$ -Mischphase erhitzt, so sublimiert NbOCl_3 gemeinsam mit wenig $\text{TaCl}_5 + \text{NbCl}_5$ ab und Tantal reichert sich im Rückstand an⁶⁸⁾. Möglicherweise wurde die Trennung durch eine geringe Hydrolyse (Solvolyse) der angewendeten Oxychlorid-Fraktion weiter unterstützt.

May, Henderson und Johansen⁷⁰⁾ setzen $(\text{Nb,Ta})\text{Cl}_5$ zur teilweisen Hydrolyse der Luftfeuchtigkeit aus oder sie vermengen das Pentachlorid mit „Erdsäurehydrat“ $\text{M}_2\text{O}_5 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Das Produkt wird nach Zugabe von NH_4Cl während 1 h im Helium-Strom auf 500 °C erhitzt und anschließend noch bei der gleichen Temperatur im Cl_2 -Strom behandelt. Man erhält einen tantal-reichen Rückstand und ein niob-reiches Sublimat. Starke Hydrolyse erhöht die Reinheit der Niob-Fraktion, schwache Hydrolyse die der Tantal-Fraktion. Entscheidend für die Trennung ist wieder das Unvermögen des Tantals zur Bildung eines flüchtigen Oxychlorids⁷¹⁾.

2. Wasserfreie und wasserarme Sulfat-Systeme

Dem Analytiker ist seit langem bekannt, daß sich Nb_2O_5 mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ leichter aufschließen läßt als Ta_2O_5 . Das gleiche Verhalten beobachtet man beim Behandeln der Oxyde mit heißer, starker Schwefelsäure⁷²⁾. Die $(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_5$ -Mischphase löst sich je nach Zusammensetzung mehr oder weniger schnell⁷³⁾. Eine Nb-Ta-Trennung oder -Anreicherung tritt dabei nicht ein, da der Vorgang irreversibel ist: Die Mischphase löst sich nicht selektiv und eine anschließende Ta_2O_5 -Abscheidung findet nicht statt.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Methode von Sears⁷⁴⁾. Dabei schließt man die Pentoxyde mit Pyrosulfat auf und erhitzt die klare Schmelze anschließend auf 850 °C. Sie verliert SO_3 und das Ta_2O_5 (oder eine Ta-reiche $(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_5$ -Mischphase) scheidet sich ab. Man kann vermuten, daß das Niob als $(\text{NbO})_2(\text{SO}_4)_3$ oder als entsprechender Sulfato-Komplex in der Schmelze gelöst bleibt⁷⁴⁾. Bei der anschließenden Aufarbeitung des Schmelzgutes mit Wasser, verdünnter Salzsäure und heißer Schwefelsäure geht nur Niob in Lösung. Das bei hoher Temperatur abgeschiedene Ta_2O_5 bleibt dagegen unverändert. Eine Nacharbeitung dieses Verfahrens erscheint wünschenswert.

3. Salzsäure Lösungen

In Abwesenheit von Wasser bilden Niob(V) und Tantal(V) Chlorokomplexe des gleichen Typs, z. B. die Verbindungen KNbCl_6 und KTaCl_6 ^{75, 76)}. In Gegenwart von Wasser, schon in konzentrierter Salzsäure, erleiden Nb(V) und Ta(V) jedoch in unterschiedlicher Weise Hydrolyse.

Niob(V) in stark salzsaurer Lösung. Grube und Grube⁷⁷⁾ schlossen aus der Messung von $(\text{Nb(III)}/\text{Nb(V)})$ -

⁵³⁾ H. Schäfer u. F. Kahlenberg, unveröffentl.

⁵⁴⁾ K. M. Alexander u. F. Fairbrother, J. chem. Soc. [London] 1949, S 223.

⁵⁵⁾ H. Schäfer u. Ch. Pietruck, Z. anorg. allg. Chem. 267, 174 [1951].

⁵⁶⁾ H. Schäfer, L. Bayer u. H. Lehmann, ebenda 268, 268 [1952].

⁵⁷⁾ J. B. Ainscough, R. J. W. Holt u. F. W. Trowse, J. chem. Soc. [London] 1957, 1034.

⁵⁸⁾ Die Reaktionsentropien werden für beide Gleichungen praktisch den gleichen Wert haben.

⁵⁹⁾ E. F. Smith u. P. Maas, Z. anorg. Chem. 7, 96 [1894].

⁶⁰⁾ W. Kangro u. R. Jahn, ebenda 210, 325 [1933].

⁶¹⁾ F. Cuveliez, EP. 507124 (1939); Austral. P. 108051 (1939); FP. 973896 (1948).

⁶²⁾ M. Delafontaine u. C. E. Linebarger, J. Amer. chem. Soc. 18, 532 [1896].

⁶³⁾ P. Camboulives, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 150, 175 [1910]; ref. in Chem. Zbl. 1910, 1, 989, 990.

⁶⁴⁾ O. Ruff u. F. Thomas, Z. anorg. allg. Chem. 156, 213 [1926].

⁶⁵⁾ H. Schäfer, L. Bayer u. Ch. Pietruck, ebenda 266, 140, 143 [1951].

⁶⁶⁾ H. Schäfer u. H. Niermann, unveröffentl.

⁶⁷⁾ Wird z. Zt. untersucht.

⁶⁸⁾ W. Schornstein u. F. Kern, DBP. 1017601 (1956).

⁶⁹⁾ Extrahiert man mechanische Gemenge der reinen Komponenten NbOCl_3 und TaCl_5 , dann ist die Trennwirkung besser als oben angegeben⁶⁸⁾. Jedoch hat man bei praktischen Trennungen nicht die reinen Komponenten, sondern Mischkristalle und daher den weniger guten Trenneffekt.

⁷⁰⁾ S. L. May, A. W. Henderson u. H. A. Johansen, Ind. Engng. Chem. 46, 2495 [1954].

⁷¹⁾ S. L. May, A. W. Henderson u. H. A. Johansen⁷⁰⁾ diskutierten diese Reaktionsweise ebenfalls. Wie weit die darüber hinaus von den Verf. noch erörterten Schritte (Reduktion und Nitridbildung durch Reaktion mit NH_4Cl) zutreffen, soll offen bleiben.

⁷²⁾ H. Schäfer u. M. Jori, Z. anorg. allg. Chem. 277, 341 [1954].

⁷³⁾ G. W. Sears, J. Amer. chem. Soc. 48, 343 [1926]; 51, 122 [1929].

⁷⁴⁾ Die hier entwickelte Vorstellung weicht von der von G. W. Sears etwas ab und bedarf einer genaueren Untersuchung.

⁷⁵⁾ V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem. 264, 151 [1951].

⁷⁶⁾ K. Huber, Vortrag auf dem XVI. Internat. Kongr. f. Reine u. Angewandte Chemie, Paris 1957. Ferner freundliche Privatmitteilung von K. Huber, Bern.

⁷⁷⁾ G. Grube u. H. L. Grube, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 771 [1938].

Redoxpotentialen, daß Niob(V) in 2 bis 6 n salzsaurer Lösung als NbO^{3+} -Ion vorhanden sei. Diese Ergebnisse kennzeichnen die Hydrolysenstufe. Sie lassen jedoch auch die Möglichkeit zu, daß das Niob z. B. in Form der Ionen NbOCl_4^- , NbOCl_5^{2-} , $\text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_4^-$, $\text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_5^{2-}$ vorliegen könnte. Insofern besteht Übereinstimmung mit spektral-photometrischen Untersuchungen von *Kanzelmeyer* und Mitarbeitern⁷⁸⁾, die in stark salzsaurer Lösung $\text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_4^-$ -Ionen annehmen und die anionische Natur des Komplexes nachgewiesen haben⁷⁹⁾.

Ohne Zweifel werden in der Gleichgewichtslösung mehrere Ionenarten (vgl. oben) nebeneinander vorhanden sein: *Huffman* und *Iddings*⁸⁰⁾ konnten mit Anionenaustauschversuchen in 7 n Salzsäure drei verschiedene Niob-Anionen nachweisen. Präparativ sind das Chinoliniumsalz $[\text{C}_9\text{H}_7\text{NH}] [\text{NbOCl}_4]$, das entsprechende Pyridiniumsalz und ferner die Salze $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$, $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$ und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}] [\text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$ aus konzentriert salzsaurer Lösung isoliert worden^{47, 78, 81)}.

Wenn auch über die Natur der in stark salzsaurer Lösung vorhandenen Ionen noch nichts Endgültiges gesagt werden kann, so darf doch als gesichert gelten, daß Anionen vorliegen, die der Hydrolysenstufe NbO^{3+} angehören. Vereinfachend soll im folgenden von NbOCl_5^{2-} -Ionen gesprochen werden.

Tantal(V) in stark salzsaurer Lösung. Hierüber ist wenig bekannt, jedoch geht die Hydrolyse des TaCl_5 weiter als die des NbCl_5 , wie die folgenden Versuche zeigen:

Salzsäure wurde bei 20,0 °C mit einem HCl-Druck von 740 mm ins Gleichgewicht gesetzt. Dann löste man darin NbOCl_3 , NbCl_5 oder TaCl_5 auf und beobachtete die bei konstantem HCl-Druck entwickelte HCl-Gasmenge als relatives Maß für die Hydrolyse. Auf diese Weise wurden mit NbOCl_3 0,9 mit NbCl_5 3,1 und mit TaCl_5 4,3 Mole HCl(g) pro Mol der jeweiligen Verbindung entwickelt⁸²⁾.

Vermutlich enthält die salzsaurer Tantal(V)-Lösung mehrkernige Anionen – allgemein geschrieben $(\text{TaO}_{>1}\text{Cl}_{<3} \cdot n \text{Cl}^-)_x$ – als Hydrolysenprodukte⁸³⁾.

Die verglichen mit Nb(V) stärkere Hydrolyse von Ta(V) geht auch daraus hervor, daß frisch gefälltes „Nioboxydhydrat“, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ in konzentrierter Salzsäure aufgelöst werden kann, während „Tantaloxhydrat“ $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ nur in Spuren gelöst wird^{47, 84)}. Offensichtlich verhält sich das Tantal-System nicht völlig reversibel, denn der „Endzustand“ ist davon abhängig, ob die konzentrierte Salzsäure auf TaCl_5 oder auf $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ einwirkt.

Stark vereinfacht lassen sich die Verhältnisse in Nb- bzw. Ta-Lösungen, wie sie aus den Pentachloriden mit Salzsäure entstehen, entsprechend Abb. 2 wiedergeben.

An Hand dieses Bildes lassen sich die anschließend erörterten Nb-Ta-Trennungsmethoden verstehen.

a) Kristallisation von $(\text{NH}_4)_2[\text{TiCl}_6] \cdot n(\text{NH}_4)_2[\text{NbOCl}_5]$

Aus salzsaurer Nb-Ta-Lösung wird das Titan als $(\text{NH}_4)_2[\text{TiCl}_6]$ gefällt. Diese Verbindung baut Niob als

⁷⁸⁾ J. H. *Kanzelmeyer*, J. *Ryan* u. H. *Freund*, J. Amer. chem. Soc. 78, 3020 [1956].

⁷⁹⁾ Zur Hydrolysenstufe vgl. auch Ss. I. *Ssolowjew*, Je. I. *Krylow* u. W. F. *Degtjarew*, Chem. Zbl. 1956, 4368.

⁸⁰⁾ E. H. *Huffman* u. G. M. *Iddings*, J. Amer. chem. Soc. 74, 4714 [1952].

⁸¹⁾ R. F. *Weinland* u. L. *Storz*, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 3056 [1906].

⁸²⁾ H. *Schäfer* u. H. *Bosch* [1952]; unveröffentl. Die entwickelte HCl-Menge kann nicht allein auf eine Hydrolyse, z. B. $\text{MCl}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MOCl}_3 + 2 \text{HCl}$, zurückgeführt werden, weil Solvation und Komplexbildung ebenfalls Bedeutung haben. Beim Vergleich von NbCl_5 mit TaCl_5 sollte das Verfahren jedoch einen Eindruck von der Stärke der Hydrolyse geben. Daß die Hydrolyse für die entwickelte HCl-Menge wesentlich ist, zeigt auch der Vergleich von NbOCl_3 mit NbCl_5 .

⁸³⁾ J. *Wernet*⁸⁴⁾ nimmt an, daß das Tantal in der stark salzsaurer Lösung als Kolloid vorliegt. Wir⁸⁵⁾ konnten jedoch nach Auflösung von TaCl_5 in konz. HCl mit dem Ultramikroskop keine Kolloide finden. Auch würde ein Kolloid nicht vom Ionenaustauscher gebunden werden. Es könnte jedoch sein, daß diese nicht-kolloidalen Lösungen nur metastabil sind, denn „ Ta_2O_5 -Hydrat“ löst sich in konz. HCl nicht^{47, 84)}.

⁸⁴⁾ J. *Wernet*, Z. anorg. allg. Chem. 267, 213, 218, 219, 235 [1952].

$(\text{NH}_4)_2[\text{NbOCl}_5]$ unter Mischkristallbildung ein, wie *Wernet*^{84, 85, 86)} gefunden hat⁸⁷⁾. Der Vorgang kann als eine für MOCl_5^{2-} -Ionen spezifische Extraktion betrachtet werden. Tantal geht nicht in den Mischkristall. Dies bedeutet, daß die Konzentration an TaOCl_5^{2-} -Ionen verschwindend klein sein muß.

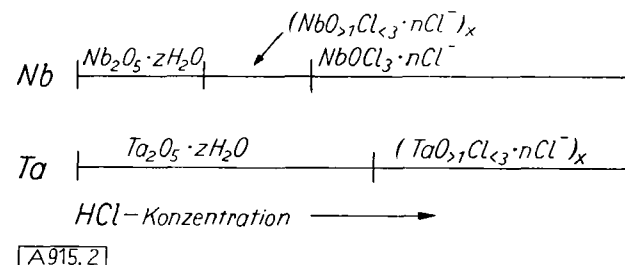


Abb. 2. Erdsäurefällungen, bzw. vorherrschende Ionenarten in salzsaurer Lösung; schematisch

b) Extraktionsverfahren und Verteilungschromatographie mit salzsaurer Lösungen

Wird die stark salzsaurer Nb-Ta-Lösung mit geeigneten Basen extrahiert, so wirkt sich die unterschiedliche Konstitution der Nb- und Ta-Komplexe in der salzsaurer Lösung aus: Niob reichert sich in der organischen Phase stark an, während Tantal weitgehend in der wäßrigen Phase bleibt. Dies zeigt die Extraktion mit Methyl-diäthylamin, gelöst in Xylol⁸⁸⁾ und mit Tribenzylamin, gelöst in Chloroform oder Methylenchlorid⁸⁹⁾. Mit steigender HCl-Konzentration nimmt die Extrahierbarkeit des Tantals zwar zu, sie bleibt jedoch auch bei hoher HCl-Konzentration noch klein⁸⁹⁾.

Mit verdünnter Salzsäure kann Nb aus der organischen Phase in die wäßrige Lösung übergeführt werden⁸⁹⁾. In verdünnter Salzsäure befindet sich offenbar das Nb in einem Zustand, der mit dem des Ta in konzentrierter Salzsäure vergleichbar ist.

Zum gleichen Endzustand führten Versuche von *Higbie* und *Werning*⁹⁰⁾ bei denen NbCl_5 + TaCl_5 in Ketonen, wie Di-isobutylketon gelöst und mit 12 n Salzsäure geschüttelt wurden. Regelmäßig ging das Tantal bevorzugt in die wäßrige Phase und zwar auch dann, wenn andere organische Verbindungen (Ketone, Chloroform, höhere Alkohole, höhere Äther usw.) zugefügt wurden.

Bei der Papierchromatographie mit Methyläthylketon/10 n HCl als Laufmittel wandert das Niob wesentlich schneller als das Tantal⁹¹⁾, wie das für eine Verteilungschromatographie auf Grund der oben genannten Extraktionsergebnisse zu erwarten ist.

c) Anionenaustausch mit stark salzsaurer Lösungen

Wird eine an HCl 10–11 n Nb-Ta-Lösung auf die Säule eines Anionenaustauschers (Dowex 2) gebracht, so wandert beim anschließenden Eluieren mit 6–9 n HCl Tantal

⁸⁵⁾ J. *Wernet*, ebenda 272, 279 [1953].

⁸⁶⁾ J. *Wernet*, DBP. 838 604 (1950).

⁸⁷⁾ Der Ersatz von Cl^- durch O^{2-} ist auffallend. Die leichter verständliche Mischkristallbildung von K_2TiF_6 und K_2NbOF_6 ist schon lange bekannt. Vgl. R. J. *Meyer* u. O. *Hauser*: Die Analyse der seltenen Erden und Erdsäuren, Verlag F. Enke, Stuttgart 1912, S. 187.

⁸⁸⁾ G. W. *Leddycotte* u. F. L. *Moore*, J. Amer. chem. Soc. 74, 1618 [1952].

⁸⁹⁾ J. Y. *Ellenburg*, G. W. *Leddycotte* u. F. L. *Moore*, Analytic. Chem. 26, 1045 [1954]. Die Autoren bringen bereits die Extrahierbarkeit des Niobs mit dessen Fähigkeit zur Bildung von Oxochlorokomplexen in Zusammenhang.

⁹⁰⁾ K. B. *Higbie* u. J. R. *Werning*, Separation of Tantalum-Columbium by Solvent Extraction; United States Dept. of the Interior Bur. Mines, Rep. 5239, 1956.

⁹¹⁾ E. *Bruninx*, J. *Eckhout* u. J. *Gillis*, Mikrochim. Acta 1956, 689. – Man verwendet ein Mikrotropfen einer Oxalat-Nb-Ta-Lösung und eluiert mit 75 % Methyläthylketon + 25 % 10 n HCl. Das Oxalat hält die Erdsäuren zunächst in Lösung, wird aber mit großer Wahrscheinlichkeit durch HCl verdrängt.

schneller als Niob. Dadurch wird eine gute Trennung möglich. Mit weniger starker Salzsäure wird auch Niob schnell aus der Säule gewaschen⁹²⁾. Eine Bemerkung zur theoretischen Seite folgt nach Abschnitt 4.

4. Flußsaure Lösungen

Eingehendere Untersuchungen über die in flußsauren Nb- und Ta-Lösungen vorhandenen Komplexe liegen nicht vor. Die im Gleichgewicht mit solchen Lösungen stabilen Kaliumsalze sind aus Abb. 3 zu ersehen⁴¹⁾:

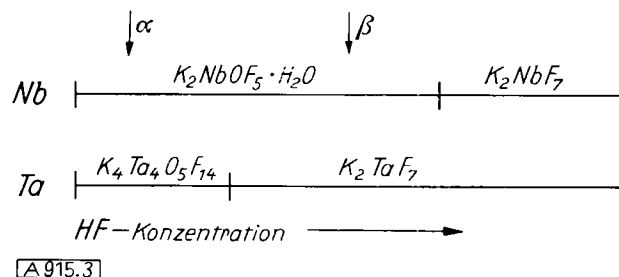


Abb. 3. Bodenkörper in Abhängigkeit von der HF-Konzentration; schematisch

Die Zusammensetzung des Bodenkörpers ist bekanntlich nicht zwingend ein Ausdruck für den Aufbau der Lösung. Jedoch scheint im vorliegenden Falle das Schema von Abb. 3, soweit es die Ionen NbOF_5^{2-} , NbF_7^{2-} und TaF_7^{2-} betrifft, im Prinzip auch für die Lösung zu gelten. Die Tatsache, daß K_2TaF_7 bei mittlerer Flußsäure-Konzentration (β) kaum Nb unter Mischkristallbildung einbaut, kann bei der Isomorphie⁹³⁾ von K_2TaF_7 und K_2NbF_7 nur bedeuten, daß das Niob in der Lösung nicht (oder in nur sehr kleiner Konzentration) als NbF_7^{2-} vorhanden ist.

Wird angenommen, daß die im obenstehenden Schema genannten Anionen auch in der Lösung vorliegen, so lassen sich zahlreiche Arbeitsweisen zur Niob-Tantal-Trennung verständlich machen. Die gemeinsame Grundlage dieser Verfahren ist wieder die besondere Stabilität der NbO^{3+} -Hydrolysenstufe.

a) Kristallisationsverfahren

Die Löslichkeitsverhältnisse bei den Kaliumsalzen ermöglichen — wie das Schema erkennen läßt — zwei Wege zur Nb/Ta-Trennung:

α) Die Kaliumdoppelfluoride werden mehrfach mit Wasser eingedampft, so daß Tantal als basisches Salz ($\text{K}_4\text{Ta}_4\text{O}_5\text{F}_{14}$, *Marignacsches Salz*) unlöslich wird. Es kann nach dem Auflösen von $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ abfiltriert werden⁴¹⁾. Eine anscheinend noch nicht erprobte Variante hierzu wäre die fraktionierte Fällung aus flußsaurer Lösung mit Basen unter besonders definierten p_{H} -Verhältnissen.

β) Die klassische, von *Marignac* 1865–1866 entwickelte Nb/Ta-Trennung beruht darauf, daß K_2TaF_7 aus flußsaurer Lösung auskristallisiert, während Niob gelöst bleibt und sich erst beim Einengen als $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ abscheidet. Diese Methode hat die Entwicklung der Niob-Tantal-Chemie sehr gefördert, und sie ist heute noch — auch im technischen Maßstabe — von Bedeutung. *Ruff* und *Schiller*⁴¹⁾ untersuchten die Zusammensetzung der Bodenkörper in Abhängigkeit vom HF- und KF-Gehalt der Lösung genauer.

b) Extraktion und Verteilungschromatographie mit flußsauren Lösungen

Aus flußsaurer — im wesentlichen NbOF_5^{2-} und TaF_7^{2-} enthaltender — Lösung wird Tantal durch Ketone viel

stärker extrahiert, als Niob^{90, 94, 95, 96)}. Solche Verfahren haben technische Bedeutung erlangt. Geeignet sind z. B. 3 bis 6 n HF und Methylisobutylketon⁹⁰⁾. Auch andere Extraktionsmittel^{95, 97)}, z. B. Diäthyläther⁹⁸⁾ sind verwendbar. Durch Erhöhung der H^+ - und der F^- -Konzentration wird die Extrahierbarkeit des Niobs gesteigert^{90, 94, 98)}, offenbar weil dadurch die Konzentration an den extrahierbaren NbF_7^{2-} -Ionen zunimmt⁹⁹⁾.

Auf diese Weise kann das Niob auch von vielen Metallionen getrennt werden, die in der wäßrigen Phase bleiben⁹⁴⁾; vgl. auch¹⁰⁰⁾.

Eine Variante der Extraktionsmethoden stellt die Verteilungschromatographie an Papierfasern dar: Die Nb und Ta enthaltende Probe wird mit HF mehrfach eingedampft, mit wenig ~ 5 n HF gelöst und auf eine mit Methyläthylketon vorgewaschene Cellulose-Säule gegeben. Tantal wird mit Methyläthylketon (mit Wasser gesättigt) eluiert. Anschließend wird das Niob mit HF-haltigem Methyläthylketon aus der Säule gewaschen^{90, 101–104)}. Die Trennung beruht darauf, daß dem Extraktionsverfahren entsprechend, TaF_7^{2-} in die organische Phase geht, während NbOF_5^{2-} von der hydrophilen Faser stärker gebunden wird. Auf der gleichen Grundlage kann die Nb/Ta-Trennung auch auf Filterpapierstreifen ausgeführt werden^{105, 106)}.

c) Anionenaustausch mit fluorid-haltigen Lösungen

Mit flußsäure-freier, starker Salzsäure wandert Tantal schneller durch die Säule eines Anionenaustauschers als Niob⁹²⁾. Der Zusatz bereits kleiner HF-Mengen (0,05 m; 0,1 m; 0,18 m) ändert die Verhältnisse sowohl beim Niob¹⁰⁷⁾ als auch beim Tantal¹⁰⁸⁾ wesentlich. Jedoch bleibt der Niob-Komplex sauerstoff-haltig¹⁰⁹⁾ (NbOCl_4^- ; $\text{NbOCl}_5^{2-} \rightarrow \text{NbOCl}_3\text{F}_2^{2-}$; NbOF_5^{2-}), während das Tantal aus einem „basischen“, mehr O^{2-} oder OH^- enthaltenden Komplex in einen Halogenokomplex (z. B. TaCl_5F^- ; $\text{TaCl}_5\text{F}_2^{2-}$; TaF_7^{2-}) übergeht.

Dieser wandert nunmehr wesentlich langsamer als die Niob-Verbindung durch die Anionenaustauscher-Säule (Dowex 1^{110, 111)}, Deacidite FF^{112, 113)}). Zum Eluieren des Ta werden schwächer saure Lösungen mit höherem F^- -Gehalt verwendet. Hier handelt es sich wohl vor allem um die Verdrängung des komplexen Ta-Ions durch F^- .

Es verdient Beachtung, daß sich Anionenaustauscher und organische Extraktionsmittel gleichsinnig verhalten; beide binden aus salzsaurer Lösung bevorzugt das Niob, aus F^- -haltiger Lösung aber das Tantal. Diese Analogie erscheint verständlich,

⁹⁴⁾ P. C. Stevenson u. H. G. Hicks, *Analytic. Chem.* 25, 1517 [1953].
⁹⁵⁾ H. A. Wilhelm u. J. V. Kerrigan, *Ap. 2767047* (1953); *Chem. Zbl.* 1958, 3422.

⁹⁶⁾ J. R. Werning, K. B. Higbie, J. T. Grace, B. F. Speece u. H. L. Gilbert, *Ind. Engng. Chem.* 46, 644 [1954].

⁹⁷⁾ R. Vanossi, *An. Assoc. Quim. argent.* 42, 59 [1954]; durch *Z. analyt. Chem.* 149, 211 [1956]. Extraktion des Ta mit Äthylacetat.

⁹⁸⁾ R. Bock u. M. Herrmann, *Z. anorg. allg. Chem.* 284, 288, 303 [1956].

⁹⁹⁾ F. H. Burstall, P. Swain, A. F. Williams u. G. A. Wood, *J. chem. Soc. [London]* 1952, 1497.

¹⁰⁰⁾ F. Brenthel, H. Rothmann u. W. Keil, *DAS.* 1018036 (1955); *Chem. Zbl.* 1958, 3135; *DAS.* 1018038 (1955); *Chem. Zbl.* 1958, 3422.

¹⁰¹⁾ A. F. Williams, *J. chem. Soc. [London]* 1952, 3155.

¹⁰²⁾ R. A. Mercer u. A. F. Williams, ebenda 1952, 3399.

¹⁰³⁾ F. H. Burstall u. A. F. Williams, *Analyst* 77, 983 [1952]; vgl. *Z. analyt. Chem.* 140, 142 [1953].

¹⁰⁴⁾ F. H. Burstall u. A. F. Williams, diese Ztschr. 65, 38 [1953].

¹⁰⁵⁾ E. C. Hunt u. R. A. Wells, *Analyst* 79, 351 [1954].

¹⁰⁶⁾ E. C. Hunt, A. A. North u. R. A. Wells, ebenda 80, 514 [1955]; vgl. *Z. analyt. Chem.* 151, 59 [1956].

¹⁰⁷⁾ K. A. Kraus u. G. E. Moore, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 9 [1951].

¹⁰⁸⁾ K. A. Kraus u. G. E. Moore, ebenda 73, 13 [1951].

¹⁰⁹⁾ Der Austausch von O^{2-} durch F^- im NbOX_4^{2-} -Komplex erfolgt erst bei größerer HF-Konzentration, wie auch aus den Ergebnissen der Keton-Extraktion HF und HCl enthaltender Lösungen zu schließen ist.

¹¹⁰⁾ K. A. Kraus u. G. E. Moore, *J. Amer. chem. Soc.* 71, 3855 [1949].

¹¹¹⁾ K. A. Kraus u. G. E. Moore, ebenda 73, 2900 [1951].

¹¹²⁾ M. J. Cabell u. I. Milner, *J. appl. Chem.* 5, 482 [1955]. Entfernung kleiner Ta-Gehalte aus Nb-Präparaten.

¹¹³⁾ M. J. Cabell u. I. Milner, *Analytica chim. Acta* [Amsterdam] 13, 258 [1955].

⁹²⁾ E. H. Huffman, G. M. Iddings u. R. C. Lilly, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 4474 [1951].

⁹³⁾ J. L. Hoard, *J. Amer. chem. Soc.* 61, 1252 [1939].

da man die Aufnahme des Anions als Oniumsals in das Extraktionsmittel (Amine, Äther, Ketone) als Anionenaustausch beschreiben kann^{113a)}.

Knüpft man an die frühere, grob-schematische Vorstellung vom Aufbau salzsaurer und flußsaurer Niob-Tantal-Lösungen an (die sich vor allem auf den Hydrolysenzustand bezieht), so ergibt sich ein einheitliches Bild: Die Reaktion mit Basen (Extrahierbarkeit; Bindung durch Anionenaustauscher) nimmt zu in der Reihenfolge ($\text{MO}_{>1}\text{X}_{<3}\cdot n\text{X}^-$), MOX_5^{2-} , MX_7^{2-} (vgl. Abb. 4).

	$(\text{MO}_{>1}\text{X}_{<3}\cdot n\text{X}^-)_x$	MOX_5^{2-}	MX_7^{2-}
	Bindungsfestigkeit		
HCl: $(\text{TaO}_{>1}\text{X}_{<3}\cdot n\text{X}^-)_x$		NbOCl_5^{2-}	—
HF: —		NbOF_5^{2-}	TaF_7^{2-}

A 915.4

Abb. 4. Bindungsfestigkeit an basische Extraktionsmittel oder an Austauscherbasen; schematisch

In stark salzsaurer (F⁻-freier) Lösung wird NbOCl_5^{2-} extrahiert oder vom Austauscher gebunden und das Tantal bleibt in stärker hydrolysierte Stufe — $(\text{TaO}_{>1}\text{X}_{<3}\cdot n\text{X}^-)_x$ — in der wäßrigen Lösung. In flußsaurer Lösung aber wird bevorzugt TaF_7^{2-} extrahiert und NbOF_5^{2-} bleibt in der wäßrigen Phase. Berücksichtigt man schließlich, daß die Säurestärke in der Reihenfolge $\text{H}_2\text{MX}_7 \dots \text{H}_2\text{MOX}_5 \dots \text{M}(\text{OH})_5$ abnehmen wird, so erscheint die Reaktion mit basischen Extraktionsmitteln oder Austauscherharzen sinnvoll als Funktion der Säurestärke.

Wegen der noch sehr unvollkommenen Kenntnisse über die in den Lösungen auftretenden Ionenarten hat die entwickelte Vorstellung notwendigerweise hypothetischen Charakter. Da sie andererseits eine Vielzahl von Beobachtungen erfaßt, besitzt sie eine hohe innere Wahrscheinlichkeit und heuristischen Wert.

5. Oxalato-Komplexe

Niob(V) und Tantal(V) können mit Oxalsäure komplex in Lösung gehalten werden. Russ¹¹⁴⁾ hat aus wäßriger Lösung Salze des Typs $\text{M}_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$) dargestellt. Niob-Komplexe mit höherem Oxalat-Gehalt konnte er nicht gewinnen. Der Versuch entsprechende Tantal-Komplexe $\text{M}_3[\text{TaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ zu isolieren mißlang; ein Teil des Tantals schied sich als „Tantalsäure“ ab, während der andere Teil als (oxalat-reicherer) Komplex in Lösung blieb. Die Verhältnisse erinnern — wie Russ¹¹⁴⁾ schon erwähnte — an die Fluo-Komplexe. Ein Schema, das ein Bild von der Zusammensetzung der Lösung gibt und zugleich alle mit Oxalat ausgeführten Nb/Ta-Trennungen erfaßt, ließ sich bisher nicht aufstellen. Dies liegt vor allem daran, daß die in der Literatur beschriebenen Arbeitsweisen z.Tl. in ihren chemischen Grundlagen kompliziert und unübersichtlich sind. Jedoch kann es als sicher gelten, daß wieder die besondere Beständigkeit der NbO^{3+} -Hydrolysenstufe — hier also des $\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ -Ions — von ausschlaggebender Bedeutung ist.

a) Partielle Fällung oder Auflösung der Erdsäure

Anwendung begrenzter Oxalsäure-Mengen. Wählt man die Oxalsäure-Menge so, daß nur ein Teil der Erdsäure komplex gebunden wird, so findet — wegen der relativ großen Stabilität des $\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ -Komplexes — eine Anreicherung des Niobs in der Lösung und des Tantals im Erdsäure-Bodenkörper^{115, 116)} statt. Dabei gibt es verschiedene Arbeitsweisen:

Frisch gefällte Erdsäure wird mit Oxalsäure-Salzsäure-Lösung erwärmt und so zum Teil gelöst; oder

^{113a)} Anm. b. d. Korr.: Auch Schindewolf (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 62, 335 [1958]) behandelt die Extraktion z. B. von Zink-Chloro-Komplexen mit Aminen als Anionenaustausch.

¹¹⁴⁾ F. Russ, Z. anorg. Chem. 31, 42, 90 [1902].

¹¹⁵⁾ H. Schäfer u. Ch. Pietruck, ebenda 264, 106 [1951].

¹¹⁶⁾ H. Schäfer u. Ch. Pietruck, DBP. 927925 (1950).

Erdsäure wird im Oxalsäure-Überschuß vollständig gelöst, und anschließend wird ein Teil des Komplexbildners durch Oxydation zerstört; oder

(Nb,Ta)Cl₅ wird in konz. Salzsäure gelöst. Nach Oxalsäure-Zugabe wird verdünnt und erhitzt, so daß ein Teil der Erdsäure ausfällt.

In allen Fällen stellt sich der gleiche Endzustand mit Nb-Anreicherung in der Lösung ein.

Erdsäurefällung bei bestimmten p_H-Werten. Russ hat bereits beobachtet, daß Niob-Oxalsäure-Lösungen mit Ammoniak keine Fällung geben, daß das Tantal aus entsprechenden Lösungen jedoch vollständig als Tantalsäure abgeschieden wird. Dennoch gelang ihm auf diese Weise eine Nb/Ta-Trennung nicht, weil das Niob mit der Tantalsäure ausfiel^{114, 117)}. Bei fraktionierter Fällung wird jedoch das Tantal im Niederschlag angereichert. Diese Anreicherung ist recht gut, wenn der p_H-Wert der Nb-Ta-Oxalsäurelösung langsam von p_H = 2 auf p_H = 5 erhöht wird¹¹⁸⁾. Als Basen dienen Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Kalium-hydrogencarbonat oder, — bei Fällung aus „homogener Lösung“ — Harnstoff¹¹⁹⁾.

Die analytische Nb/Ta-Trennung durch fraktionierte Fällung des Tantals aus oxalat-haltiger Lösung als Tannin-Tantalsäure-Adsorptionsverbindung^{120, 121, 122)} gehört ebenfalls hierher. Niob fällt erst bei höheren p_H-Werten aus¹²³⁾. Tannin dient als Flockungsmittel¹²⁴⁾. Selbstverständlich wird aber hier — wie auch bei anderen Fällungsreaktionen — neben dem Zustand der Lösung auch eine mehr oder weniger selektive Wirkung des Fällungsmittels zu berücksichtigen sein.

Zu erwähnen ist ferner die Fällung des Tantals aus Ammonoxalat enthaltender Lösung mit NaH₂PO₄ als Ta₂O₅·H₃PO₄, bei der Niob in Lösung bleibt¹²⁵⁾.

Die Abscheidung von $\text{M}_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ -Kristallen könnte als Nb/Ta-Trennverfahren Erfolg versprechen. Das ist jedoch nicht versucht worden.

b) Extraktion und Verteilungschromatographie mit Oxalato-Komplexen

Bei der Papierchromatographie mit stark salzsaurer Lösungen wandert Niob mit Ketonen schneller als Tantal⁹⁹⁾. Dies ist nach Zugabe von Oxalsäure ebenfalls noch der Fall. Jedoch ist die Trennung in Gegenwart von Oxalsäure auch mit verdünnt salzsaurer Lösung möglich. Als Laufmittel ist z. B. eine Mischung von Aceton (80 Vol.) + 2 n Salzsäure (10 Vol.) + 10 proz. Oxalsäure (10 Vol.)¹²⁶⁾ geeignet.

Setzt man voraus, daß bei den Oxalato-Komplexen, genau so wie bei den Chloro- und Fluo-Komplexen, das stärker hydrolysierte Ion langsamer wandert und daß das Niob als $\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ -Ion vorliegt, dann kann man schließen, daß das Tantal als „stärker hydrolysierte Oxalato-Komplex“ vorhanden ist.

In Übereinstimmung hiermit wird Niob aus oxalsaurer Lösung durch Tribenzylamin in Chloroform stärker extrahiert als Tantal wie Ellenburg, Leddicotte und Moore⁹⁹⁾ beobachtet haben.

Die papierchromatographische Nb/Ta-Trennung gelingt auch, wenn man einen Tropfen der Nb-Ta-Oxalsäure-Lösung auf das

¹¹⁷⁾ F. H. Edmister u. G. G. Albritton, J. Amer. chem. Soc. 54, 438, 439 [1932].

¹¹⁸⁾ R. M. Fowler, AP. 2481584 (1946); Chem. Zbl. 1950, II, 579.

¹¹⁹⁾ Zur p_H-Abhängigkeit der Fällung von Nb bzw. Ta aus Oxalatlösung vgl. auch M. Haissinsky u. Yang Jeng-Tsong, Analytica chimica Acta [Amsterdam] 4, 328 [1950].

¹²⁰⁾ A. R. Powell u. W. R. Schoeller, Analyst 50, 485 [1925]; Z. anorg. allg. Chem. 151, 221 [1926]; Z. analyt. Chem. 99, 222 [1934].

¹²¹⁾ W. R. Schoeller, Analyst 57, 750 [1932]; zit. nach Z. analyt. Chem. 99, 223 [1934].

¹²²⁾ W. R. Schoeller: The Analytical Chemistry of Tantalum and Niobium, London 1937.

¹²³⁾ H. Wirtz, Z. analyt. Chem. 117, 6 [1939]; 122, 88 [1941].

¹²⁴⁾ Vgl. 123, S. 19.

¹²⁵⁾ I. P. Altmarin u. T. A. Burova, J. angew. Chem. (russ.) 18, 289 [1945]; ref. in Chem. Abstr. 1946, 3362.

¹²⁶⁾ E. Blasius u. A. Czekay, Z. analyt. Chem. 156, 81 [1957].

Papier setzt und Methyläthylketon (75%) + 10 n Salzsäure (25%) (ohne Oxalsäure!) als Laufmittel verwendet⁹¹). Weil anzunehmen ist, daß die Oxalato-Komplexe hierbei in Chloro-Komplexe umgewandelt werden, wurde diese Arbeitsweise bereits im Abschnitt C 3 b gebracht.

c) Anionenaustausch an Harzen

Wird Nb-Ta-Oxalsäure-Lösung auf den Anionenaustauscher Dowex 2 (Chlorid-Form) gegeben und mit einer Lösung, die an Salzsäure 1 n und an Oxalsäure 0,5 m ist, eluiert, so wandert das Niob schneller als das Tantal. Die Trennwirkung ist gut¹²⁷).

d) Chromatographie an der Aluminiumoxyd-Säule

Eine mit Ammoniumoxalat-Lösung vorbehandelte Tonerdesäule wird mit Nb-Ta-Oxalat-Lösung beladen. Das Tantal ist anschließend mit Oxalat-Lösung vom $p_H = 7$ eluierbar, während die Oxalat-Lösung zur Elution des Niobs einen p_H -Wert von ≤ 6 haben soll¹²⁸).

6. Peroxo-Komplexe

Die Vorstellung, daß die Gruppe NbO_3^{3+} wesentlich stabiler ist als TaO_3^{3+} , läßt insofern eine Variante zu, als das Sauerstoff-Ion O^{2-} durch das Peroxo-Ion O_2^{2-} ersetzt werden kann, ohne daß sich die Stabilitätsverhältnisse grundlegend verschieben. Es ist wahrscheinlich, daß saure, Wasserstoffperoxyd enthaltende, Lösungen das Niob als $Nb(O_2)^{2+}$ -Ion, oder als komplexes Ion mit dieser Baugruppe enthalten^{129, 130}). Auch Tantal bildet einen Peroxo-Komplex, der jedoch erheblich leichter unter Abscheidung von Erdsäure zerfällt, als die Niobperoxy-Verbindung. Wird daher eine saure, Nb, Ta und H_2O_2 enthaltende Lösung (mit oder ohne Zugabe von SO_2) gekocht, so fällt ein Erdsäure-Niederschlag aus, in dem das Tantal stark angereichert ist, während eine niob-reiche Fraktion gelöst

bleibt. Besonders *Jaboulay*¹³¹) hat das Verfahren näher untersucht und bei Wiederholung des Trennungsvorgangs zur Analyse von Ferro-Niob-Tantal empfohlen. Bei der Nachprüfung¹³²) konnten die Ergebnisse von *Jaboulay* im Prinzip bestätigt werden, wenn auch die ausgewogenen Pentoxyde nicht rein waren, so daß die Fehlerkompensation eine Rolle spielte.

Fucke und *Daubländer*¹³³) fällen bei der Stahlanalyse das Tantal aus H_2O_2 -haltiger, saurer Lösung mit Phenylarsinsäure oder mit Natriumhydrogencarbonat, während das Niob gelöst bleibt.

Nach Beobachtungen von *Scadden* und *Ballou*¹³⁴) geht bei der Extraktion einer schwefelsauren, Wasserstoffperoxyd (und wenig Oxalsäure) enthaltenden Lösung mit Mono- und Di-n-butylphosphat in Di-n-butyläther das Niob zu etwa 93% in die Äther-Phase, während ein großer Teil des Tantals (65%) in der wäßrigen Lösung verbleibt. Jedoch kann Nb auch in Abwesenheit von H_2O_2 extrahiert werden. Es ist also nicht sicher, ob bei dieser Methode eine Peroxo-Verbindung in die Äther-Phase geht.

Schlußbemerkung

Die Methoden der Niob-Tantal-Trennung wurden nach einheitlichen Gesichtspunkten geordnet und besprochen. Die weitaus meisten — und die besten — der bekannten Verfahren beruhen auf Unterschieden in der Stabilität niedriger Oxydationsstufen (Abschnitt B) oder mittlerer Hydrolysenstufen (Abschnitt C).

Zweifellos sind Trennungen auch auf anderer Grundlage möglich. So gibt es offenbar Unterschiede in der Stabilität von Niobaten und Tantalaten. Ferner könnte man an die Ausnutzung von Differenzen in der Wirkung der Pentahalogenide als *Lewis*-Säuren (Reaktion mit Aminen, Alkalichloriden usw.) denken. Über solche andersartigen Trennprinzipien läßt sich jedoch noch nichts Näheres sagen. Es gibt auch Verfahren zur Nb-Ta-Trennung, bei denen über die Natur der beteiligten Verbindungen so wenig bekannt ist, daß eine Einordnung einstweilen unterbleiben mußte.

Eingegangen am 10. Oktober 1958 [A 915]

¹²⁷) J. Gillis, J. Hoste, P. Cornand u. A. Speecke, Meded. vlaamse chem. Veren. 15, 63 [1953].

¹²⁸) N. Tikhomiroff, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 236, 1263 [1953].

¹²⁹) H. Schäfer u. F. Schulte, Z. analyt. Chem. 149, 73 [1956]. In konz. Schwefelsäure als Lösungsmittel liegt ein Nb: $O_2^{2-} = 1:1$ -Komplex vor.

¹³⁰) N. Adler u. C. F. Hiskey (J. Amer. chem. Soc. 79, 1831 [1957]) fanden in konzentrierter Schwefelsäure Nb: $O_2^{2-} = 1:1,5$, in verdünnter Schwefelsäure aber Nb: $O_2^{2-} = 1:1$.

¹³¹) B. E. Jaboulay, Rev. Métallurgie 45, 343 [1948]; 48, 50 [1951]; Chim. analytique (4) 37, 198 [1955].

¹³²) H. Schäfer u. U. Grözing, unveröffentlicht.

¹³³) H. Fucke u. J. Daubländer, Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 2, 174 [1939].

¹³⁴) E. M. Scadden u. N. E. Ballou, Analyt. Chem. 25, 1602 [1953].

Zuschriften

Redox-Ionenaustauscher mit anorganischen anionischen Redox-Gruppen

Von Dr. B. SANSONI und Dipl.-Chem. K. DORFNER
Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

In den Mitteilungen über Redox-Ionenaustauscher sind etwa 40 an Ionenaustauscher gebundene reversible Redox-Systeme beschrieben worden¹⁻⁴). Es wurde im Säulenbetrieb mit Regenerationsmitteln niedrigen Redoxpotentials wie Dithionit¹), Hydroxylamin¹) und Sulfid⁵) reduziert, gewaschen und mit der Säule Lösungen reduziert.

Es lag nahe, zur Vereinfachung des Arbeitsganges auf die Bindung eines reversiblen Redox-Systemes ganz zu verzichten und direkt das Regenerationsmittel an den Ionenaustauscher zu binden, auch wenn es nur irreversibel reduziert- oder oxydierbar ist. Nach beendeter Reaktion kann das oxydierte Ion häufig durch einen großen Überschuß an Regenerationsmittel ausgetauscht und damit die Säule auf einfachste Weise wieder regeneriert werden. So haben wir Redox-Ionenaustauscher mit anorganischen anionischen Redox-Ionen wie $H_2HPO_2^-$, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , $S_2O_4^{2-}$ und Amino-imino-methansulfonsäure dargestellt. Die beiden letzteren besitzen unter allen uns bekannten Redox-Austauschern die niedrigsten Redoxpotentiale. Die schwefel-haltigen Systeme haben den Vorzug, daß nach der Oxydation etwas in Lösung gehendes SO_4^{2-} nicht stört, wenn man von vorneherein in sulfat-haltiger Lösung arbeitet.

Tabelle 1 zeigt die erhaltenen Redox-Ionenaustauscher, ihre Redox-Kapazität und das Normalpotential des freien Ions. Zur

gebundenes Anion	Redoxkapazität			Normalredoxpotential des freien Anions nach ⁷) (V)
	mval e/g	erreicht nach (min)	halb vollständig	
SO_3^{2-}	0,83	5,0	20	-0,17
$S_2O_3^{2-}$	2,14	8,7	35	-0,08
$H_2HPO_2^-$	0,37	8,3	30	+0,50
$S_2O_4^{2-}$	1,99	3,3	25	+1,12
$NH_2NHCSO_3^-$	2,13	5,4	60	?

Tabelle 1. Redoxkapazität und Redoxpotential

Redoxkapazität nach⁸) im Säulenbetrieb mit 0,2 n Eisen(III)-sulfat in 1 n H_2SO_4 , Reduktionszeiten zur Konstruktion der Oxydationskurven nach³) sowie Redoxpotential des freien Anions nach⁷). 1,00 g Austauscher in einer Säule 80x8 mm, Durchlaufgeschwindigkeit 2 ml/min, Kapazität des Anionenaustauschers OH^- -Permutit ES (Korngröße 0,3–0,5 mm) 2,96 mval/g

Darstellung wurden OH^- -Anionenaustauscher mit 10proz. Lösungen des zu bindenden Anions unter Luftausschluß beladen, mit sauerstoff-freiem Wasser gewaschen und die Redoxkapazität nach³) im Säulenbetrieb (dynamisch) bestimmt. Aus den gemessenen Oxydationskurven³), von denen Tabelle 1, Spalte 3 und 4 jeweils einen Wert enthalten, geht hervor, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Redox-Ionenaustauscher wesentlich größer ist als die des am schnellsten reagierenden Redoxites, des Leukomethylenblau-Redoxites MB PAS³). Das dürfte auf die hohe Reaktionsgeschwindigkeit dieser anorganischen Redox-Systeme, aber auch auf die sehr günstige Porengröße der handelsüblichen Ionenaustauscher zurückzuführen sein.