

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

## Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal XIX<sup>1)</sup>

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 Spindüsen, von chemischen Apparaten und von Kondensatoren<sup>2)</sup> sowie wegen der Verwendbarkeit des Niobs beim Reaktorbau<sup>3)</sup> 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<sup>4-</sup> (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<sub>3</sub>, M<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MCl<sub>5</sub>, MCl<sub>4</sub> — 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<sub>5</sub> (Fp 204 °C, Kp 247 °C)<sup>4)</sup> und TaCl<sub>5</sub> (Fp 216 °C, Kp 233 °C) sind im festen<sup>5)</sup> und im geschmolzenen<sup>6, 8)</sup> Zustand völlig mischbar. Für die relative Flüchtigkeit der geschmolzenen Chloride gilt im Mittel<sup>8)</sup>

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

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

<sup>2)</sup> H. Meyl u. H. Speidel, Chemie-Ing.-Techn. 30, 337 [1958].

<sup>3)</sup> A. B. Mc Intosh, J. Inst. Metals 85, 367 [1956/57].

<sup>4)</sup> Fp und Kp in runden Zahlen; vgl. <sup>5, 6)</sup>.

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

<sup>6)</sup> 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 halbtechnischen Maßstabe wird diese Trennung in den Vereinigten Staaten ausgeführt.

Hier einzurunden, aber nicht oder nicht ausreichend erprobt, sind z. B.: Die fraktionierte Kristallisation der Pentachloride aus der Schmelze (Zonenschmelzen, partielles Schmelzen<sup>5)</sup>), die fraktionierte Kristallisation der Pentachloride aus Lösungsmitteln wie TiCl<sub>4</sub><sup>7)</sup> oder SOCl<sub>2</sub><sup>8)</sup>, die fraktionierte Destillation der Ester M(OR)<sub>5</sub><sup>8)</sup> 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<sup>8a)</sup>. 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

$$\Delta H_{\text{NbCl}_5} = -190 \text{ kcal}^9); \quad \Delta H_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = -455 \text{ kcal}^{10});$$

$$\Delta H_{\text{TaCl}_5} = -205 \text{ kcal}^{11}); \quad \Delta H_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = -489 \text{ kcal}^{10}).$$

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

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

<sup>8)</sup> Über Ta(OR)<sub>5</sub> vgl. D. C. Bradley, W. Wardlaw u. A. Whitley, J. chem. Soc. [London] 1955, 726.

<sup>8a)</sup> Hierauf wird bereits W. Blitz hin; Angew. Chem. 46, 224 [1933].

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

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

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

einer Zusammenstellung der stabilen Oxyde (aber auch aus einer Betrachtung der Chloride) deutlich<sup>12)</sup>:

V	VO	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	VO <sub>2</sub>	V <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Nb	NbO	—	NbO <sub>2</sub>	—	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Ta	—	—	—	—	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

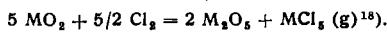
Diese Betrachtungen zeigen, daß Niob(V)-Verbindungen leichter reduzierbar sind, als die entsprechenden Tantal(V)-Verbindungen. Die Verhältnisse werden dadurch etwas komplizierter, — aber nicht prinzipiell geändert — daß in reiner Form nicht beständige, mittlere Oxydationsstufen des Tantals durch isomorphen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

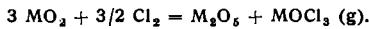
Niob(V)-oxyd wird durch Wasserstoff z. B. bei 1000 °C leicht zu Niob(IV)-oxyd reduziert, während Tantal(V)-oxyd unter gleichen Bedingungen unverändert bleibt. Geht man von der in der Praxis immer vorliegenden (Nb,Ta)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Mischphase aus, so liefert die Reduktion eine niob-reiche MO<sub>2</sub>-Phase und eine tantal-reiche M<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Phase<sup>13)</sup>. Die Zusammensetzung der Phasen hängt von der Temperatur und dem H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>-Verhältnis ab. Da aber die Reduktion nicht die reinen Verbindungen NbO<sub>2</sub> und Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 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 MO<sub>2</sub>-Phase aus dem Reduktionsprodukt sind zwei Arbeitsweisen bekannt:

Man kann entweder die MO<sub>2</sub>-Phase mit Schwefelsäure (oder Phosphorsäure) auflösen<sup>14, 15)</sup>, wobei die Pentoxyd-Phase ungelöst bleibt, oder man erhitzt das MO<sub>2</sub>-M<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gemenge im Chlor-Strom<sup>16, 17)</sup> auf 500 °C:



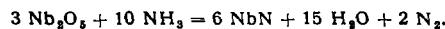
Da hierbei nur 1/5 des Metallgehalts der MO<sub>2</sub>-Phase als Chlorid verflüchtigt wird, sind Reduktion und Chlorierung mehrfach zu wiederholen.

Die genannte Reaktionsgleichung fand Süss<sup>18)</sup> bei der Umsetzung von NbO<sub>2</sub> im Cl<sub>2</sub>-Strom bei 200–400 °C. Bei längerer Verweilzeit des Gases im Reaktionsraum sollte man jedoch die Entstehung von NbOCl<sub>3</sub> (g) erwarten. Dadurch würde 1/3 der MO<sub>2</sub>-Phase verflüchtigt:

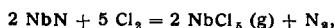


Bei Anwendung eines MO<sub>2</sub>-Überschusses ist auch mit der Bildung von NbCl<sub>4</sub> zu rechnen<sup>19)</sup>.

Als Variante dieser Methode ist die Behandlung der M<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Mischphase mit NH<sub>3</sub> (700 °C) anzusehen<sup>20)</sup>. 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 Pentoxyd-Phase als Rückstand verbleibt.

Schließlich kann die partielle Reduktion (mit CaC<sub>2</sub>, Ca, Ca + Al usw.) von Niob, Tantal und Eisen enthaltenden, oxydischen Stoffen so ausgeführt werden, daß eine Eisen-

<sup>12)</sup> G. Andersson (Acta chem. scand. 8, 1599 [1954]) fand weitere Vanadinoxydphasen zwischen V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und VO<sub>2</sub>.

<sup>13)</sup> H. Schäfer u. G. Brell, Z. anorg. allg. Chem. 267, 265 [1952].

<sup>14)</sup> H. Schäfer u. M. Jori, ebenda 277, 341 [1954].

<sup>15)</sup> H. Schäfer u. M. Jori, DBP. 927624 (1952); AP. 2829947 (1958).

<sup>16)</sup> W. J. Kroll u. F. E. Bacon, AP. 2443254 (1945); Can. P. 470023 (1946); Chem. Zbl. 1951, II, 1959.

<sup>17)</sup> Soc. Gén. Métallurgique de Hoboken, FP. 941943 (1947); DBP. 824340 (1949).

<sup>18)</sup> P. Süss, Bull. Soc. chim. France [5], 6, 830, 836 [1939].

<sup>19)</sup> H. Schäfer, C. Göser u. L. Bayer, Z. anorg. allg. Chem. 265, 258 [1951].

<sup>20)</sup> W. J. Kroll u. F. E. Bacon, AP. 2427360 (1947); FP. 941944 (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<sup>21–24)</sup>.

## 2. Chloride

Die partielle Reduktion der Nb-Ta-Chloride liefert schärfere Trennungen, als die der Oxyde. Man kann 3 Arbeitsweisen unterscheiden<sup>25)</sup>:

Die Isolierung von hochprozentigem TaCl<sub>5</sub> (Nb,Ta)Cl<sub>5</sub> wird mit einem Überschuß von metallischem Tantal auf 300–400 °C erhitzt<sup>26, 27)</sup>. Das reine (>99,9 proz.) TaCl<sub>5</sub> wird anschließend absublimiert. Nb verbleibt als niederes Chlorid im Rückstand. Zur Reduktion können auch andere Metalle, wie Aluminium<sup>25)</sup> (oder nach Orientierungsversuchen<sup>28)</sup> 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 NbCl<sub>5</sub> zu NbCl<sub>3</sub> vorhanden ist. Nach der Reduktion sublimiert man TaCl<sub>5</sub> + Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> ab<sup>25)</sup>.

Die Abtrennung einer hochprozentigen Niob-Fraktion. Das Tetrachlorid NbCl<sub>4</sub> kann z. B. bei 350 °C in Gegenwart von NbCl<sub>5</sub>(g) sublimiert werden<sup>29, 30)</sup>. Enthält die Gasphase auch TaCl<sub>5</sub> (z. B. P<sub>TaCl<sub>5</sub></sub>: P<sub>NbCl<sub>5</sub></sub> = 1:1), so wird nur wenig Ta (1–2 Mol % TaCl<sub>4</sub>) in das Tetrachlorid eingebaut. Man kann daher die Pentachloride mit einem Aluminium-Unterschluß reduzieren und einen großen Teil des Niobs als hochprozentiges NbCl<sub>4</sub> abtrennen<sup>25)</sup>.

Die selektive Reduktion der Pentachloride. Wird ein Wasserstoff-Strom z. B. bei 180–200 °C über (Nb,Ta)Cl<sub>5</sub> 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 TaCl<sub>5</sub> den Ofen unverändert verläßt<sup>25, 31)</sup>. 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 Erfolg<sup>28)</sup>.

## 3. Reduktion von Lösungen

Von der Maßanalyse<sup>32, 33)</sup> und von der Polarographie<sup>34)</sup> 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 werden<sup>35)</sup>.

Golibersuch und Young<sup>36)</sup> reduzierten stark schwefelsaure Nb-Ta-Lösungen elektrolytisch und isolierten Sul-

<sup>21)</sup> FP. 810544 (1936); Chem. Zbl. 1937, II, 470.

<sup>22)</sup> J. Leemans, EP. 493461 (1937); Chem. Zbl. 1939, I, 1250.

<sup>23)</sup> FP. 834602 (1938); Chem. Abstr. 1939, 3981.

<sup>24)</sup> Schwz. P. 202601 (1938); Chem. Zbl. 1939, II, 3749.

<sup>25)</sup> H. Schäfer u. Ch. Pietruck, Z. anorg. allg. Chem. 266, 151 [1951]. DBP. 893197 (1951).

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

<sup>27)</sup> H. Schäfer, Ch. Pietruck u. U. Grözinger, Z. analyt. Chem. 147, 24 [1954].

<sup>28)</sup> H. Schäfer u. U. Grözinger, unveröffentl.

<sup>29)</sup> NbCl<sub>5</sub>-Disproportionierungsdruck über Trichlorid und Tetrachlorid: H. Schäfer, L. Bayer u. H. Lehmann, Z. anorg. allg. Chem. 268, 268 [1952].

<sup>30)</sup> NbCl<sub>5</sub>-Sättigungsdruck: H. Schäfer u. L. Bayer, ebenda 277, 140 [1954].

<sup>31)</sup> H. Schäfer, DBP. 930347 (1952); AP. 2766112 (1956).

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

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

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

<sup>35)</sup> A. J. Ravnstad u. A. G. Oppgaard, Can. P. 474453 (1947); Chem. Zbl. 1952, 1566.

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

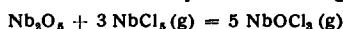
fato-Komplexe, die das Niob in niedriger Oxydationsstufe enthalten. Tantal(V) wurde nicht reduziert und blieb in der Lösung.

### 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  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{NbCl}_5$  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  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mit einem Überschuß von  $\text{NbCl}_5$  auf 300–400 °C, so wird das Oxyd vollständig verflüchtigt:



Die entsprechende Reaktion der Tantal-Verbindungen ist dagegen weder präparativ<sup>38)</sup> noch mit statischen Gleichgewichtsmessungen<sup>37)</sup> nachweisbar. Es tritt also beim Niob  $\text{NbOCl}_3$  (unter anderen Umständen auch  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{Cl}$ ) auf, unter Bedingungen, unter denen im Tantal-System  $\text{TaCl}_5$  oder  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (oder beides) vorliegt.

Auch für andersartige Verbindungen ist bekannt<sup>39)</sup>, daß sich das Niob durch Bevorzugung der  $\text{MO}^{3+}$ -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

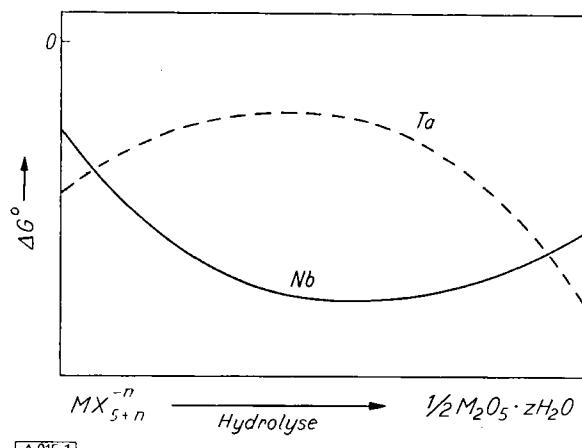


Abb. 1.  $\Delta G^\circ$  für die Bildung aus den Elementen. Schematisch.  $n \geq 0; z \geq 0$ . Niob bevorzugt mittlere Hydrolysenstufen

erkennt aus Tabelle 1, daß sich die Niob-Verbindungen in der Mitte der Tabelle befinden und meist der Hydrolysenstufe  $\text{MO}^{3+}$  entsprechen, während die Tantal-Verbindungen an den Rändern der Tabelle stehen, also die Stufen  $\text{MX}_5$  oder  $\text{M}_2\text{O}_5$  bevorzugen und der Hydrolysenstufe  $\text{MO}^{3+}$  „ausweichen“.

Die Situation kann schematisch auch durch ein  $\Delta G$ -Diagramm beschrieben werden. Diese Beobachtungen 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  $\text{NbO}^{3+}$ -Gruppe wesentlich sein wird.

Die Bevorzugung mittlerer Hydrolysenstu-

Zunehmende Hydrolyse				Literatur
$\text{MX}_5$	$\text{MOX}_3$	$\text{M}_2\text{O}_5$		
$\text{K}_2\text{TaF}_7$	$\text{K}_3\text{NbOF}_6$			40, 41)
$\text{TaCl}_5(\text{SO}_3\text{F})_3$	$(\text{NbO}(\text{SO}_3\text{F})_3)$			42)
$(\text{NH}_4)_3\text{Ta}(\text{SO}_4)_4$	$\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{SO}_4)_3]$			43, 44)
$\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$	$\text{Nb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$			45)
	$\text{Ta}_2\text{O} \left( \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \right)_8$	$\text{NbO} \left( \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \right)_8$		46)
$\text{TaCl}_5$	$\text{NbOCl}_3$	$\text{Ta}_2\text{O}_3$		
	$\text{Cs}_2\text{NbOCl}_5$			47, 48)
	$\text{K}_2\text{NbOF}_6$	$\text{K}_4\text{Ta}_4\text{O}_5\text{F}_{14}$		41)
	$\text{NbO}(\text{Oxin})_3$	$\text{TaO}_2$ (Oxin)		49, 50)
	$\left[ \text{NbO} \left( \begin{array}{c} \text{OC} \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_8 \right] \cdot \text{C} \equiv \text{NH}$	$\text{NH}_2$		46)
	$\text{M}_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	$\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot z\text{H}_2\text{O}$		51)
	$\text{OC} \text{---} \text{O} \text{---} \text{Nb}(\text{OH})_3$	$\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot z\text{H}_2\text{O}$		52)

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

<sup>37)</sup> H. Schäfer u. E. Sibbing, unveröffentl.

<sup>38)</sup> H. Saincte-Claire Deville u. L. Troost, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 64, 294 [1867].

<sup>39)</sup> Hinweise findet man bereits bei M. Delafontaine u. C. E. Lineberger, J. Amer. chem. Soc. 18, 532 [1896].

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

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

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

<sup>43)</sup> Ya. G. Goroschenko, Zhur. Neorg. Khim. 7, 909, 915 [1956]; ref. in Chem. Abstr. 1957, 3337.

<sup>44)</sup> 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  $(\text{NH}_4)_3[\text{Nb}(\text{SO}_4)_4]$  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  $\text{NH}_4[\text{TaO}(\text{SO}_4)_4]$  nicht entstand.

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

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

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

<sup>48)</sup> Komplexe mit dem Anion  $\text{NbOCl}_5^{3-}$  erhält man leicht aus starker Salzsäure. Die entsprechenden Tantal-Komplexe konnten auf gleicher Weise nicht gewonnen werden. Jedoch wurden Komplexe, die sich vom hypothetischen  $\text{TaOCl}_5$  ableiten lassen, aus alkoholischer Salzsäure dargestellt<sup>47)</sup>.

<sup>49)</sup> 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  $\text{TaO}_2(\text{Oxin})$  aus 0,4 % Weinsäure enthaltender Lösung; unveröffentl. Das Ta/Oxin-Verhältnis wichen z.T. um einige % von der angegebenen Formel ab.

<sup>50)</sup> 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  $(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}(\text{Oxin})_3$ -Mischfällung, jedoch kein Tantaloxinat.

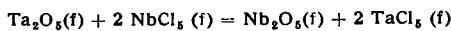
<sup>51)</sup> F. Ruff, Z. anorg. Chem. 31, 42 [1902].

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

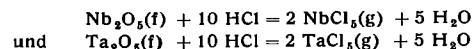
fen, besonders der  $MO^{3+}$ -Gruppe, durch das Niob liefert die Grundlage für zahlreiche Verfahren zur Niob-Tantal-Trennung.

## 1. Wasserfreie Chlorid-Systeme

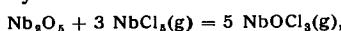
### Für die formale Reaktionsgleichung



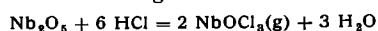
beträgt die Reaktionsenthalpie nahezu Null. Dies war vom theoretischen Standpunkt aus zu vermuten<sup>11)</sup> und die Messungen der  $\Delta H$ -Werte haben das inzwischen bestätigt<sup>12)</sup>. Da die Sublimationswärmen der beiden Pentachloride<sup>54-57)</sup> praktisch gleich groß sind, so folgt daraus weiter, daß sich die Chlorierungsreaktionen



in der Gleichgewichtslage nicht wesentlich unterscheiden können<sup>58)</sup>. Diese Reaktionen lassen bei partieller Chlorierung der Pentoxyd-Mischphase  $(Nb,Ta)_2O_5$  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 HCl<sup>59)</sup> (oder  $Cl_2$ <sup>60)</sup>) in größerer Menge verflüchtigt als  $Ta_2O_5$ : Niob reichert sich in der Gasphase und Tantal im Pentoxyd-Rückstand an<sup>61)</sup>, wenn eine  $(Nb,Ta)_2O_5$ -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  $Nb_2O_5$ <sup>62-65)</sup>. Eine Nb/Ta-Trennung gestattet diese Differenz der Reaktionsgeschwindigkeiten nicht, da sie verschwindet, wenn man von der  $(Nb,Ta)_2O_5$ -Mischphase ausgeht.

Die Pentoxydchlorierung (z. B. mit  $CCl_4$ ,  $COCl_2$ ,  $SOCl_2$ ,  $Cl_2 + C$  oder HCl) läßt sich auch so leiten, daß das Oxyd  $(Nb,Ta)_2O_5$  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 °C<sup>57)</sup>, der des  $TaCl_5$  233 °C<sup>57)</sup> und der Sublimationsdruck des  $NbOCl_3$ <sup>66)</sup> 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 aufnimmt<sup>67)</sup>. 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  $C_2H_5Cl$ ,  $SOCl_2$ ,  $SO_2Cl_2$ ,  $SO_2$ ) zu lösen, während das Oxychlorid als Rückstand verbleibt<sup>68)</sup>. Aus dem Extrakt kann z. B. ein

<sup>58)</sup> H. Schäfer u. F. Kahlenberg, unveröffentl.

<sup>59)</sup> K. M. Alexander u. F. Fairbrother, J. chem. Soc. [London] 1949, S 223.

<sup>60)</sup> H. Schäfer u. Ch. Pietruck, Z. anorg. allg. Chem. 267, 174 [1951].

<sup>61)</sup> H. Schäfer, L. Bayer u. H. Lehmann, ebenda 268, 268 [1952].

<sup>62)</sup> J. B. Ainscough, R. J. W. Holt u. F. W. Trowse, J. chem. Soc. [London] 1957, 1034.

<sup>63)</sup> Die Reaktionsentropien werden für beide Gleichungen praktisch den gleichen Wert haben.

<sup>64)</sup> E. F. Smith u. P. Maas, Z. anorg. Chem. 7, 96 [1894].

<sup>65)</sup> W. Kangro u. R. Jahn, ebenda 270, 325 [1933].

<sup>66)</sup> F. Cuveliez, EP. 507124 (1939); Austral. P. 108051 (1939); FP. 973896 (1948).

<sup>67)</sup> M. Delafontaine u. C. E. Linebarger, J. Amer. chem. Soc. 78, 532 [1896].

<sup>68)</sup> P. Camboulives, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 150, 175 [1910]; ref. in Chem. Zbl. 1910, I, 989, 990.

<sup>69)</sup> O. Ruff u. F. Thomas, Z. anorg. allg. Chem. 156, 213 [1926].

<sup>70)</sup> H. Schäfer, L. Bayer u. Ch. Pietruck, ebenda 266, 140, 143 [1951].

<sup>71)</sup> H. Schäfer u. H. Niermann, unveröffentl.

<sup>72)</sup> Wird z. Zt. untersucht.

<sup>73)</sup> W. Schornstein u. F. Kern, DBP. 1017601 (1956).

Pentoxyd mit ~ 80%  $Ta_2O_5$  erhalten werden, während das aus dem Ungelösten gewonnene Pentoxyd 70–80%  $Nb_2O_5$  enthält<sup>69)</sup>.

Die partielle Hydrolyse von  $(Nb,Ta)Cl_5$ -Mischungen liefert ebenfalls durch Extraktion trennbare Oxychlorid-Pentachlorid-Gemenge<sup>69)</sup>.

Wird die  $(Nb,Ta)OCl_3$ -Mischphase erhitzt, so sublimiert  $NbOCl_3$  gemeinsam mit wenig  $TaCl_5$  +  $NbCl_5$  ab und Tantal reichert sich im Rückstand an<sup>69)</sup>. Möglicherweise wurde die Trennung durch eine geringe Hydrolyse (Solvolyse) der angewendeten Oxychlorid-Fraktion weiter unterstützt.

May, Henderson und Johansen<sup>70)</sup> setzen  $(Nb,Ta)Cl_5$  zur teilweisen Hydrolyse der Luftfeuchtigkeit aus oder sie vermengen das Pentachlorid mit „Erdsäurehydrat“  $M_2O_5 \cdot zH_2O$ . 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 Oxychlorids<sup>71)</sup>.

## 2. Wasserfreie und wasserarme Sulfat-Systeme

Dem Analytiker ist seit langem bekannt, daß sich  $Nb_2O_5$  mit  $K_2S_2O_7$  leichter aufschließen läßt als  $Ta_2O_5$ . Das gleiche Verhalten beobachtet man beim Behandeln der Oxyde mit heißer, starker Schwefelsäure<sup>72)</sup>. Die  $(Nb,Ta)_2O_5$ -Mischphase löst sich je nach Zusammensetzung mehr oder weniger schnell<sup>72)</sup>. 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 Sears<sup>73)</sup>. 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 Tantalreiche  $(Nb,Ta)_2O_5$ -Mischphase) scheidet sich ab. Man kann vermuten, daß das Niob als  $(NbO)_2(SO_4)_3$  oder als entsprechender Sulfato-Komplex in der Schmelze gelöst bleibt<sup>74)</sup>. 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. Salzaure Lösungen

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

Niob(V) in stark salzaurer Lösung. Grube und Grube<sup>77)</sup> schlossen aus der Messung von  $(Nb(III)/Nb(V)$ -

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

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

<sup>71)</sup> S. L. May, A. W. Henderson u. H. A. Johansen<sup>70)</sup> 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.

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

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

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

<sup>75)</sup> V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem. 264, 151 [1951].

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

<sup>77)</sup> 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  $\text{NbO}_3^+$ -Ion vorhanden sei. Diese Ergebnisse kennzeichnen die Hydrolysenstufe. Sie lassen jedoch auch die Möglichkeit zu, daß das Niob z. B. in Form der Ionen  $\text{NbOCl}_4^-$ ,  $\text{NbOCl}_5^{2-}$ ,  $\text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_4^-$ ,  $\text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_5^{2-}$  vorliegen könnte. Insofern besteht Übereinstimmung mit spektral-photometrischen Untersuchungen von Kanzelmeyer und Mitarbeitern<sup>79</sup>), die in stark salzsaurer Lösung  $\text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_4^-$ -Ionen annehmen und die anionische Natur des Komplexes nachgewiesen haben<sup>79</sup>).

Ohne Zweifel werden in der Gleichgewichtslösung mehrere Ionenarten (vgl. oben) nebeneinander vorhanden sein: Huffman und Iddings<sup>80</sup>) konnten mit Anionenaustauschversuchen in 7 n Salzsäure drei verschiedene Niob-Anionen nachweisen. Präparativ sind das Chinoliniumsalz  $[\text{C}_8\text{H}_7\text{NH}] [\text{NbOCl}_4]$ , 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<sup>47, 78, 81</sup>).

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  $\text{NbO}_3^+$  angehören. Vereinfachend soll im folgenden von  $\text{NbOCl}_5^{2-}$ -Ionen gesprochen werden.

Tantal(V) in stark salzsaurer Lösung. Hierüber ist wenig bekannt, jedoch geht die Hydrolyse des  $\text{TaCl}_5$  weiter als die des  $\text{NbCl}_5$ , 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  $\text{NbOCl}_5$ ,  $\text{NbCl}_5$  oder  $\text{TaCl}_5$  auf und beobachtete die bei konstantem HCl-Druck entwickelte HCl-Gasmenge als relatives Maß für die Hydrolyse. Auf diese Weise wurden mit  $\text{NbOCl}_5$  0,9 mit  $\text{NbCl}_5$  3,1 und mit  $\text{TaCl}_5$  4,3 Mole HCl(g) pro Mol der jeweiligen Verbindung entwickelt<sup>82</sup>).

Vermutlich enthält die salzsäure Tantal(V)-Lösung mehrkernige Anionen – allgemein geschrieben  $(\text{TaO}_{>1}\text{Cl}_{<3}\cdot n\text{Cl}^-)_x$  – als Hydrolysenprodukte<sup>83</sup>).

Die verglichen mit  $\text{Nb}(\text{V})$  stärkere Hydrolyse von  $\text{Ta}(\text{V})$  geht auch daraus hervor, daß frisch gefälltes „Nioboxyhydrat“,  $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot z\text{H}_2\text{O}$  in konzentrierter Salzsäure aufgelöst werden kann, während „Tantaloxyhydrat“  $\text{Ta}_2\text{O}_5\cdot z\text{H}_2\text{O}$  nur in Spuren gelöst wird<sup>47, 84</sup>). Offensichtlich verhält sich das Tantal-System nicht völlig reversibel, denn der „Endzustand“ ist davon abhängig, ob die konzentrierte Salzsäure auf  $\text{TaCl}_5$  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-Ti-Lösung wird das Titan als  $(\text{NH}_4)_2[\text{TiCl}_6]$  gefällt. Diese Verbindung baut Niob als

<sup>78</sup>) J. H. Kanzelmeyer, J. Ryan u. H. Freund, J. Amer. chem. Soc. 78, 3020 [1956].

<sup>79</sup>) Zur Hydrolysenstufe vgl. auch Ss. I. Ssorowjew, Je. I. Krylow u. W. F. Degtjarew, Chem. Zbl. 1936, 4368.

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

<sup>81</sup>) R. F. Weinland u. L. Storz, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 3056 [1906].

<sup>82</sup>) H. Schäfer u. H. Bosch [1952]; unveröffentl. Die entwickelte HCl-Menge kann nicht allein auf eine Hydrolyse, z. B.  $\text{MC}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MOCl}_5 + 2 \text{HCl}$ , zurückgeführt werden, weil Solvatation und Komplexbildung ebenfalls Bedeutung haben. Beim Vergleich von  $\text{NbCl}_5$  mit  $\text{TaCl}_5$  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  $\text{NbOCl}_5$  mit  $\text{NbCl}_5$ .

<sup>83</sup>) J. Wernet<sup>84</sup>) nimmt an, daß das Tantal in der stark salzsauren Lösung als Kolloid vorliegt. Wir<sup>85</sup>) konnten jedoch nach Auflösung von  $\text{TaCl}_5$  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-kolloiden Lösungen nur metastabil sind, denn „ $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Hydrat“ löst sich in konz. HCl nicht<sup>47, 84</sup>).

<sup>84</sup>) J. Wernet, Z. anorg. allg. Chem. 267, 213, 218, 219, 235 [1952].

$(\text{NH}_4)_2[\text{NbOCl}_5]$  unter Mischkristallbildung ein, wie Wernet<sup>84, 85, 86</sup>) gefunden hat<sup>87</sup>). Der Vorgang kann als eine für  $\text{MOCl}_5^{2-}$ -Ionen spezifische Extraktion betrachtet werden. Tantal geht nicht in den Mischkristall. Dies bedeutet, daß die Konzentration an  $\text{TaOCl}_5^{2-}$ -Ionen verschwindend klein sein muß.

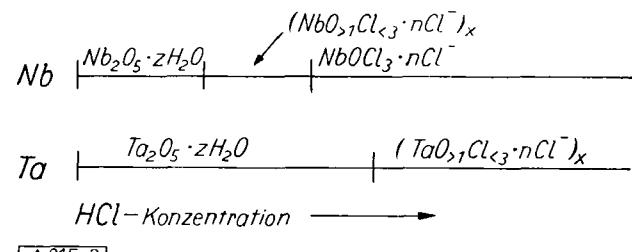


Abb. 2. Erdsäurefällungen, bzw. vorherrschende Ionenarten in salzsaurer Lösung; schematisch

#### b) Extraktionsverfahren und Verteilungschromatographie mit salzsauren Lösungen

Wird die stark salzsäure Nb-Ta-Lösung mit geeigneten Basen extrahiert, so wirkt sich die unterschiedliche Konstitution der Nb- und Ta-Komplexe in der salzsauren Lösung aus: Niob reichert sich in der organischen Phase stark an, während Tantal weitgehend in der wässrigen Phase bleibt. Dies zeigt die Extraktion mit Methyldiethylamin, gelöst in Xylo<sup>88</sup>) und mit Tribenzylamin, gelöst in Chloroform oder Methylenechlorid<sup>89</sup>). Mit steigender HCl-Konzentration nimmt die Extrahierbarkeit des Tantals zwar zu, sie bleibt jedoch auch bei hoher HCl-Konzentration noch klein<sup>88</sup>).

Mit verdünnter Salzsäure kann Nb aus der organischen Phase in die wässrige Lösung übergeführt werden<sup>88</sup>). 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<sup>90</sup>) bei denen  $\text{NbCl}_5 + \text{TaCl}_5$  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 Tantal<sup>91</sup>), wie das für eine Verteilungschromatographie auf Grund der oben genannten Extraktionsergebnisse zu erwarten ist.

#### c) Anionenaustausch mit stark salzsauren 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

<sup>85</sup>) J. Wernet, ebenda 272, 279 [1953].

<sup>86</sup>) J. Wernet, DBP. 838604 (1950).

<sup>87</sup>) Der Ersatz von  $\text{Cl}^-$  durch  $\text{O}^{2-}$  ist auffallend. Die leichter verständliche Mischkristallbildung von  $\text{K}_4\text{TiF}_6$  und  $\text{K}_2\text{NbOF}_5$  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.

<sup>88</sup>) G. W. Leddicotte u. F. L. Moore, J. Amer. chem. Soc. 74, 1618 [1952].

<sup>89</sup>) J. Y. Ellenburg, G. W. Leddicotte 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.

<sup>90</sup>) 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.

<sup>91</sup>) E. Bruninx, J. Eeckhout u. J. Gillis, Mikrochim. Acta 1956, 689. – Man verwendet ein Mikrotröpfchen 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 gewaschen<sup>92</sup>). Eine Bemerkung zur theoretischen Seite folgt nach Abschnitt 4.

#### 4. Flußsäure 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 ersehen<sup>41</sup>):

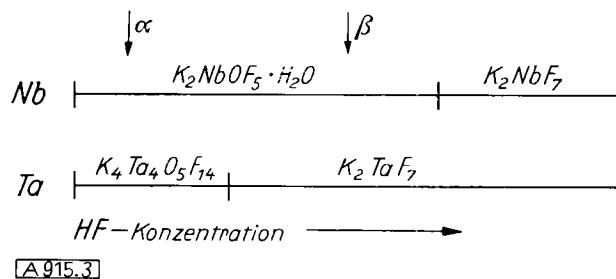


Abb. 3. Bodenkörper in Abhängigkeit von der HF-Konzentration; schematisch

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  $\text{NbOF}_5^{2-}$ ,  $\text{NbF}_7^{2-}$  und  $\text{TaF}_7^{2-}$  betrifft, im Prinzip auch für die Lösung zu gelten. Die Tatsache, daß  $\text{K}_2\text{TaF}_7$  bei mittlerer Flußsäure-Konzentration ( $\beta$ ) kaum Nb unter Mischkristallbildung einbaut, kann bei der Isomorphie<sup>93</sup>) von  $\text{K}_2\text{TaF}_7$  und  $\text{K}_2\text{NbF}_7$  nur bedeuten, daß das Niob in der Lösung nicht (oder in nur sehr kleiner Konzentration) als  $\text{NbF}_7^{2-}$  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  $\text{NbO}^{3+}$ -Hydrolysenstufe.

#### a) Kristallisierungsverfahren

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 ( $\text{K}_4\text{Ta}_4\text{O}_5\text{F}_{14}$ , *Marignac*ses Salz) unlöslich wird. Es kann nach dem Auflösen von  $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  abfiltriert werden<sup>41</sup>). Eine anscheinend noch nicht erprobte Variante hierzu wäre die fraktionierte Fällung aus flußsaurer Lösung mit Basen unter besonders definierten  $\text{pH}$ -Verhältnissen.

β) Die klassische, von *Marignac* 1865–1866 entwickelte Nb/Ta-Trennung beruht darauf, daß  $\text{K}_2\text{TaF}_7$  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*<sup>41</sup>) untersuchten die Zusammensetzung der Bodenkörper in Abhängigkeit vom HF- und KF-Gehalt der Lösung genauer.

b) Extraktion und Verteilungschromatographie mit flußsaurer Lösungen

Aus flußsaurer — im wesentlichen  $\text{NbOF}_5^{2-}$  und  $\text{TaF}_7^{2-}$  enthaltender — Lösung wird Tantal durch Ketone viel

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

<sup>93)</sup> J. L. Hoard, J. Amer. chem. Soc. 61, 1252 [1939].

stärker extrahiert, als Niob<sup>90, 94, 95, 96</sup>). Solche Verfahren haben technische Bedeutung erlangt. Geeignet sind z. B. 3 bis 6 n HF und Methylisobutylketon<sup>90</sup>). Auch andere Extraktionsmittel<sup>95, 97</sup>), z. B. Diäthyläther<sup>98</sup>) sind verwendbar. Durch Erhöhung der  $\text{H}^+$ - und der  $\text{F}^-$ -Konzentration wird die Extrahierbarkeit des Niobs gesteigert<sup>90, 94, 98</sup>), offenbar weil dadurch die Konzentration an den extrahierbaren  $\text{NbF}_7^{2-}$ -Ionen zunimmt<sup>99</sup>).

Auf diese Weise kann das Niob auch von vielen Metallionen getrennt werden, die in der wäßrigen Phase bleiben<sup>94</sup>); vgl. auch<sup>100</sup>).

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<sup>99, 101–104</sup>). Die Trennung beruht darauf, daß dem Extraktionsverfahren entsprechend,  $\text{TaF}_7^{2-}$  in die organische Phase geht, während  $\text{NbOF}_5^{2-}$  von der hydrophilen Faser stärker gebunden wird. Auf der gleichen Grundlage kann die Nb/Ta-Trennung auch auf Filterpapierstreifen ausgeführt werden<sup>105, 106</sup>).

#### c) Anionenaustausch mit fluorid-haltigen Lösungen

Mit flußsäure-freier, starker Salzsäure wandert Tantal schneller durch die Säule eines Anionenaustauschers als Niob<sup>92</sup>). Der Zusatz bereits kleiner HF-Mengen (0,05 m; 0,1 m; 0,18 m) ändert die Verhältnisse sowohl beim Niob<sup>107</sup> als auch beim Tantal<sup>108</sup> wesentlich. Jedoch bleibt der Niob-Komplex sauerstoff-haltig<sup>109</sup> ( $\text{NbOCl}_4^-$ ;  $\text{NbOCl}_5^{2-} \rightarrow \text{NbOCl}_3\text{F}_2^-$ ;  $\text{NbOF}_5^{2-}$ ), während das Tantal aus einem „basischen“, mehr  $\text{O}^{2-}$  oder  $\text{OH}^-$  enthaltenden Komplex in einen Halogenokomplex (z. B.  $\text{TaCl}_5\text{F}^-$ ;  $\text{TaCl}_5\text{F}_2^-$ ;  $\text{TaF}_7^{2-}$ ) übergeht.

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

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

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

<sup>96)</sup> J. R. Werning, K. B. Higbie, J. T. Grace, B. F. Speece u. H. L. Gilbert, Ind. Engng. Chem. 46, 644 [1954].  
<sup>97)</sup> R. Vanossi, Am. Assoc. Quim. argent 42, 59 [1954]; durch Z. analyt. Chem. 149, 211 [1956]. Extraktion des Ta mit Athylacetat.

<sup>98)</sup> R. Bock u. M. Herrmann, Z. anorg. allg. Chem. 284, 288, 303 [1956].

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

<sup>100)</sup> F. H. Burstall, H. Rothmann u. W. Keil, DAS. 1018036 (1955); Chem. Zbl. 1958, 3135; DAS. 1018038 (1955); Chem. Zbl. 1958, 3422.

<sup>101)</sup> A. F. Williams, J. chem. Soc. [London] 1952, 3155.

<sup>102)</sup> R. A. Mercer u. A. F. Williams, ebenda 1952, 3399.

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

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

<sup>105)</sup> E. C. Hunt u. R. A. Wells, Analyst 79, 351 [1954].

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

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

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

<sup>109)</sup> Der Austausch von  $\text{O}^{2-}$  durch  $\text{F}^-$  im  $\text{NbO}_x\text{F}_y$ -Komplex erfolgt erst bei größerer HF-Konzentration, wie auch aus den Ergebnissen der Keton-Extraktion HF und HCl enthaltender Lösungen zu schließen ist.

<sup>110)</sup> K. A. Kraus u. G. E. Moore, J. Amer. chem. Soc. 77, 3855 [1949].

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

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

<sup>113)</sup> M. J. Cabell u. I. Milner, Analytica chim. Acta [Amsterdam] 13, 258 [1955].



Papier setzt und Methyläthylketon (75 %) + 10 n Salzsäure (25 %) (ohne Oxalsäure!) als Laufmittel verwendet<sup>121</sup>). Weil anzunehmen ist, daß die Oxalato-Komplexe hierbei in Chloro-Komplexe umgewandelt werden, wurde diese Arbeitsweise bereits im Abschnitt C 3b 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 gut<sup>127</sup>).

### 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  $p_{\text{H}} = 7$  eluierbar, während die Oxalat-Lösung zur Elution des Niobs einen  $p_{\text{H}}$ -Wert von  $\leq 6$  haben soll<sup>128</sup>).

## 6. Peroxo-Komplexe

Die Vorstellung, daß die Gruppe  $\text{NbO}^{3+}$  wesentlich stabiler ist als  $\text{TaO}^{3+}$ , läßt insofern eine Variante zu, als das Sauerstoff-Ion  $\text{O}^{2-}$  durch das Peroxo-Ion  $\text{O}_2^{2-}$  ersetzt werden kann, ohne daß sich die Stabilitätsverhältnisse grundlegend verschieben. Es ist wahrscheinlich, daß saure, Wasserstoffperoxyd enthaltende, Lösungen das Niob als  $\text{Nb}(\text{O}_2)^{3+}$ -Ion, oder als komplexes Ion mit dieser Baugruppe enthalten<sup>129, 130</sup>). 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthaltende Lösung (mit oder ohne Zugabe von  $\text{SO}_2$ ) gekocht, so fällt ein Erdsäure-Niederschlag aus, in dem das Tantal stark angereichert ist, während eine niob-reiche Fraktion gelöst

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

<sup>128</sup> N. Tikhomiroff, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 230, 1263 [1953].

<sup>129</sup> H. Schäfer u. F. Schulte, Z. analyt. Chem. 149, 73 [1956]. In konz. Schwefelsäure als Lösungsmittel liegt ein  $\text{Nb}:\text{O}_2^{2-} = 1:1$ -Komplex vor.

<sup>130</sup> N. Adler u. C. F. Hiskey (J. Amer. chem. Soc. 79, 1831 [1957]) fanden in konzentrierter Schwefelsäure  $\text{Nb}:\text{O}_2^{2-} = 1:1.5$ , in verdünnter Schwefelsäure aber  $\text{Nb}:\text{O}_2^{2-} = 1:1$ .

bleibt. Besonders *Jaboulay*<sup>131</sup>) hat das Verfahren näher untersucht und bei Wiederholung des Trennungsvorgangs zur Analyse von Ferro-Niob-Tantal empfohlen. Bei der Nachprüfung<sup>132</sup>) konnten die Ergebnisse von *Jaboulay* im Prinzip bestätigt werden, wenn auch die ausgewogenen Peroxyde nicht rein waren, so daß die Fehlerkompensation eine Rolle spielte.

*Fucke* und *Daubländer*<sup>133</sup>) fällen bei der Stahlanalyse das Tantal aus  $\text{H}_2\text{O}_2$ -haltiger, saurer Lösung mit Phenylarsinsäure oder mit Natriumhydrogencarbonat, während das Niob gelöst bleibt.

Nach Beobachtungen von *Scadden* und *Ballou*<sup>134</sup>) 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  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 niederer 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.

Ein eingegangen am 10. Oktober 1958 [A 915]

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

<sup>132</sup> H. Schäfer u. U. Grözinger, unveröffentl.

<sup>133</sup> H. Fucke u. J. Daubländer, Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 2, 174 [1939].

<sup>134</sup> 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 worden<sup>1-4</sup>). Es wurde im Säulenbetrieb mit Regenerationsmitteln niedrigen Redoxpotentiales wie Dithionit<sup>1</sup>), Hydrosyamin<sup>1</sup>) und Sulfid<sup>5</sup>) reduziert, gewaschen und mit der Säule Lösungen reduziert.

Es lag nahe, zur Vereinfachung des Arbeitsganges auf die Bindung eines reversiblen Redox-Systems ganz zu verzichten und direkt das Regenerationsmittel an den Ionenaustauscher zu binden, auch wenn es nur irreversibel reduzier- 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  $\text{H}_2\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  und Amino-imino-methansulfinsäure dargestellt. Die beiden letzten besitzen unter allen uns bekannten Redox-Austauschern die niedrigsten Redoxpotentiale. Die schwefel-haltigen Systeme haben den Vorzug, daß nach der Oxydation etwas in Lösung gehenden  $\text{SO}_4^{2-}$  nicht stört, wenn man von vorne herein 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 <sup>7</sup> (V)
	mval e/g	erreicht nach (min)	vollständig	
$\text{SO}_3^{2-}$	0,83	5,0	20	-0,17
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	2,14	8,7	35	-0,08
$\text{H}_2\text{HPO}_4^{2-}$	0,37	8,3	30	+0,50
$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	1,99	3,3	25	+1,12
$\text{NH}_2\text{NHCSO}_3^-$	2,13	5,4	60	?

Tabelle 1. Redoxkapazität und Redoxpotential

Redoxkapazität nach<sup>8</sup>) im Säulenbetrieb mit 0,2 n Eisen(III)-sulfat in  $1\text{H}_2\text{SO}_4$ , Reduktionszeiten zur Konstruktion der Oxydationskurven nach<sup>9</sup>) sowie Redoxpotential des freien Anions nach<sup>7</sup>). 1,00 g Austauscher in einer Säule 80×8 mm, Durchlaufgeschwindigkeit 2 ml/min, Kapazität des Ionenaustauschers  $\text{OH}^-$ -Permutit ES (Körngröße 0,3–0,5 mm) 2,96 mval/g

Darstellung wurden  $\text{OH}^-$ -Ionenaustauscher mit 10 proz. Lösungen des zu bindenden Anions unter Luftausschluß beladen, mit sauerstoff-freiem Wasser gewaschen und die Redoxkapazität nach<sup>8</sup>) im Säulenbetrieb (dynamisch) bestimmt. Aus den gemessenen Oxydationskurven<sup>9</sup>), 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 Leuko-methylenblau-Redoxites MB PAS<sup>8</sup>). Das dürfte auf die hohe Reaktionsgeschwindigkeit dieser anorganischen Redox-Systeme, aber auch auf die sehr günstige Porengröße der handelsüblichen Ionenaustauscher zurückzuführen sein.