

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. Ver. 15, 63 [1953].

¹²⁸) N. Tikhomiroff, C. R. heb. 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. Grözinger, 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 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 $H_2HPO_2^-$, $S_2O_3^{2-}$, 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.

Diese Mitteilung wurde durch eine Studie von Dalibor⁶⁾ veranlaßt.

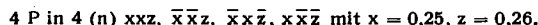
Eingegangen am 11. Dezember 1958 [Z 729]

¹⁾ B. Sansoni, Naturwissenschaften 39, 281 [1952]. — ²⁾ H. Lindt, Marburg/L. April 1958. — ³⁾ B. Sansoni, Dissert. Univ. München, Juni 1956. — ⁴⁾ B. Sansoni, Unveröffentl. Versuche. — ⁵⁾ B. Sansoni u. K. Jöger, DB.-P.-Anm. S 417951Vb/12d (2. 12. 1954). — ⁶⁾ H. Dalibor, Chem. Ber. 91, 1955 [1958]. — ⁷⁾ W. M. Latimer: The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions, New York 1952.

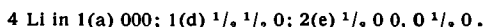
Die Struktur von Li₃MnP₂

Von Prof. Dr. R. JUZA und Dipl.-Chem. TH. BOHMANN
Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel

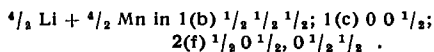
Die Struktur der von uns hergestellten Verbindung Li₃MnP₂ weicht von den Strukturen ähnlich zusammengesetzter Verbindungen¹⁻³⁾ ab. Sie kristallisiert tetragonal, $a = 5,88 \text{ \AA}$, $c = 5,98 \text{ \AA}$, $c/a = 1,016$, mit zwei Formeleinheiten im Elementarkörper, Raumgruppe D_{2d}. Das Gitter wird von einer schwach tetragonal deformierten kubisch-dichten Anordnung von Phosphor-Ionen gebildet mit



In den Tetraederrücken befinden sich die Metallionen. Die Lücken mit $z = 0$ werden durch Lithium-Ionen besetzt:



Die Lücken mit $z = \frac{1}{2}$ sind in statistischer Verteilung halb durch Lithium- und halb durch Mangan-Ionen besetzt:



Diese in der Mitte des Elementarkörpers horizontal liegende Schicht ist oben und unten von je einer Phosphorionen-Schicht eingeschlossen. In $z = 0$ bzw. 1 ist eine Lithiumionen-Schicht. Die Phosphor-Ionen befinden sich etwas näher an der Li-Mn-Schicht als an der Li-Schicht.

Es ist bemerkenswert, daß sich die Manganionen nicht in den größtmöglichen Abständen ($a/2 \sqrt{3}$), sondern in $a/2 \sqrt{2}$ oder $a/2$ befinden. Wahrscheinlich sind die Abstände in Richtung der beiden a-Achsen durch Wechselwirkungen der Mangan(III)-Ionen verkürzt. In Richtung der c-Achse ist jedoch jeder durch $\frac{1}{2} \text{ Mn} + \frac{1}{2} \text{ Li}$ besetzte Punkt von dem nächsten gleich besetzten Punkt durch ein Lithiumion getrennt. Die genannten Wechselwirkungen sind somit in Richtung der c-Achse nicht möglich und die Abstände sind demzufolge größer.

Eingegangen am 22. Dezember 1958 [Z 732]

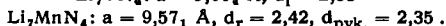
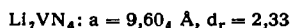
¹⁾ R. Juza u. W. Uphoff, Z. anorg. allg. Chem. 292, 65 [1957]. — ²⁾ R. Juza u. W. Schulz, ebenda 275, 65 [1954]. — ³⁾ Dieselben, ebenda 269, 1 [1952].

Die Struktur von Li₃VN₄ und Li₃MnN₄¹⁾

Von Prof. Dr. R. JUZA, Dr. E. ANSCHÜTZ
und Dr. H. PUFF

Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel

In der Reihe der von uns hergestellten ternären Übergangsmetallnitride Li₃TiN₄, Li₃VN₄, Li₃CrN₄, Li₃MnN₄ befinden sich bei den ersten drei Verbindungen die Übergangsmetalle in ihrer maximalen Oxydationsstufe. Mit Mangan wird jedoch kein Nitrid der Oxydationsstufe 7 gebildet, sondern nur eines der Oxydationsstufe 5, das also in seiner Zusammensetzung der Vanadin-Verbindung entspricht. Die röntgenographische Untersuchung zeigte, daß die beiden Verbindungen von gleicher Formel isotyp sind. Es gelang nun, die Struktur an Hand der Mangan-Verbindung aufzuklären, die zunächst die besseren Röntgendiagramme gab.



Für beide Verbindungen gilt: in der Elementarzelle sind acht Formeleinheiten.

Auslöschungsgesetze: hkl in allen Ordnungen vorhanden, hhl nur mit $l = 2n$, h00 nur mit $h = 2n$; Raumgruppe: T_d. Punktlagen: V bzw. Mn in 2a) und 6c); N in 8e) mit $x = 0,115$, 24i) mit $x = y = \frac{3}{8}$, $z = \frac{1}{8}$; Li in 6b), 6d), 8e) mit $x = \frac{1}{4}$, 12f) mit $x = \frac{1}{4}$, 24i) mit $x = y = \frac{1}{4}$, $z = 0$.

Die Verbindung kristallisiert in einer Überstruktur des Flußspatgitters mit verdoppelter Gitterkonstante. Das Flußspatgitter ist in dieser Raumgruppe mit F in 000 aufgestellt. Die Metallionen besetzen die Punktlagen des Fluors. Bemerkenswert ist die Anordnung der Vanadin- bzw. Mangan-Ionen: Die Ecken und die Mitte der Elementarzelle sind von V bzw. Mn besetzt (Punktlage 2a). Je zwei der sechs weiteren V bzw. Mn befinden sich auf den Flächenhalbierenden mit dem Abstand $a/2$. Wenn man in die übliche Aufstellung des Flußspat-Gitters mit Ca in 000

umdenkt, ist jeder der acht „Fluorwürfel“ durch sieben Li und ein V bzw. Mn besetzt. Die Verteilung der V bzw. Mn ist in dieser Aufstellung aber schwer zu übersehen.

Eingegangen am 22. Dezember 1958 [Z 733]

¹⁾ 36. Mitteilung über Metallnitride und -amide. 35. Mittg.: R. Juza u. H. Puff, Z. Elektrochem. 61, 810 [1957].

Die Kristallstruktur des Zirkonnitridjodids¹⁾

Von Prof. Dr. R. JUZA und Dr. W. KLOSE

Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel

Es ist uns gelungen, ZrNJ röntgenographisch rein herzustellen. Es bildet langgestreckte, orangefarbene Blättchen von etwa $3 \cdot 10^{-3}$ cm Länge und $0,5 \cdot 10^{-3}$ cm Breite. Es ist unter Ausschluss von Feuchtigkeit haltbar. Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer und dem Guinier-Verfahren — Intensitäten z. T. mit dem Zählrohr gemessen — ergaben: ZrNJ kristallisiert rhombisch im EOs-Typ²⁾ (FeOCl-Typ) mit den Gitterkonstanten $a_0 = 4,114 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $b_0 = 3,724 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c_0 = 9,431 \pm 0,003 \text{ \AA}$; Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z = 2$; Röntgenographische Dichte $d_r = 5,34$; Auslöschungsgesetze: h00, 0k0 und hk0 nur mit $h + k = 2n$, h0l, 0kl, 00l und hkl in allen Ordnungen vorhanden; Raumgruppe: D_{2h}¹². Punktlagen: 2 Zr in 2b) $0 \frac{1}{2} z$; $\frac{1}{2} 0 \overline{z}$ mit $z = 0,092$, 2 N in 2a) $00z$; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \overline{z}$ mit $z = 0,977$, 2 J in 2a) $00z$; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \overline{z}$ mit $z = 0,335$.

Die Parameter von Zirkon und Jod ergaben sich aus der Intensitätsdiskussion, der Parameter des Stickstoffs ist aus Abstandsbetrachtungen errechnet.

Die Struktur ist eine ausgesprochene Schichtenstruktur mit der Schichtenfolge in Richtung der z-Achse:



Der Abstand der beiden Jod-Schichten ist verhältnismäßig groß ($3,12 \text{ \AA}$), der der beiden Stickstoff-Schichten klein ($0,43 \text{ \AA}$). Es ist zu vermuten, daß der Stickstoff eine Zwischenstellung einnimmt zwischen einerseits einem die Schichtenstruktur aufbauenden Anion und andererseits dem Bestandteil der Baugruppe $[\text{ZrN}_2\text{Zr}]_{\text{Zr}}^{2+}$.

Eingegangen am 22. Dezember 1958 [Z 734]

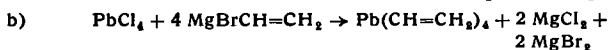
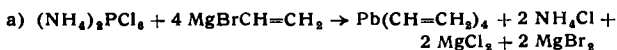
¹⁾ 37. Mitteilung über Metallnitride und -amide. 36. Mittg.: vorangehende Arbeit. — ²⁾ S. Goldsztaub, Bull. Soc. France, Mineral. 58, 6 [1935]; Strukturbericht, Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1937, III. 67, 376.

Darstellung von Tetravinylblei

Von Dr. LUDWIG MAIER

Monsanto Research SA., Zürich

Während viele Alkyl- und Arylblei-Verbindungen beschrieben wurden¹⁾, ist bisher noch keine Vinylblei-Verbindung bekannt geworden. Vinylmagnesiumbromid, das nach Normant²⁾ in Tetrahydrofuran leicht darstellbar ist, wurde mit großem Erfolg zur Darstellung von Vinyl-Verbindungen der Elemente der zweiten³⁾, vierten⁴⁾ und fünften⁵⁾ Gruppe angewandt. Analog läßt sich auch Tetravinylblei (I) darstellen.



I nach a: 155 g (NH₄)₂PbCl₄ gibt man in kleinen Anteilen zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 1,5 Mol Vinylmagnesiumbromid in 750 ml Tetrahydrofuran. Anschließend läßt man die Reaktionsmischung über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, kocht dann noch unter kräftigem Rühren 1 h unter Rückfluß und hydrolysiert nach dem Abkühlen mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung. Nach dem Abnutschen der ausgeschiedenen Salze fraktioniert man das Filtrat. Hierbei erhält man (I) als farblose Flüssigkeit; Kp (15 mm) $74-77^\circ \text{C}$ (18 g = 17,2% d. Th.).

Nach b: Man erhält I in 9,1% Ausbeute.

Über die Reaktionen des Tetravinylbleis mit Phosphorhalogeniden und Aluminiumhalogeniden, die Vinylphosphorhalogenide resp. Vinylaluminiumhalogenide ergeben, wird an anderer Stelle berichtet werden.

Eingegangen am 12. Januar 1959 [Z 726]

¹⁾ F. Krause u. A. v. Grosse: Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, Verlag von Gebrüder Borntraeger, Berlin 1937, S. 372. — ²⁾ H. Normant, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 239, 1510 [1954]. — ³⁾ a) B. Bartocha u. F. G. A. Stone, Z. Naturforsch. 13b, 347 [1958]. — b) G. F. Reynolds, R. E. Dessy u. H. H. Jaffé, J. org. Chemistry 23, 1217 [1958]. — ⁴⁾ D. Seyferth u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 79, 515 [1957]. — ⁵⁾ Ludwig Maier, D. Seyferth, F. G. A. Stone u. Eugene G. Rochow, J. Amer. chem. Soc. 79, 5884 [1957].