

nous avons eu recours à la nitrosation de la morphine (constituant principal du pantopon) dont la teneur se trouve être constante pour un pantopon donné.

A la suite de ce travail, nous pensons que le dosage polarographique des alcaloïdes dont nous n'avons envisagé qu'un cas particulier, est un sujet encore vaste et peu étudié jusqu'ici, et qu'il serait possible d'établir, par un travail systématique, des méthodes de séparation et de dosage du mélange des divers alcaloïdes.

RÉSUMÉ.

Nous avons établi une méthode de dosage polarographique du mélange pantopon-scopolamine, par une détermination du pantopon (morphine), après nitrosation, puis par une détermination du mélange scopolamine-pantopon, après nitration. On peut donc effectuer ce dosage sans séparation. Pour 0,4 mg de scopolamine, l'erreur est de $\pm 0,03$ mg. Pour 1,1 mg de pantopon, l'erreur est de 0,07 mg.

Laboratoire de chimie
analytique et de microchimie, Université, Genève.

281. Zur Bestimmung von Niob und Tantal in Columbit und Euxenit

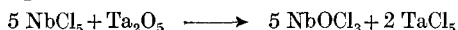
von W. D. Treadwell, H. Guyer, Renate Hauser und G. Bischofberger.

(27. IX. 52.)

Die Analyse von Columbit [(Fe, Mn) (NbO₃, TaO₃), mit Th, U, seltenen Erden und H₂O, bei überwiegendem Tantalgehalt Tantalit genannt] und von Euxenit [einem Niobat-Tantalat-Titanat von seltenen Erden, mit Th, U und H₂O] bietet bei der Bestimmung von Niob und Tantal spezielle Schwierigkeiten, welche durch die Anwesenheit der Titansäure erhöht werden. Die zur Verfügung stehenden chemischen Bestimmungsmethoden von Niob und Tantal gehen vom Gemisch der Pentoxyde der Erdsäuren aus. Von dem Gemisch der Pentoxyde der Erdsäuren kann mit den üblichen analytischen Methoden das Verhältnis der Komponenten oder der Gehalt an Niob bestimmt werden. Es fehlen indessen exakte analytische Trennungsmethoden.

Zunächst handelt es sich darum, die Niob- und Tantalsäure von den seltenen Erden, Titan und Thorium zu trennen. Dies kann am besten durch Chlorieren der Minerale geschehen, nachdem diese zuvor durch Glühen vom gebundenen Wasser befreit worden sind. Schon

im vorigen Jahrhundert ist die Chlorierung zur Auflösung und präparativen Trennung des Niob- und Tantaloxys von mehreren Autoren verwendet worden. Bei besonders niedriger Temperatur gelingt die Chlorierung mit Phosgen, Chlorschwefel und Tetrachlorkohlenstoff. Von den zahlreichen Arbeiten, die hierüber vorliegen¹⁾, interessiert uns hier besonders die Untersuchung von *O. Ruff & F. Thomas*²⁾, welche gezeigt haben, dass bei der Einwirkung von CCl_4 auf Nb_2O_5 die Bildung von NbCl_5 schon bei $200-220^\circ$ beginnt, während Ta_2O_5 dann noch nicht angegriffen wird. Eine vollständige Trennung lässt sich aber trotzdem so nicht direkt erreichen, wegen der Einwirkung von NbCl_5 auf Ta_2O_5 nach der Gleichung:



Nach *W. B. Hicks*³⁾ wird Euxenit durch die Einwirkung von Schwefel(II)-chlorid in der Hitze vollständig zersetzt, wobei Nb, Ta, Ti und W als flüchtige Chloride von der Kieselsäure und den seltenen Erden getrennt werden. Geeigneter noch scheint die Verwendung von Thionylchlorid nach *H. Hecht, G. Jander & H. Schlapmann*⁴⁾, weil hierbei neben den wasserfreien Chloriden als Nebenprodukt nur das leicht entfernbare SO_2 erscheint.

Orientierende Versuche mit einem Euxenit von Madagaskar hatten uns gezeigt, dass mit CCl_4 günstige Resultate erzielt werden, wenn trockener Chlorwasserstoff als Transportgas verwendet wird.

Zur Ausführung der Chlorierung diente bei unsern Versuchen das in Fig. 1 dargestellte Sublimationsrohr. In dessen horizontalem Ansatz wurde eine zuvor bei 1000° geätzte Probe des Minerals von 1 g in einem Quarzschiffchen, unter Kontrolle der Temperatur, in einem mit CCl_4 beladenen Strom von Chlorwasserstoff erhitzt. Der Chlorwasserstoff wurde hierzu im Tempo von etwa einer Blase pro Sek. durch eine auf $40-50^\circ$ gehaltene, mit CCl_4 beschickte Spiralwaschflasche geleitet. Bei 340° setzte die Chlorierung unter Bildung eines rötlichen Belages am oberen Ende des Kühlrohres ein. Die Chlorierung wurde dann 8 Std. bei 500° fortgesetzt. Hierauf bestand der Rückstand im Schiffchen aus den Chloriden des Mangans und der seltenen Erden, und konnte in Wasser gelöst werden. Der verbliebene Rückstand von 1,4% bestand aus Kieselsäure.

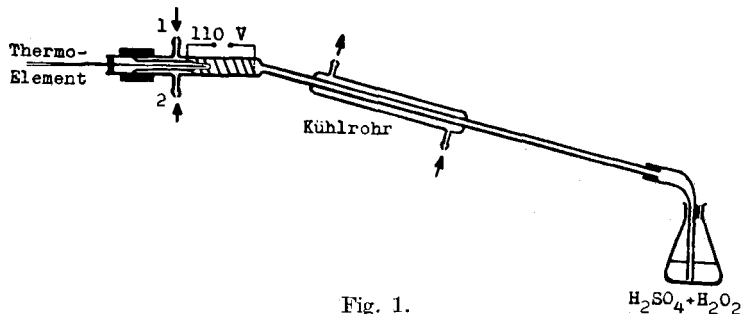


Fig. 1.

 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$

¹⁾ Siehe die Lit. hierüber bei: *G. Bischofberger*, Diss. ETH., Zürich 1950.

²⁾ *Z. anorg. Ch.* **156**, 214 (1926); *ibid.* **148**, 1 (1925).

³⁾ *Am. Soc.* **33**, 1492 (1911).

⁴⁾ *Z. anorg. Ch.* **254**, 255 (1947).

Aus dem Filtrat wurden nun die seltenen Erden und das Thorium mit Ammonoxalat gefällt und als Oxyde gewogen. Die Abtrennung des Thoriums aus der schwefelsauren Lösung der Oxyde bietet keine Schwierigkeiten. Wir fällten das Thorium aus dem Euxenit als Oxydhydrat durch Erhitzen der Lösung mit Thiosulfat. So wurde ein Gehalt von 3,44% gefunden. Dieses Resultat ist vermutlich wegen einer geringen Mitfällung von seltenen Erden etwas zu hoch¹⁾.

In der mit 10-proz. Schwefelsäure und 3-proz. Wasserstoffsuperoxyd beschickten Vorlage des Sublimationsrohres war das gesamte Titan aufgefangen worden. Durch Neutralisation mit Ammoniak wurde das Titan als Oxydhydrat in der Wärme gefällt, zum Dioxyd verglüht und gewogen. So ergab sich $\text{TiO}_2 = 20,30\%$. Zur Kontrolle wurde der Oxydniederschlag durch Schmelzen mit Kaliumhydrogensulfat aufgeschlossen und die schwefelsaure Lösung im Zinkreduktor, unter Luftabschluss, zu Ti^{III} -Sulfat reduziert und elektrometrisch mit Permanganat titriert. Es wurde hierbei ausschliesslich eine Titankurve erhalten und keine Andeutung eines weiteren Potentialsprungs. Selbst ein kleiner Niobgehalt wäre hierbei durch eine, dem grossen Titansprung vorausgehende Potentialwelle angezeigt worden. Durch den Permanganatverbrauch bei der Titration wurde das obige Resultat für den Titangehalt bestätigt.

Die Chloride von Nb, Ta, U und Fe waren in den oberen zwei Dritteln des 70 cm langen Kühlrohres von Fig. 1 kondensiert worden. Das Gemisch der Chloride konnte in 10-proz. Schwefelsäure mit 3-proz. Wasserstoffsuperoxyd leicht gelöst werden. Durch Einleiten von SO_2 in der Wärme wurde Fe^{III} zu Fe^{II} reduziert und die Niob- und Tantal-säure entsprechend den Angaben von Weiss & Landecker²⁾ als Oxydhydrate quantitativ gefällt. Der Niederschlag der Erdsäuren wurde nun zum konstanten Gewicht verglüht und gewogen. So ergab sich $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5 = 36,49\%$. Im Filtrat der Erdsäurefällung verblieben Eisen und Uran. Nach dem Wegkochen des Schwefeldioxyds aus der schwefelsauren Lösung wurde diese in einem Cadmiumfilter reduziert und mit 0,1-n. KMnO_4 elektrometrisch titriert. Hierbei werden erst Uran [$\text{U}^{\text{IV}} \rightarrow \text{U}^{\text{VI}}$], dann Eisen [$\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$] durch je einen scharfen Potentialsprung angezeigt mit den respektiven Umschlagspotentialen $E_{\text{H}^+}^{\text{U}} = 420 \text{ mV}$ und $E_{\text{H}^+}^{\text{Fe}} = 880 \text{ mV}$. So wurden 2,40% Fe_2O_3 und 12,47% U_3O_8 gefunden.

Eine interessante Kontrolle des Uran- und Thoriumgehaltes haben O. Gubeli & W. Kollb³⁾ auf radiometrischem Wege ausgeführt. Das Uran wurde hierbei durch die Emanationsbildung seiner Tochtersubstanz Radium bestimmt. Die Emanation der beiden Komponenten wurde nach der Zirkulationsmethode rasch mit Luft ausgespült und genau gemessen. Die Emanation des Thoriums wird hierbei schon nach 15 Min. bis zum Gleichgewicht nachgebildet, während dies bei der Radiumemanation des Urans (Halbwertszeit = 3,81 Tage) viel langsamer erfolgt, so dass die beiden Emanationen getrennt voneinander gemessen werden können. So wurde ein Gehalt von $\text{ThO}_2 = 2,85\%$ und von $\text{U}_3\text{O}_8 = 11,85\%$ gefunden, während die chemische Analyse $\text{ThO}_2 = 3,44\%$ und $\text{U}_3\text{O}_8 = 12,1\%$ ergeben hatte.

Nach dem oben beschriebenen Verfahren konnte auch der Columbit analysiert werden.

Eine Reihe von Versuchen zur Extraktion des Eisens als Ferri-chlorid mit Äther hatten gezeigt, dass bei geeigneter Wahl der Salzsäurekonzentration (10–14%) eine Extraktion des Eisens mit nur kleinen Beimengungen von Titan gelingt. Bei höheren Konzentrationen der Salzsäure (17–21%) beginnt das Niob mit überzugehen, lange bevor eine vollständige Extraktion des Titans erreicht ist. Die Vortrennung der Oxyde durch trockene Chlorierung, wie sie oben

¹⁾ Vgl. hierzu die weiter unten angegebene radiometrische Bestimmung des Thoriums.

²⁾ Z. anorg. Ch. **64**, 65 (1909).

³⁾ Helv. **33**, 1526 (1950).

zur Zerlegung des Euxenits beschrieben wurde, ist daher einer Ätherextraktion bei weitem vorzuziehen.

Bestimmung von Niob und Tantal im Gemisch der reinen Pentoxyde. Eine weitgehende Fraktionierung kann nach *A. R. Powell & W. R. Schoeller*¹⁾ und *W. R. Schoeller*²⁾ durch Fällung der heissen oxalsauren Lösung mit Tannin erfolgen. Hierbei wird zuerst die Tantalsäure, die weniger zur Komplexbildung neigt, als gelber Niederschlag gefällt, dem nur wenig Niobsäure beigemischt ist. Bei weiteren Zusätzen von Tannin erfolgt dann die quantitative Fällung der Niobsäure als gelbrote Adsorptionsverbindung.

*V. Schwarz*³⁾ konnte ebenfalls brauchbare Trennungen mit der Methode erreichen. Nach unsern Erfahrungen gelingt die vollständige Trennung meist noch nicht mit einer Fällung.

Der mit der Tantalsäure gefällte Anteil der Niobsäure kann nun volumetrisch bestimmt werden, wie weiter unten noch besprochen wird, durch Reduktion zu Niob(III)-sulfat und Titration mit einem geeigneten Oxydationsmittel. Der hierbei nicht zu vermeidende Fehler wegen Unvollständigkeit der Reduktion fällt dann um so weniger ins Gewicht, je kleiner der Anteil des Niobs in der Fällung der Tantalsäure war.

*H. Fucke & J. Daubländer*⁴⁾ gehen von einer schwefelsauren Lösung der Erdsäuren aus. Die Niobsäure wird darin durch Wasserstoffsperoxyd stabilisiert und nun die Tantalsäure mit Phenylarsinsäure oder durch vorsichtige Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat gefällt. In engen Grenzen der angewandten Versuchsbedingungen konnten die Autoren so brauchbare Trennungen erzielen. Es handelt sich indessen um zeitraubende Verfahren, die viel Übung erfordern.

Auch die von *L. Weiss & M. Landecker*⁵⁾ vorgeschlagene Fraktionierung durch Fällung der schwefelsauren, wasserstoffsperoxydhaltigen Lösung der Erdsäuren mit Schwefeldioxyd führt nach unsern Erfahrungen zu einer quantitativen Trennung.

Wir haben geprüft, ob eine Fraktionierung der Erdsäuren durch Fällung derselben aus oxalsaurer Lösung mit dem 2- bis 3fachen Überschuss an Oxychinolin möglich ist, bei allmählicher Neutralisation durch Einleiten eines ammoniakhaltigen Luftstroms, wobei der pH-Wert der Lösung mit einer Glaselektrode messend verfolgt wurde. Die Fällung setzte hierbei in der Form eines gut filtrierbaren Niederschlages bei pH = 4,9 ein und wurde bei ca. pH = 5,4 vollständig.

¹⁾ Analyst **50**, 485 (1925); ferner im Referat von *M. Frommes*, Z. anal. Ch. **99**, 222 (1934).

²⁾ Analyst **57**, 750 (1932); ferner im Referat von *M. Frommes*, Z. anal. Ch. **99**, 222 (1934).

³⁾ Z. angew. Ch. **47**, 228 (1934).

⁴⁾ Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. **2**, 174 (1939).

⁵⁾ Z. anorg. Ch. **64**, 49 (1909).

Anfänglich wurde vorwiegend die Niobsäure als gelber Niederschlag gefällt. Dann folgte in steigendem Mass die gelbgrüne Fällung der Tantalsäure. Die Fraktionierung war weniger vollständig als mit Tannin.

Die von *J. de Marignac*¹⁾ angegebene Trennung, welche auf der 17mal grösseren Löslichkeit von $K_2[NbOF_5]$ gegenüber $K_2[TaF_7]$ beruht, eignet sich vor allem für präparatives Arbeiten. *O. Ruff & E. Schüller*²⁾ haben eine genaue Vorschrift zur Ausführung dieser Trennung angegeben, die von *R. J. Meyer & O. Hauser*³⁾ als das beste Trennungsverfahren bezeichnet worden ist. *F. D. Metzger & C. E. Taylor*⁴⁾ ziehen jedoch die auf Reduktion der Niobsäure zu Nb(III)-sulfat beruhende Methode vor.

Über die gemeinsame Fällung von Niob- und Tantalsäure mit organischen Reagenzien liegen zahlreiche Arbeiten vor. So fallen *Th. R. Cunningham*⁵⁾, *H. Pied*⁶⁾, ferner *B. N. Melent'ev & A. S. Terekhovo*⁷⁾ die beiden Erdsäuren mit Kupferron, wobei Zirkon und Titan mitgefällt werden. Es bleibt somit die Aufgabe, in einem Gemisch der Oxyde von Nb_2O_5 und Ta_2O_5 das Mischungsverhältnis zu bestimmen.

Massanalytische Bestimmung der Niobsäure nach Reduktion zu Niob(III)-sulfat: Verdünnte Lösungen von Niobsäure in starker Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure lassen sich elektrolytisch oder mit amalgamiertem Zink weitgehend zu Niob(III)-Salz reduzieren. Bei der elektrometrischen Titration der sehr luftempfindlichen Lösung mit Permanganat unter Verwendung einer Platinsonde wird der Endpunkt durch einen schroffen Potentialsprung angezeigt. Die Potentialwerte stellen sich hierbei rasch ein. Das Normalpotential $E_H^0 Nb^{III}/Nb^V$ in 2,5-m. H_2SO_4 wurde bei unsern Versuchen im Bereich von -90 bis -110 mV gefunden. Die auffallend grosse Schwankung dieser Potentiale weist darauf hin, dass ihrer Einstellung aussergewöhnlich grosse Reaktionswiderstände entgegenstehen. *S. J. Kiehl & D. Hart*⁸⁾ fanden in 12- und 20-n. H_2SO_4 mit Benützung einer Quecksilberkathode Werte von $E_H^0 Nb^{III}/Nb^V = -122$ bis 176 mV, während *G. Grube & H. L. Grube*⁹⁾, ebenfalls mit Benützung der Quecksilberkathode, $E_H^0 = -342$ in schwefelsaurer Lösung und -344 mV in salzsaurer Lösung angeben.

1) Ann. Chim. Phys. **8**, 49 (1865).

2) Z. anorg. Ch. **72**, 355 (1911).

3) Analyse der seltenen Erden (1912).

4) Z. anorg. Ch. **62**, 383 (1909).

5) Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **10**, 233 (1938).

6) C. r. **179**, 897 (1924).

7) Chem. Abstr. **37**, 3019 (1943).

8) Am. Soc. **50**, 1608 (1928).

9) Z. El. Ch. **44**, 771 (1938).

Im Gegensatz zu unsern Titrationsen mit der Platinsonde erhalten sie bei der Titration von Nb^{III} -Chlorid mit Permanganat einen ganz allmählich verlaufenden Übergang in den Potentialsprung am Ende und bemerken dazu, dass sich der Endwert gelegentlich erst nach 24 Std. einstellte. Die Einstellungsdauer der Potentiale betrug bei unsern Titrationsen im ungünstigsten Falle etwa 2 Min. *G. Grube & H. L. Grube* sehen in ihren stark negativen Normalpotentialen die Erklärung für die schwierige quantitative Reduktion der Niobsäure zur Nb^{III} -Stufe und vermuten, dass sich an einer Platinelektrode infolge der Wasserstoffentwicklung keine zuverlässigen Redoxpotentiale einstellen können.

Es scheint uns nun nicht ausgeschlossen, dass die ganz abnorm langsame Einstellung der Potentiale mit der Quecksilberkathode durch einen spurenweisen Gehalt derselben an Niobamalgam gedeutet werden könnte. So würde dann auch die grosse Differenz der beobachteten Normalpotentiale eine Erklärung finden. Wir glauben, dass die Schwierigkeiten, welche die totale Reduktion der Niobsäure verursacht, vor allem mit der Bildung von Kolloidmolekeln zusammenhängt und daher die Hoffnung nicht aufgegeben werden muss, für die Analyse eine quantitative oder doch eine weitgehende und praktisch konstante Reduktion zu erzielen. Hierzu ist jedoch die Verwendung einer molekulardispersen Lösung der Niobsäure von entscheidender Wichtigkeit.

Nach den Angaben von *S. J. Kiehl & D. Hart*¹⁾, die sich mit unsern Erfahrungen vollständig decken, werden von 100 cm³ konz. Schwefelsäure bei 25° ca. 15 g Nb_2O_5 in Lösung gehalten. Es gelingt jedoch nicht, das Pentoxyd in der kalten konz. Schwefelsäure zu lösen, auch nicht nach vorgängiger Mischung des Pentoxyds mit Oxalsäure, ein Verfahren, das sich zur Auflösung von Titansäure in Schwefelsäure eignet. In 3-m. H_2SO_4 lassen sich höchstens Lösungen von 0,038-m. Nb_2O_5 mit beschränkter Haltbarkeit herstellen. Lösungen von Tantalsäure ähnlicher Haltbarkeit benötigen etwas grössere Konzentrationen an Schwefelsäure. Hydrogensulfataufschlüsse der Erdsäuren können leicht in heisser Schwefelsäure gelöst werden.

Durch Zusatz von Oxysäuren können Lösungen der Erdsäuren einigermaßen stabilisiert werden, während die hierzu auch vorgeschlagene Bernsteinsäure nach unsern Versuchen keine wesentliche Stabilisierung zu bewirken vermag.

Die geglühten Pentoxyde der Erdsäuren lassen sich leicht in Flussäure lösen.

Zur Herstellung einer Lösung von Nb^{V} in Schwefelsäure, welche sich für die reduktometrische Titration eignet, werden 0,6645 g Nb_2O_5 mit 10 cm³ Flussäure in der Wärme gelöst und nach dem Erkalten mit 15 cm³ konz. H_2SO_4 versetzt. Auf dem Sand-

¹⁾ Am. Soc. 50, 2337 (1928).

bad wird der grössere Teil der Schwefelsäure abgeraucht, um sicher zu sein, dass die Flusssäure vollständig vertrieben ist, da sie die Reduktion zur Nb^{III}-Stufe verhindert.

Unter Eiskühlung wird hierauf die Schwefelsäure vorsichtig auf 2–3-m. H₂SO₄ gebracht und zum Liter aufgefüllt, womit eine Stammlösung von 0,02-m. NbV-Sulfat erhalten wird. Nach V. Schwarz¹⁾ soll die Niobsäure hierin als Nb₂O₄(SO₄) vorliegen. In konzentrierter Schwefelsäure ist die Bildung einer Niobschwefelsäure etwa von der Formel: [(SO₄)₂NbO₂Nb(SO₄)₂]H₂ zu erwarten. Die erwähnte Stammlösung von Niobschwefelsäure bleibt im Eisschrank bei –4° während 3–4 Wochen vollständig klar.

0,6645 g Nb₂O₅ können durch Schmelzen mit 5 g Kaliumbisulfat aufgeschlossen werden. Nach dem Erkalten wird der Aufschluss in konz. Schwefelsäure aufgenommen und kann hierauf zu der oben erwähnten Stammlösung verdünnt werden.

In analoger Weise hergestellte Lösungen von Ta₂O₅ in Schwefelsäure blieben nur etwa 5–6 Tage völlig klar. Die schwefelsauren Lösungen der Erdsäuren sollen daher unmittelbar nach der Herstellung für die Reduktion verwendet werden.

Elektrolytische Reduktion: Nach den günstigen Resultaten, welche mit R. Nieriker²⁾ erhalten worden waren, wurde eine weitere Versuchsreihe mit einem Reduktor ausgeführt der mit vollkommen gleichförmiger Kathodenstromdichte arbeitet³⁾. Als Kathode diente hierbei ein amalgamierter Bleibelag von 10 cm Höhe auf einem 2 cm weiten Glasrohr, welches eine zentrale kapillare Ableitung besass, durch welche die reduzierte Lösung in die unter Luftabschluss stehende Messbürette abgesaugt werden konnte. Mit einer Platinsonde konnten die Potentiale der frisch reduzierten Lösung gemessen werden. Die Reduktionen wurden bei Zimmertemperatur mit 0,04–0,1 Amp./cm² ausgeführt, wobei die arbeitende Kathode Potentiale von –1070 bis –1112 mV zeigte. Trotz diesen hohen Reduktionspotentialen wurden mit der Anordnung weniger hohe Reduktionsgrade erzielt, als mit dem im folgenden beschriebenen Zinkreduktor. Bei länger ausgedehnter Elektrolysierzeit konnte in der Regel eine Zunahme der Reaktionswiderstände für die Reduktion beobachtet werden, welche offenbar durch Deckschichtenbildung auf der Kathode infolge von kataphoretisch abgeschiedener kolloidaler Niobsäure verursacht worden war. Die mit Nieriker erhaltenen hohen Reduktionsausbeuten konnten in diesen Versuchsreihen nur in einzelnen seltenen Fällen erreicht werden. Dazwischen aber schwankten die Reduktionsausbeuten oft zwischen 60 und 100%, ohne dass eine augenfällige Ursache hierfür zu erkennen war.

Es wurde daher zu Reduktionen mit einem Zink- und einem Cadmiumreduktor von grosser aktiver Oberfläche übergegangen, in der Absicht, einen zeitlich möglichst raschen Verlauf der Reduktion zu erzielen.

Versuche mit dem Cadmiumreduktor: In einer Versuchsreihe mit 0,02 m NbV in 1,25–1,75-m. H₂SO₄ und einem Cadmiumreduktor von 8 cm Höhe und 2 cm lichter Weite, der mit elektrolytisch erzeugten Cadmiumflittern beschickt war⁴⁾, wurde nur ein Reduktionsgrad von 17,2% erzielt, der indessen bei aufeinanderfolgenden Versuchen recht konstant war. Hierbei entstand zur Hauptsache die blaue Reduktionsstufe, welche der Formel NbO₂·Nb₂O₅ entspricht mit dem theoretischen Reduktionsgrad von 16,66%. Bei höherer Konzentration der Schwefelsäure wurden auch weitergehende Reduktionen bis zur braunen Lösung erreicht.

Versuche mit dem Zinkreduktor: Es wurde hierzu ein Zinkreduktor von 14 cm Länge und 2 cm Weite verwendet. Dieser war mit feinkörnigem reinem Zinkgries beschickt, welches zur Milderung des Angriffs durch die Säure schwach amalgamiert worden war. Aussen auf dem Reduktor war eine Heizwicklung angebracht, welche eine rasche Erhitzung des Inhaltes auf 80–90° ermöglichte. Das obere Ende des Reduktors, der vollständig unter Luftabschluss gehalten war, besass eine Erweiterung mit Hahntrichter zur Einförmigkeit der Lösung. Die reduzierte Lösung konnte direkt in das Titriergefäss abgelassen und vom Hahntrichter aus nachgespült werden. Fig. 2 zeigt die Versuchsanordnung.

¹⁾ Z. angew. Ch. **47**, 228 (1934).

²⁾ W. D. Treadwell & R. Nieriker, Helv. **25**, 474 (1942).

³⁾ Siehe die detaillierten Abbildungen des angewandten Reduktors bei H. Guyer, Diss. ETH., Zürich 1946.

⁴⁾ W. D. Treadwell, Helv. **4**, 551 (1921).

Zur Reinigung des Stickstoffstromes ist links in der Figur ein Kupferkontakt nach *F. R. Meyer & G. Ronge*¹⁾ im Schnitt dargestellt. Zur Absorption der Sauerstoffspuren im Bombenstickstoff wurde der Kontakt durch die angebrachte Heizwicklung auf 200° gehalten. In der Gasverbindung zum Titriergefäß ist ein Gasprüfer angedeutet, bestehend aus einer kleinen Waschflasche, welche in den Gasstrom eingeschaltet werden kann und mit Mangansulfat in Lauge oder mit Indigoküpe beschickt wurde. Der im Schliff drehbare Ansatz diente zur Einfüllung der Testlösung.

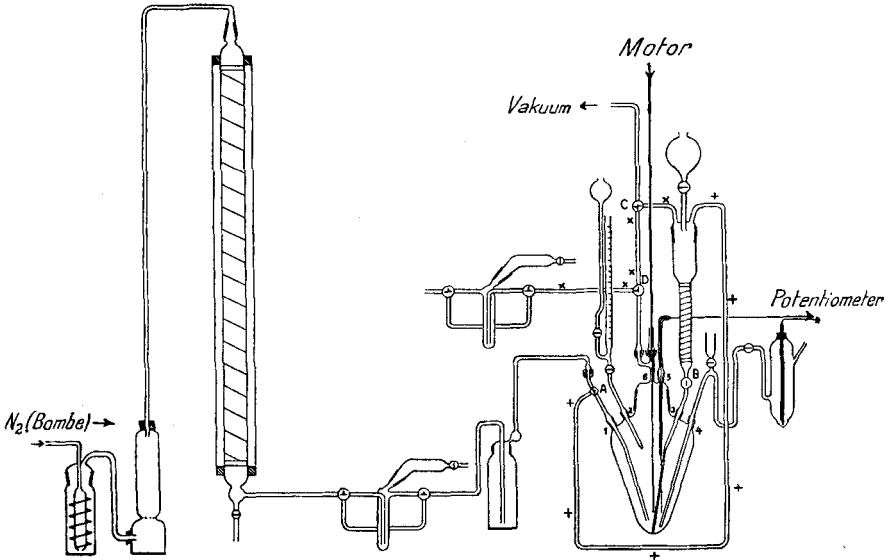


Fig. 2.

Mit einem Präparat von Niobsäure, welches noch einige Prozente Tantsäure enthält, wurden Stammlösungen der oben erwähnten Konzentration hergestellt und damit orientierende Reduktionsversuche bei steigender Temperatur des Reduktors ausgeführt. Von 20–70° wurde hierbei ein linearer Anstieg des Reduktionsgrades erzielt, wie aus Fig. 3 zu ersehen ist.

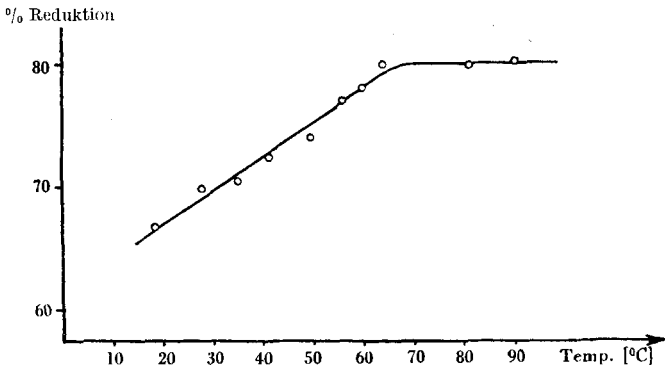


Fig. 3.

¹⁾ Z. angew. Ch. 52, 637 (1939).

Es wurde nun weiter eine Reihe von Reduktionsversuchen mit einem reinen Präparat von Niobpentoxyd der Firma *Johnson Mathey & Co.*, London, vorgenommen, wobei die Konzentration der Schwefelsäure in der Lösung auf 20% gehalten wurde. Bei diesem hohen Schwefeläuregehalt werden bei der ca. 15 Min. dauernden Reduktion im Reduktor merkliche Mengen von Schwefelwasserstoff gebildet, welche jedoch mit Hilfe des Stickstoffstromes vor der Titration aus der Lösung ausgespült werden konnten. In Tab. 1 sind einige Resultate mit dieser Versuchsanordnung zusammengestellt, wobei ein Reduktionsgrad von durchschnittlich 93,5% mit bemerkenswerter Konstanz erzielt wurde. Auch in 36-proz. Salzsäure wurde derselbe Reduktionsgrad erreicht.

Tabelle 1.

Nb gelöst in	Reduzierte Lsg. mit N ₂ ausgespült	Sollwert mg Nb ₂ O ₅	gefunden mg Nb ₂ O ₅	Reduktionsgrad
20-proz. H ₂ SO ₄ .	—	7,83	7,32	93,6%
20-proz. H ₂ SO ₄ .	+	7,83	7,32	93,6%
20-proz. H ₂ SO ₄ .	+	9,40	8,8	93,3%
36-proz. HCl. . .	—	76,8	71,7	93,4%

Fig. 4 zeigt den Potentialverlauf bei der Titration einer reduzierten Lösung mit der charakteristischen Änderung der Farbe im Verlauf der Oxydation. Diese Farbänderungen erfolgen mit recht scharfen Übergängen von Braun über Grün zu Blau, worauf die Lösung beim Beginn des Potentialsprunges farblos wird. Diese schroffen Farbänderungen erscheinen nun ohne die geringste Andeutung von Potentialsprüngen, wie aus Fig. 4 zu ersehen ist. Das Potential der Lösung zeigt vielmehr eine langsame und vollkommen stetige Zunahme nach der positiveren Seite, entsprechend einer gleichförmigen Abnahme des von Anfang an vorhandenen reduzierenden Bestandteils, ohne Änderung seines Charakters.

Da nun bei den Übergangsmetallen die charakteristischen Färbungen der einfachen Ionen wohl allgemein durch eine Änderung in der Besetzung der 3d-Gruppe zustande kommen, welche sich dann aber im Redoxpotential durch charakteristische Potentialsprünge bemerkbar machen, muss offenbar bei der Lösung des Niobs in Schwefelsäure die Erklärung der Färbung in grundsätzlich anderer Weise gesucht werden. Die Färbungen scheinen hier dadurch zustande zu kommen, dass stets dieselbe Reduktionsstufe, nämlich Nb^{III}, in verschiedener Weise mit dem vorhandenen Nb^V resonanzfähige Systeme bildet. Den beobachteten Farbstufen könnten z. B. die folgenden Nb^{III}, Nb^V-Komplexe zugeordnet werden.

16,66% Nb ^{III}	Nb ₃ O ₇ : [NbO ₂ , Nb ₂ O ₅]	blau
50,0 % „	NbO ₂ : [Nb ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅]	blaugrün
66,66% „	Nb ₆ O ₁₁ : [2 Nb ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅]	grünbraun
100,0 % „	Nb ₂ O ₅ : braun	

Die Resonanz zwischen den benachbarten Niobatomen mit den Wertigkeiten III und V dürfte keine sehr grosse Potentialschwelle zu

überwinden haben, so dass Färbungen mit hoher Intensität entstehen können.

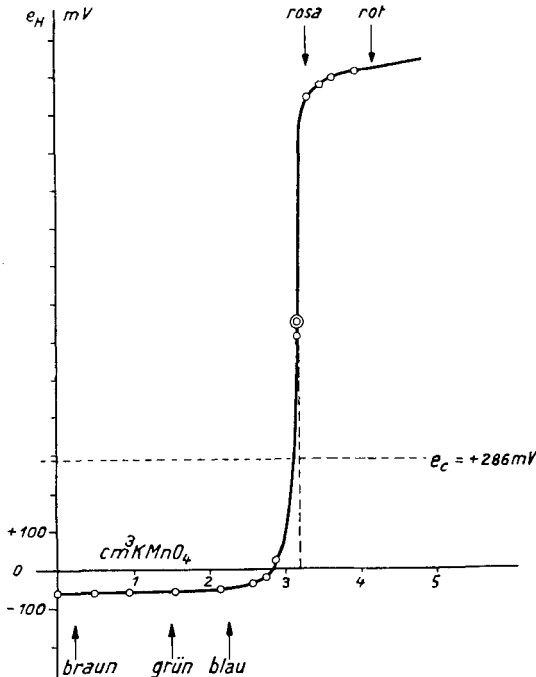


Fig. 4.

Potentiometrische Titration von Nb^{III} -Sulfat mit Kaliumpermanganat 0,01-n.

Die den obigen Formeln entsprechenden Komplexe dürften zum Teil in kolloidalem Zustande vorliegen, so dass ihre weitere Reduktion weniger vom Potential der Kathode, als von den Möglichkeiten eines Kontaktes der Nb^{V} -Stufe mit der Kathode abhängen wird. Bei Steigerung der Schwefelsäurekonzentration wird die Farbe der reduzierten Lösung mehr gleichförmig amethystfarbig.

Die Reproduzierbarkeit der Reduktion gemäss Tab. 1 reichte nun aus, um brauchbare Niobbestimmungen in den untersuchten Mineralien ausführen zu können.

Spektrographische Bestimmung vom Verhältnis Nb/Ta im Gemisch der reinen Oxyde. Kürzlich hat *P. Hermann*¹⁾ über die Spektralanalyse von Gemischen aus Niob- und Tantaloxyd berichtet. Die feingepulverten Pentoxyde wurden in einem kleinen Graphittiegel im Gleichstrombogen (220 V/10 Amp.) angeregt und mit Hilfe der Intensität der Schwärzungslinien Nb 2927/Ta 2933 und Nb 2716/Ta 2714 die Zusammensetzung des Oxydgemisches er-

¹⁾ Spectrochim. Acta III, 389 (1948).

mittelt. Es genügten weniger als 20 mg des Materials für eine Bestimmung, wobei die Gehalte des Oxydgemisches auf $\pm 1\%$ bestimmt werden konnten.

Wir konnten vorerst nur einige Versuche mit Anregung im Hochspannungsbogen ausführen, wobei im übrigen die Arbeitsweise von *Hermann* befolgt wurde.

Zur Eichung wurden Gemische der Pentoxyde von bekannter Zusammensetzung je 60 Sek. gefunkt. Die Spektren wurden mit dem *Zeiss*'sehen Quarzspektrographen Qu 24 aufgenommen, unter Verwendung einer Spaltbreite von 0,03 mm. Als Mittel von 8 aufeinanderfolgenden Aufnahmen wurden die folgenden Schwärzungswerte erhalten:

Tabelle 2.

% Nb	1	10	30	50	70	90	99
% Nb ₂ O ₅	1,17	11,52	33,43	53,95	73,22	91,34	99,15
Schwärzungsunterschiede:							
Linienpaar 2716/14	-0,105	+0,104	+0,325	+0,408	+0,481	+0,567	+0,600
Linienpaar 2927/33	-0,054	+0,312	+0,599	+0,687	+0,754	+0,845	+0,879

Hierauf wurden die Schwärzungswerte mit dem Oxydgemisch von Nb₂O₅ + Ta₂O₅, das wir aus unserm Euxenit isoliert hatten, bestimmt. Als Mittel aus 4 aufeinanderfolgenden Aufnahmen ergab sich:

$$\log \frac{\text{Nb } 2927}{\text{Ta } 2933} = 0,790 \text{ und } \log \frac{\text{Nb } 2716}{\text{Ta } 2714} = 0,515$$

Von 30—99% Nb ergibt sich hierbei ein linearer Anstieg des Quotienten der Extinktion mit dem Gehalt des Niobs in dem Oxydgemisch. Obige Schwärzungswerte ergeben auf der graphischen Darstellung der Eichkurven Niobgehalte von 77,7 und 78,1% Nb. Aus dem Mittel berechnet sich ein Gehalt von 80,0% Nb₂O₅.

Zur Kontrolle wurde das Oxydgemisch mit Hydrogensulfat aufgeschlossen und reduktometrisch darin der Niobgehalt bestimmt. Hierbei wurde ein Gehalt von 78,2% Nb₂O₅ gefunden, ein Wert, der innerhalb der bestehenden Fehlergrenzen liegt. Eine weitere Prüfung der wichtigen spektrographischen Bestimmungsmethode von Nb₂O₅, Ta₂O₅-Gemischen nach *P. Hermann* ist in Vorbereitung.

Abschließend sei noch das Ergebnis unserer Euxenit- und Columbitanalyse angeführt:

Euxenit geglüht (Feuchtigkeit 1,53%, Hydratwasser 6,14%)							
Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SiO ₂	Rückstand s. Erden	ThO ₂	U ₃ O ₈	Fe ₂ O ₃
				Oxyde			
31,65	5,04	20,60	1,10	1,21	21,65	3,70	12,60
Columbit geglüht (Glühverlust 9,16%)							
54,38	5,75	4,80	0,74	3,06	8,16	1,57	9,91
							11,61

Im Rückstand wurden Calcium und Mangan nachgewiesen. Die Mineralien Euxenit und Columbit unserer Sammlung unterscheiden sich also im wesentlichen durch ihren Gehalt an Titan, Eisen und seltenen Erden.

Zusammenfassung.

Es wird eine Chlorierung von Oxydgemischen aus Niob, Tantal, Uran, Titan, Eisen, seltenen Erden und Thorium mit Tetrachlorkohlenstoff in Chlorwasserstoff als Transportgas bei 500° beschrieben. Hierbei wurde eine teilweise Fraktionierung der leichter flüchtigen Chloride und eine vollkommene Abtrennung des Titans als TiCl₄ erreicht.

Es wurde die Reduzierbarkeit schwefelsaurer Lösungen von Niob-säure mit dem Zinkreduktor erneut untersucht und eine genügend reproduzierbare Arbeitsweise beschrieben, welche eine durchschnittlich 93,5-proz. Reduktion ergab.

Die bei der Oxydation auftretenden Farbänderungen von Nb^{III}-Schwefelsäure wurden im Zusammenhang mit dem begleitenden Potentialverlauf bei der elektrometrischen Titration diskutiert und zu deuten versucht.

Über einen orientierenden Versuch zur spektralanalytischen Gehaltsbestimmung eines Nb₂O₅, Ta₂O₅-Gemisches in Anlehnung an die Methode von *P. Hermann* wird berichtet, wobei die Anregung im Hochspannungsbogen erfolgte.

Laboratorium für anorganische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

282. Zur Kenntnis von Natrium- und Kaliumhexacyanomanganat (I)

von *W. D. Treadwell* und *Werner E. Raths*.

(27. IX. 52.)

Die Cyankomplexe des Mangans bieten ein besonderes Interesse bezüglich der Lage ihrer Redoxpotentiale und der Stabilisierung der einwertigen Stufe des Mangans durch die Komplexbildung. Zur Deutung der Konstitution der Komplexe interessiert ihr magnetisches Verhalten. Infolge der leichten Oxydierbarkeit derselben bereitet jedoch die Reindarstellung in fester Form besondere Schwierigkeiten. Hierbei können Farbänderungen auftreten, welche der Erklärung bedürfen. Es soll daher im folgenden über die Reindarstellung von Cyanomanganat(I), über den Potentialverlauf bei seiner Oxydation, ferner über die Kristallstruktur und das magnetische Verhalten des Kaliumsalzes berichtet werden.

W. Manchot & *H. Gall*¹⁾ haben erstmalig die Reduktion von Cyanomanganat(II) zu Cyanomanganat(I) beschrieben. Die Reduktion gelang mit Aluminiumgries und mit *Devarda*'scher Legierung in natronalkalischer Lösung. Aus der jodometrischen Titration und aus der Wasserstoffentwicklung beim Erwärmen der Lösung konnten die Autoren eine etwa 80-proz. Reduktion von Mn^{II} zu Mn^I in der cyanalkalischen Lösung feststellen. *G. Grube* & *W. Brause*²⁾ bedienen sich der elektrolytischen Reduktion in 1,5-m. KCN unter Verwendung

¹⁾ B. 60, 191 (1927).

²⁾ B. 60, 2273 (1927).