

deren Stabilitätskonstanten aus den Messungen der genannten Autoren berechnen. Die Ergebnisse einer solchen Berechnung sind in Tab. 2 zusammengestellt, wobei die Zahlen der 2. Kolonne aus der Konkurrenzreaktion mit  $\text{Ni}^{2+}$  und diejenigen der 3. Kolonne aus der Konkurrenzreaktion mit  $\text{Cu}^{2+}$  stammen. Man notiere die beachtliche Übereinstimmung der erhaltenen Zahlen mit denen der ersten Kolonne der Tab. 1, die seinerzeit von SCHWARZENBACH & GUT<sup>1)</sup> veröffentlicht wurden.

Tabelle 2. *Logarithmen der Bildungskonstanten der 1:1-NTE-Komplexe, erhalten durch Neuberechnung der Messdaten von NODDACK & OERTEL*

SE <sup>III</sup>	+ Ni <sup>2+</sup>	+ Cu <sup>2+</sup>	SE <sup>III</sup>	+ Ni <sup>2+</sup>	+ Cu <sup>2+</sup>	SE <sup>III</sup>	+ Ni <sup>2+</sup>	+ Cu <sup>2+</sup>
La	10,64	10,65	Y	11,33	11,27	Ho	11,79	11,70
Ce	10,91	10,86	Eu	11,36	11,29	Er	11,94	11,83
Pr	11,04	10,99	Gd	11,38	11,34	Tm	12,13	11,98
Nd	11,22	11,12	Tb	11,54	11,47	Yb	12,29	12,10
Sm	11,29	11,21	Dy	11,65	11,59	Lu	12,44	12,19

#### SUMMARY

The anion of nitrilotriacetic acid is capable of forming 1:2-complexes as well as 1:1-complexes with the cations of the rare earth metals. The 1:1-complexes have stability constants of the order of magnitude of  $10^{11}$  which increase slightly but steadily from  $\text{La}^{3+}$  to  $\text{Lu}^{3+}$ . The constants  $K_2$  of the 1:2-complexes on the other hand increase from  $10^{7.37}$  for  $\text{La}^{3+}$  to  $10^{9.35}$  for  $\text{Gd}^{3+}$ ; this strong increase for the first half of the series of the rare earth metals is followed by a slight decrease for the second half of the series.

Laboratorium für anorganische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## 108. Zur Polarographie von Niob und Tantal

von R. Gut

(7. III. 60)

Den Arbeiten von SCHÄFER & DOHMANN<sup>1)</sup> kann man entnehmen, dass fünfwertiges Niob viel leichter reduzierbar ist als fünfwertiges Tantal. Bei diesen präparativen Reduktionen wurde kein Lösungsmittel verwendet. Es gibt einige Angaben über die Elektroreduktion von fünfwertigem Niob und Tantal in wässrigen Systemen. In stark sauren Lösungen kann Niob(V) bis zur dreiwertigen Stufe reduziert werden<sup>2)3)4)</sup>. Ebenso konnte Tantal(V) in stark salzsaurer Lösung polarographiert werden<sup>3)</sup>. Polarographische Reduktionen bis zur dreiwertigen Stufe sind auch in Lösungen beobachtet worden, die grosse Mengen an Komplexbildnern wie Oxalat,

<sup>1)</sup> H. SCHÄFER & K. D. DOHMANN, Z. anorg. allg. Chem. 300, 1 (1959).

<sup>2)</sup> D. COZZI & S. VIVARELLI, Z. Elektrochem. 57, 406 (1953).

<sup>3)</sup> P. J. ELVING & E. C. OLSON, Anal. Chem. 28, 338 (1956).

Citrat, Fluorid usw. enthielten<sup>4</sup>). Bei Gegenwart von Äthylenglykol soll Niob(V) sogar zur zweiwertigen Stufe reduziert werden<sup>5</sup>). Leider ist nicht bekannt, in welche Form Niob und Tantal in diesen Lösungen vorliegen. Die in diesen wässrigen Systemen erhaltenen polarographischen Stufen sind meist stark irreversibel und die in den verschiedenen Arbeiten angegebenen Halbwellenpotentiale sind infolge der Unterschiede der Lösungszusammensetzung und der Messanordnung nicht miteinander vergleichbar. Obschon aus diesen Arbeiten eindeutig hervorgeht, dass  $\text{Nb}^{\text{V}}$  wesentlich leichter reduziert wird als  $\text{Ta}^{\text{V}}$ , scheint es kein wässriges Lösungssystem zu geben, in welchem man von einem Gemisch der beiden Metalle zwei getrennte polarographische Wellen erhält. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass die Metalle in solchen Lösungen stets in Form von polynuclearen Komplexen vorkommen, welche in der Regel sowohl Nb- als auch Ta-Atome enthalten. Deshalb gibt es in wässriger Lösung keine Möglichkeit, Nb und Ta gleichzeitig polarographisch sauber zu bestimmen oder durch selektive Reduktion zu trennen. Wir haben deshalb als Trägermedien für die Polarographie von  $\text{NbCl}_5$  und  $\text{TaCl}_5$  einige organische Lösungsmittel und einige wasserfreie Salzschnmelzen untersucht.

**Polarogramme in organischen Lösungsmitteln.** – Die Auswahl an organischen Lösungsmitteln ist für diesen Zweck recht beschränkt. Diese sollten mit den Pentachloriden, welche starke LEWIS-Säuren sind, nicht reagieren. Sie müssen ein genügendes Lösungsvermögen für einen Trägerelektrolyten besitzen, dürfen an der Arbeitselektrode nicht reduziert werden und mit deren Metall keine stabilen Komplexe geben. In der Literatur ist lediglich eine Angabe über die Polarographie der

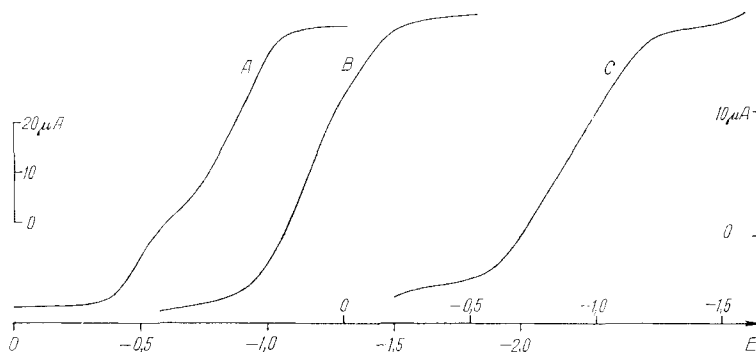


Fig. 1. Polarogramme in organischen Lösungsmitteln

Kurve A, Acetonitril, 0,1N  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$   $[\text{NbCl}_5] = 6,63 \cdot 10^{-3}$  M

Kurve B, Acetonitril, 0,1N  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$   $[\text{TaCl}_5] = 6,59 \cdot 10^{-3}$  M

Kurve C, N,N-Dimethylformamid, KCl ges.  $[\text{NbCl}_4] = 6,52 \cdot 10^{-3}$  M

Pentachloride von Nb und Ta in Äthylendiamin<sup>7</sup>), wo sie vermutlich als Amide vorliegen, zu finden. Niobpentachlorid ergibt dabei eine polarographische Stufe mit zahlreichen nicht unterdrückbaren Maxima. Beim Tantalpentachlorid wurde nur der

<sup>4</sup>) R. E. ELSON, J. Amer. chem. Soc. 75, 4193 (1953); D. J. FERRETT & G. W. C. MILNER, J. chem. Soc. 1956, 1186.

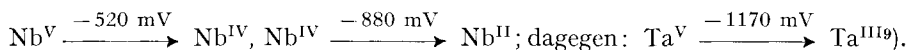
<sup>5</sup>) D. COZZI & S. VIVARELLI, Z. Elektrochem. 58, 177, 359 (1954).

<sup>6</sup>) A. A. VLÈEK, Chem. Listy 49, 260 (1955).

<sup>7</sup>) V. GUTMANN & G. SCHÖBER, Mh. Chem. 88, 206 (1957).

Leitsalzanstieg beobachtet. Nach eigenen Beobachtungen reagieren die Pentachloride heftig mit Äthylendiamin, unter Bildung uneinheitlicher Produkte.

Einige Vorversuche zeigten, dass sich für die Aufnahme von Polarogrammen der Pentachloride das Lösungsmittel Acetonitril<sup>8)</sup> recht gut eignet. Es wurde auf die konventionelle Art polarographiert. Als Trägersalz diente Tetramethylammoniumperchlorat, als Anode ein Quecksilbersee. Die erhaltenen polarographischen Wellen sind aber nicht so steil wie sie es bei Reversibilität des Reduktionsvorgangs sein sollten. Niobpentachlorid zeigt im Gegensatz zu Tantalpentachlorid nicht nur eine, sondern zwei allerdings nur undeutlich getrennte Stufen, von denen die erste ca.  $\frac{1}{3}$  der totalen Wellenhöhe ausmacht (Fig. 1). Vergleicht man die spezifischen Wellenhöhen dieser Reduktionen etwa mit denen von Nickelperchlorat oder Zinknitrat im selben Lösungsmittel<sup>8)</sup>, so kommt man zum Schluss, dass es sich um einen Valenzwechsel von insgesamt drei Elektronen handelt, d. h. es wird die zweiwertige Niob- resp. Tantal-Stufe erreicht. Die Vorwelle bei Niobpentachlorid entspricht dann der Reduktion zum vierwertigen Zustand:



Wellen, die den Reduktionen bis zum elementaren Metall zuzuordnen sind, konnten nicht gefunden werden.

Einige Versuche wurden auch in Acetylaceton ausgeführt. Dabei wird aber das Lösungsmittel selbst an der Tropfelektrode sehr leicht reduziert, so dass der zur Verfügung stehende Potentialbereich für die polarographischen Messungen zu klein wird.

Das in den meisten organischen Lösungsmitteln unlösliche vierwertige Niobchlorid, eingesetzt als  $\text{NbCl}_4$ , konnte in N,N-Dimethylformamid<sup>10)</sup> polarographiert werden, in welchem es sich mit tiefblauer Farbe löst. Hier diente als Leitsalz Kaliumchlorid, als Anode wiederum ein Quecksilbersee. Gefunden wurde eine irreversible, sehr flache Welle, deren Halbwellenpotential bei  $-890 \text{ mV}$  liegt (Fig. 1). Als Vergleichswelle für die spezifische Wellenhöhe wurde ein Polarogramm von Blei(II)-chlorid im selben Lösungsmittel benutzt ( $E^{1/2} = -200 \text{ mV}$ ). Der Wellenhöhe des  $\text{NbCl}_4$ -Polarogrammes entspricht nach diesem Vergleich eine Reduktion um zwei Elektronen. Leider gibt es kein organisches Lösungsmittel, in welchem sowohl  $\text{NbCl}_5$  wie  $\text{NbCl}_3$  unzersetzt löslich wären. Erst in einem solchen würden die Polarogramme dieser Substanzen miteinander direkt vergleichbar.

**Polarogramme in Salzschnmelzen.** – In den letzten Jahren hat man begonnen, Salzschnmelzen als Lösungsmittel für polarographische Zwecke zu verwenden, vor allem tief schmelzende Salze, wie Alkalihydroxyde, Borax, Alkalinitrate und - weil man dabei besonders tiefe Schmelzpunkte erreichen kann – binäre und ternäre eutektische Mischungen von Halogeniden, wie LiCl-KCl und Alkalihalid-Aluminiumhalid-Schnmelzen. Das polarographische Verhalten von Niob und Tantal in solchen Schnmelzen ist aber bisher nicht untersucht worden. Man kennt lediglich aus den Versuchen von VERDIECK & YNTEMA<sup>11)</sup> das Zersetzungspotential von  $\text{K}_2\text{TaF}_7$  in einer NaCl-

<sup>8)</sup> I. M. KOLTHOFF & J. F. COETZEE, J. Amer. chem. Soc. 79, 870, 1852 (1957).

<sup>9)</sup> Die Reduktion von Tantal verläuft in einem Schritt.

<sup>10)</sup> J. K. GORMAN, Diss. Abstr. 79, 1930 (1959).

<sup>11)</sup> R. G. VERDIECK & L. F. YNTEMA, J. physic. Chemistry 48, 268 (1944).

KCl-AlCl<sub>3</sub>-Schmelze, und PLOTNIKOV & GRATSIANSKIĬ<sup>12)</sup> beschrieben die elektrolitische Abscheidung von Tantalmetall auf Kupfer oder Eisen aus einer AlCl<sub>3</sub>-NaCl-TaCl<sub>5</sub>-Schmelze.

Für die Polarographie von NbCl<sub>5</sub> und TaCl<sub>5</sub> kommen nur geschmolzene Chloride in Betracht, weil mit andern Salzen Reaktion mit dem Lösungsmittel eintritt. Gibt man z. B. zu einer Nitratschmelze NbCl<sub>5</sub> hinzu, so tritt unter Bildung nitroser Gase Zersetzung ein. Unter den Chloriden bilden diejenigen der Alkalien mit NbCl<sub>5</sub> und TaCl<sub>5</sub> die von HUBER *et al.*<sup>13)</sup> beschriebenen Addukte. Leider besitzen diese immer noch beträchtliche Partialdrucke an Pentachlorid, und weil die Schmelztemperaturen recht hoch sind, fallen Schmelzen reiner Alkali- oder Erdalkali-Chloride und auch deren Eutektika für die Polarographie kaum in Betracht. Sehr tief schmelzen jedoch Gemische mit Aluminiumchlorid, insbesondere ternäre: AlCl<sub>3</sub> + NaCl + KCl.

Wir haben davon zwei Typen verwendet, solche mit weniger als einem Mol Alkalichlorid pro AlCl<sub>3</sub>: AlCl<sub>3</sub>-(M, M')AlCl<sub>4</sub> (Schmelztyp I), und solche mit mehr als 1 Mol Alkalichlorid, also: (MM')Cl-(MM')AlCl<sub>4</sub> (Schmelztyp II), worin (M, M') andeutet, dass diese Gemische sowohl Natrium als auch Kalium enthalten. Der Schmelztyp I mit einem Überschuss an Aluminiumchlorid gegenüber dem Alkalichlorid entspricht etwa dem Eutektikum (60 Mol-% AlCl<sub>3</sub>, 26 Mol-% NaCl, 14 Mol-% KCl) und weist einen Smp. von nur 93° auf<sup>14)</sup>. Beim Schmelztyp II (MM'AlCl<sub>4</sub>, gesättigt mit MM'Cl) mit einem Überschuss des Alkalichlorides gegenüber der Zusammensetzung MM'AlCl<sub>4</sub>, muss man zu wesentlich höheren Temperaturen übergehen, da das äquimolekulare Gemisch MM'Cl:AlCl<sub>3</sub> = 1:1 erst bei 156° schmilzt. In dieser Schmelze wurde bei 200° gearbeitet, wobei sowohl NaCl als auch KCl als schwerlöslicher Bodenkörper anwesend war.

In den Schmelzen beider Typen sind die Pentachloride von Nb und Ta monomolekular löslich und weisen, entsprechend der niedrigen Temperatur, nur einen unbedeutenden Dampfdruck auf, so dass Verdampfungsverluste nicht wesentlich sind. Praktisch wurde beim Schmelztyp I bei 120° und bei Verwendung des Schmelztypes II bei 200° polarographiert. Ein Nachteil dieser Schmelzen ist der Umstand, dass die Tetra- und Trichloride von Nb und Ta darin praktisch unlöslich sind.

Die beiden Schmelztypen unterscheiden sich drastisch voneinander in der Aktivität der darin enthaltenen Chlorid-Ionen. Im Schmelztyp I ist das Chlor des Alkalichlorides in Form des Komplexes AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> gebunden, und mit dem überschüssigen AlCl<sub>3</sub> bildet sich ein Chloridpuffer. Die Chlorid-Ionenaktivität einer solchen Schmelze ist sehr klein, aber wegen der Pufferwirkung gut definiert. Der Schmelztyp II kann als ein Gemisch des Chlorokomplexes und Alkalichlorids aufgefasst werden. Da sich bei den gewählten relativ tiefen Temperaturen nur wenig überschüssiges Alkalichlorid auflöst (siehe Phasendiagramm von CHRÉTIEN & LOUS<sup>15)</sup>), ist die Chlorid-Ionenkonzentration auch im Schmelztyp II molmässig relativ klein, die Aktivität ist aber sicherlich um mehrere Zehnerpotenzen grösser als im Schmelztyp I. Wegen

<sup>12)</sup> V. A. PLOTNIKOV & N. N. GRATSIANSKIĬ, Mem. Inst. Chem. Ukrain. Acad. Sci. 2, 245 (1935); vgl. Chem. Abstr. 37, 4599 (1937).

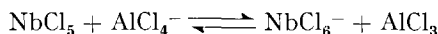
<sup>13)</sup> K. HUBER & E. JOST, Helv. 41, 2411 (1958).

<sup>14)</sup> R. MIDORIKAWA, J. electrochem. Soc. Japan 23, 127 (1955).

<sup>15)</sup> A. CHRÉTIEN & E. LOUS, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 277, 451 (1943).

des nur kleinen Alkalichlorid-Überschusses ist sie schlechter gepuffert als im Schmelztyp I.

Beim Einbringen der Pentachloride in den Schmelztyp II bilden sich die Chlorokomplexe  $\text{NbCl}_6^-$  bzw.  $\text{TaCl}_6^-$  und die dafür benötigte Chloridmenge wird aus dem vorhandenen Bodenkörper an Alkalichlorid ersetzt. Beim Schmelztyp I könnten sich Hexachloro-niobat und -tantalat nur durch Zerlegung des Aluminiumkomplexes bilden:



Die Lage dieses Gleichgewichtes ist unbekannt. Wahrscheinlich verläuft aber die Reaktion nicht nach rechts, was man daran erkennt, dass sich Nb und Ta in den beiden Schmelztypen in einem andern Zustand befinden müssen, da die Halbwellenpotentiale bei Gegenwart eines Alkalichlorid-Überschusses wesentlich negativer liegen.

Schmelzen mit Aluminiumchlorid (sowohl Typ I als auch Typ II) wirken auf die Oxyhalogenide von Nb und Ta chlorierend. Das kann man, wenn man das farblose  $\text{NbOCl}_3$  auflöst, an der dabei sofort entstehenden gelben Farbe beobachten, die für  $\text{NbCl}_5$  typisch ist. Es spielt sich dabei also folgender Vorgang ab:



Das sich bildende  $\text{AlOCl}$  ist in den Schmelzen verhältnismässig schwerlöslich. Diese chlorierende Wirkung ist von grossem Vorteil.  $\text{NbCl}_5$  und  $\text{TaCl}_5$  sind nämlich äusserst wasserempfindlich. Man muss die Substanzen sorgfältig vor dem Kontakt mit der Zimmerluft schützen, und die Hydrolyse tritt auch mit der an den Gefässwänden adsorbierten Feuchtigkeit ein, selbst wenn man die Gefässe bei  $150^\circ$  trocknet. Wenn man die Pentachloride umsublimiert, auch wenn dieses in einer geschlossenen Glasapparatur geschieht, beobachtet man immer wieder einen Rückstand von Oxychlorid, der durch Hydrolyse von adsorbiertem Wasser herrührt. Arbeitet man aber in  $\text{AlCl}_3$  als Lösungsmittel, so können  $\text{NbCl}_5$  und  $\text{TaCl}_5$  nicht hydrolysieren. Mit den eingeschleppten Feuchtigkeitsspuren entsteht lediglich  $\text{AlOCl}$ , was ohne Belang ist.

Der benutzbare Potentialbereich in den Alkali-Aluminium-chlorid-Schmelzen ist etwas kleiner als in wässriger Lösung und beträgt etwa 2 Volt. Die Begrenzung ist durch das Abscheidungspotential des Aluminiums gegeben. Besonders unedle Metallionen werden erst bei noch negativeren Potentialen reduziert, so dass die Begrenzung des Potentialbereichs oft störend ist. Die Verwendung reiner Alkalichlorid-Schmelzen würde den benutzbaren Bereich auf ca. 3 Volt erweitern.

**Die Elektroden.** – Die Quecksilbertropfelektrode lässt sich in diesen Schmelzen nicht verwenden, da Hg sich zu unedel verhält. Nach VERDIECK & YNTEMA<sup>15)</sup> soll der Übergang von  $\text{Hg}$  in  $\text{Hg}^+$  in einer  $\text{AlCl}_3\text{-MM}'\text{AlCl}_4$ -Schmelze schon bei  $-1,16$  Volt vor sich gehen und nach DELIMARSKIĀ *et al.*<sup>16)</sup> liegt das Redoxpotential  $\text{Hg}^+/\text{Hg}^0$  in flüssigem  $\text{NaAlCl}_4$  bei  $-0,35$  Volt. In der Tat zeigte ein Versuch, dass Niobpentachlorid mit metallischem Quecksilber unter Ausscheidung von braunen unlöslichen Produkten reagiert. Noch unedler sind Gallium, Zinn oder Blei, an die man denken könnte, um sie als Elektrodenmetall zu verwenden.

<sup>16)</sup> Y. K. DELIMARSKIĀ, E. M. SKOBETS & L. S. BERENBLYUM, Zhur. Fiz. Khim. 22, 1108 (1948); vgl. Chem. Abstr. 43, 8915 (1949).

Als polarisierbare Elektroden kommen also nur die typischen Edelmetalle in Frage, und feste Elektroden aus Pt, Au, W oder Mo sind in der Tat in Salzschnmelzen schon verwendet worden. Unsere Polarogramme sind, um gute Strömungsverhältnisse für den Elektrolyten zu schaffen, alle mit einer Platinkugel von 0,8 mm Durchmesser ausgeführt worden, die direkt auf dem Ende des Glasröhrchens sass, durch welches die Stromzuführung ging. Die Herstellung ist im experimentellen Teil beschrieben.

Wohl die einfachste in Salzschnmelzen zur Anwendung gelangende Referenzelektrode besteht aus einem eingetauchten Stück blanken Platins, dessen Oberfläche gegenüber der Arbeitselektrode gross ist. Der sich daran abspielende Prozess ist zwar schlecht definiert; es zeigte sich aber, dass ihr Potential schön konstant blieb. Natürlich ist eine solche Referenzelektrode sehr bequem zu handhaben.

**Polarographie an festen Elektroden.** – Es gibt drei Arten, mit festen Elektroden Polarogramme aufzunehmen, indem man an stationären Elektroden messen kann, oder die Elektrode vibrieren oder rotieren kann.

Wird bei der normalen Polarographie (im Gegensatz zur Chronopotentiometrie und zur oszillographischen Methode) ein Potential an die Elektrode gelegt, so baut sich eine Diffusionsschicht auf, die nach genügend langer Zeit stationär wird. Anfänglich fliesst ein grosser Strom, der dann langsam auf einen Endwert absinkt. Man kann nun entweder den beim Anlegen der Spannung unmittelbar fliessenden Strom, extrapoliert auf die Zeit 0, messen, oder, was gewöhnlich gemacht wird, den Endwert. Das aus solchen Werten konstruierte  $E-i$ -Diagramm kann eventuell durch Konvektion um die Elektrode etwas verzerrt sein.

Bei der chronopotentiometrischen Methode lässt man durch eine stationäre Elektrode einen bestimmten konstanten Strom durchgehen und misst den dabei auftretenden zeitlichen Verlauf der Spannung und damit den zeitlichen Verlauf des Aufbaues der Diffusionsschicht. Findet an der Elektrode keine Abscheidung statt, so erhöht sich deren Potential momentan. Beim Abscheiden eines Teilchens wird hingegen die Spannungszunahme langsamer, um nach der Verarmung der Lösung an abscheidbaren Teilchen in Elektrodennähe wieder schneller anzusteigen. Diese Methode eignet sich sehr gut zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der sich abscheidenden Teilchen.

Die oszillographischen Methoden gestatten die Aufnahme von  $E-i$ -Kurven bei einem nur einmaligen schnellen Durchgang der Spannung. Wegen ihrer schnellen Messart ermöglichen sie auch Aussagen über die Kinetik der Reduktionen. Sie haben den Vorteil des Durchganges einer nur minimalen Strommenge, so dass sich auf der festen Elektrode praktisch kein Depot der Reaktionsprodukte bilden kann.

Intermittierend wie eine Tropfelektrode funktioniert die feste Tauchelektrode von LYALIKOV & KARMAZIN<sup>17</sup>). Es ist eine Mikroelektrode aus Platin, die in einem offenen Glasrohr sitzt, durch welches ein Schutzgas geleitet wird. Jede austretende Blase trennt dabei die Elektrode für einen Augenblick von der Schmelze, und nach dem Abreissen der Blase vom Rohr kommt sie wieder in Kontakt. Dadurch wird eine periodische Erneuerung der Diffusionsschicht erreicht. Im Unterschied zur Quecksilbertropfelektrode wird aber die Elektrodenoberfläche nicht erneuert.

Bei der Verwendung von rasch vibrierenden und rotierenden festen Elektroden treten weniger Maxima auf; letztere werden durch unkontrollierte Konvektion der Lösung in der Nähe der Elektrode (Konzentrations- und Temperaturdifferenzen zwischen der an der Elektrode haftenden Flüssigkeit und der Aussenlösung) verursacht. Durch die rasche Bewegung der Elektrode wird die Dicke der Diffusionsschicht enorm verkleinert, was eine bis zu 20fache Erhöhung des fliessenden Stromes zur Folge hat. Bei immer intensiver werdender Elektrodenbewegung gelangen die reduzierbaren

<sup>17</sup>) Y. S. LYALIKOV & V. I. KARMAZIN, *Zavodskaya Lab.* 14, 138 (1948); vgl. *Chem. Abstr.* 43, 8946 (1949).

Teilchen nur noch durch diese an die Elektrodenoberfläche, und die Eigenbewegung der Teilchen (Diffusion) ist von untergeordneter Bedeutung geworden. So geben KOLTHOFF *et al.*<sup>18)</sup> für rotierte Platin-Mikroelektroden bei Rotationszahlen von mehr als 600 Touren/Min. und gleichzeitiger starker Rührung der Lösung eine reine Stromkontrolle durch die (kontrollierte) Konvektion an. LINDSEY<sup>19)</sup> gibt für longitudinal vibrierte Elektroden für Geschwindigkeiten grösser als 16 cm/sec Unabhängigkeit des Stromes von der Geschwindigkeit an, was er ebenfalls auf eine Stromkontrolle allein durch Konvektion zurückführt. Nach KOLTHOFF *et al.* ist bei derartiger konvektionsgesteuerter Elektrode der fließende Strom durch den Ausdruck  $i = K \cdot n \cdot C$  gegeben, wobei  $K$  unabhängig von Diffusionskoeffizienten ist. Die Wellenhöhen pro Reduktionsäquivalent verschiedener Teilchen werden also bei gleicher Konzentration gleich gross und unabhängig von ihrem Diffusionskoeffizienten. Auf Grund dieser Tatsachen darf man die Wellenhöhen von Polarogrammen verschiedener Teilchen miteinander vergleichen und kann aus den Wellenhöhen auf die Zahl der Elektronen schliessen, mit denen der Elektrodenvorgang verbunden ist.

Wir haben uns diese Erfahrungen zunutze gemacht und haben unsere kugelförmigen Platinelektroden ebenfalls vibriert. Sie wurden von einem kleinen Vibromischer, der an die Wechselstromfrequenz von 50 Hz angeschlossen war, angetrieben, und die Amplitude betrug 0,3 mm.

Die von HEYROVSKY und ILKOVIC für die Quecksilbertropfelektrode in wässrigen Medien abgeleitete Gleichung für die Form der polarographischen Welle:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \log \frac{i}{i_d - i}$$

gilt nach CHOVNÝK<sup>20)</sup> auch für Wellen, die mit stationären festen Mikroelektroden in Schmelzen erhalten wurden. Hingegen ist für vibrierte oder rotierte Elektroden die Gültigkeit der obigen Beziehung noch nicht belegt worden. Bei den von uns aufgenommenen Polarogrammen von  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  war ebenfalls Linearität zwischen  $E$  und  $\log(i/i_d - i)$  vorhanden, jedoch war die Neigung nicht richtig, d. h. man erhielt aus dieser stets zu kleine Werte für  $n$ . Wir führen das auf schlechte Reversibilität des Elektrodenvorganges zurück.

Auch CHOVNÝK<sup>20)</sup> fand bei der anodischen polarographischen Oxydation von  $\text{Sn}^{\text{II}}$  zu  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  in einer Schmelze von  $\text{NaAlBr}_4$  bei 226° an einer stationären Platinmikroelektrode Gültigkeit der HEYROVSKY-ILKOVIC-Gleichung und zugleich angenähert den richtigen Wert 2 für  $n$ . Dasselbe Resultat ergab sich bei der Welle von  $\text{Co}^{2+}$  in geschmolzenem  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{NaCl}$ , wobei eine Mikrowolframelektrode verwendet wurde.

**Die Resultate.** – Eine grosse Zahl von Vorversuchen über das Verhalten der Schmelzen, den Einfluss der Feuchtigkeit, des Schutzgases, der Elektroden, der Konstanz der Schwingungsamplituden des Vibrators, der Konstanz der Wellenhöhen usw. wurden ausgeführt. Es machte viel Mühe, die Schwingungsverhältnisse konstant zu halten, und die Schwierigkeit, diese genau zu reproduzieren, bedingte im wesentlichen die Unsicherheit der Konzentrationsbestimmung aus der Wellenhöhe.

<sup>18)</sup> I. M. KOLTHOFF, J. JORDAN & S. PRAGER, J. Amer. chem. Soc. 76, 5221 (1954).

<sup>19)</sup> A. J. LINDSEY, J. physic. Chemistry 56, 439 (1952).

<sup>20)</sup> N. G. CHOVNÝK, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 87, 1033 (1952); vgl. Chem. Abstr. 47, 6793 (1953).

Um Eichwerte für die Wellenhöhen zu erhalten, wurden die Metallionen  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  in unseren Schmelzen vom Typ I und II polarographisch reduziert.

In jedem Schmelztyp wurden sodann einige Polarogramme verschiedener Konzentration der Pentachloride von Nb und Ta aufgenommen, um die Proportionalität zwischen Wellenhöhe und Konzentration zu belegen. Im gut zugänglichen Konzentrationsbereich zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-2}$  (Mol/l) erwiesen sich stets Konzentration und Wellenhöhe als proportional. Bei Polarogrammen kleinerer Konzentrationen machen

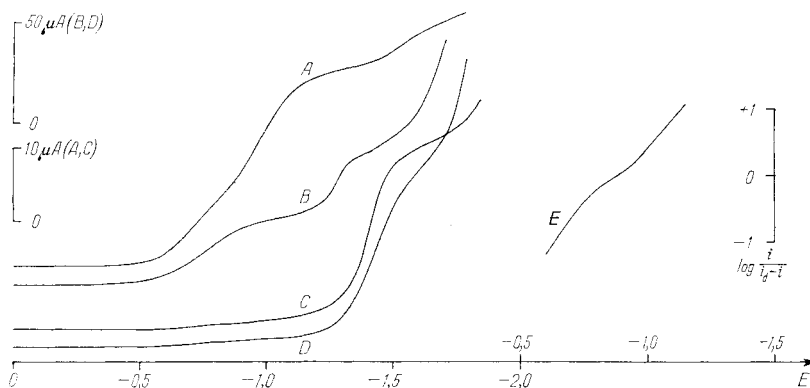


Fig. 2. Polarogramme in Alkalichlorid-Aluminiumchlorid-Schmelzen

Kurve A, Schmelztyp I  $[\text{NbCl}_5] = 4,04 \cdot 10^{-3}$  M

Kurve B, Schmelztyp II  $[\text{NbCl}_5] = 12,26 \cdot 10^{-3}$  M

Kurve C, Schmelztyp I  $[\text{TaCl}_5] = 4,20 \cdot 10^{-3}$  M

Kurve D, Schmelztyp II  $[\text{TaCl}_5] = 14,2 \cdot 10^{-3}$  M

Kurve E, Steilheit der Kurve A, Fig. 2.

sich irgendwelche Restwellen störend bemerkbar, während bei grösseren Konzentrationen der maximale Strombereich des verwendeten Polarographen schnell erreicht wird, da sowohl die hohe Temperatur wie auch die Vibration der Elektrode eine starke Vergrößerung des fließenden Stromes zur Folge haben. Unter Restwellen verstehen wir solche, die auf reduzierbare Verunreinigungen zurückzuführen sind. Insbesondere ist hier der Chlorwasserstoff zu nennen, dessen Proton bei  $-1,1$  Volt reduziert wird.

Niobpentachlorid wird im Schmelztyp I ( $\text{AlCl}_3\text{-MM}'\text{AlCl}_4$ ) bei  $120^\circ$  zur dreiwertigen Stufe reduziert, wobei zwei sich praktisch völlig überlappende gleich hohe Wellen auftreten, die offenbar den Reduktionen  $\text{Nb}^V$  zu  $\text{Nb}^{IV}$  und  $\text{Nb}^{IV}$  zu  $\text{Nb}^{III}$  zuzuordnen sind (Fig. 2). Dass es sich um die Überlappung von zwei Teilwellen handelt, ist im Schmelztyp I gerade noch erkennbar. Besonders deutlich wird die Tatsache, dass es sich nicht um eine Reduktion handelt, die in einem einzigen Schritt zur dreiwertigen Stufe führt, wenn man  $\log [i/(i_d - i)]$  gegen  $E$  graphisch aufträgt (Fig. 2), weil dabei keine Gerade, sondern eine Schleife resultiert. Betrachtet man die beiden Teilwellen als Ganzes, so liegt das Halbwellenpotential der Reduktion von  $\text{Nb}^V$  zu  $\text{Nb}^{III}$  bei  $-900$  mV, bezogen auf die Platin-Referenzelektrode. Die Gesamtwellenhöhe erwies sich im verwendeten Bereiche proportional der eingebrachten  $\text{NbCl}_5$ -Konzentration. Vor dem Beginn der Abscheidung des  $\text{Al}^{3+}$  bei  $-1,8$  Volt



zeigen die Polarogramme noch einen Stromanstieg, der vermutlich auf eine Weiterreduktion des  $\text{Nb}^{\text{III}}$  zurückzuführen ist.

Im Schmelztyp II ( $\text{MM}'\text{Cl}-\text{MM}'\text{AlCl}_4$ ), der gegenüber dem Typ I eine grössere Aktivität an Chlorid-Ionen aufweist, wird  $\text{NbCl}_5$  bei  $200^\circ$  in zwei deutlich getrennten Wellen reduziert, die den Reduktionen



zuzuordnen sind (Fig. 2). Die grössere Chlorid-Ionenaktivität bewirkt also eine Aufspaltung der Niobwellen. Das muss darauf zurückgeführt werden, dass im Schmelztyp II die vierwertige Valenzstufe des Niobs gegenüber Lösungen im Schmelztyp I

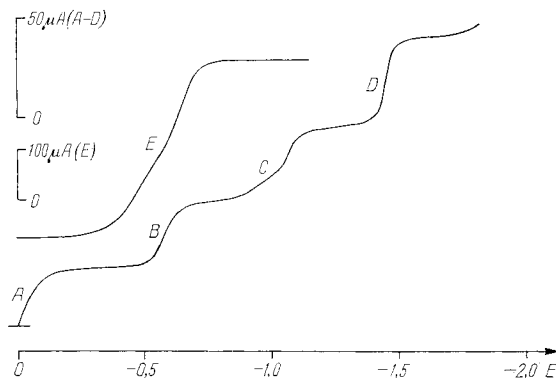


Fig. 3. Polarogramme in Alkalichlorid-Aluminiumchlorid-Schmelzen

Schmelztyp I:  $[\text{CuCl}_2] = 5,25 \cdot 10^{-3} \text{ M} + [\text{HgCl}_2] = 4,38 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Kurve A, Reduktion  $\text{Cu}(\text{II})$  zu  $\text{Cu}(\text{I})$

Kurve C, Reduktion  $\text{Hg}(\text{I})$  zu  $\text{Hg-Metall}$

Kurve B, Reduktion  $\text{Hg}(\text{II})$  zu  $\text{Hg}(\text{I})$

Kurve D, Reduktion  $\text{Cu}(\text{II})$  zu  $\text{Cu-Metall}$

Schmelztyp II: Kurve E  $[\text{HgCl}_2] = 12,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

stabilisiert ist. Die  $E$ - $i$ -Werte der einzelnen Teilwellen, in die HEYROVSKY-ILKOVIC-Gleichung eingesetzt, ergeben Steilheiten von 162 und 185 mV statt 94 mV pro logarithmischer Einheit von  $i/(i_d - i)$ . Die Reduktion ist also, Gültigkeit von HEYROVSKY-ILKOVIC vorausgesetzt, thermodynamisch nicht völlig reversibel. Die Halbwellenpotentiale der Polarogramme der Schmelze I sind wegen der unterschiedlichen Mess-temperatur nicht ohne weiteres mit den in Schmelze II gemessenen Werten vergleichbar.

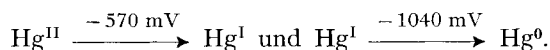
Tantalpentachlorid wird in der Schmelze I in *einem* Schritt zu  $\text{Ta}^{\text{III}}$  reduziert, wobei das Halbwellenpotential um den grossen Betrag von rund 500 mV negativer liegt als beim Niob (Fig. 2).  $\text{Ta}^{\text{V}} \xrightarrow{-1420 \text{ mV}} \text{Ta}^{\text{III}}$ . Diese grosse Differenz würde eine polarographische Bestimmung von Niob neben Tantal glatt erlauben, sofern Niob nicht in zu kleinem Anteil zugegen ist. Wellenhöhe und Tantalkonzentration zeigen wieder linearen Zusammenhang. Die Steilheit der Welle zeigt aber mit 125 mV statt 39 mV pro logarithmischer Einheit wieder schlechte Reversibilität des Elektroden-vorganges an. Wiederum ist aber Linearität zwischen  $E$  und  $\log i/(i_d - i)$  vorhanden.

Im Schmelztyp II zeigt Tantalpentachlorid das gleiche Verhalten wie im Typ I, d. h. es tritt im Gegensatz zum Niob keine Aufspaltung in zwei Wellen auf. Das

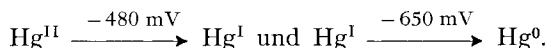
Halbwellenpotential liegt mit  $-1450$  mV beim gleichen Wert wie im Schmelztyp I (Fig. 2). Die Steilheit ist mit  $82$  mV statt theoretisch  $47$  mV pro logarithmischer Einheit erneut zu klein.

In der Schmelze I wurden auch Polarogramme von  $\text{CuCl}_2$  aufgenommen (Fig. 3). Das zweiwertige Kupfer wird in zwei gut ausgebildeten Stufen gleicher Höhe reduziert. Die Reduktion zu  $\text{Cu}^I$  erfolgt schon beim Potential  $0$  Volt, d. h. dass  $\text{Cu}^{II}$  also ein starkes Oxydationsmittel ist.  $\text{Cu}^I$  wird dann bei  $-1450$  mV zu Kupfermetall reduziert.

Für Vergleiche der Wellenhöhen dienten Polarogramme von  $\text{HgCl}_2$ , welches sich als nichthygroskopische Substanz bequem einwiegen lässt.  $\text{HgCl}_2$  wird in der Schmelze I in zwei Stufen reduziert (Fig. 3), und die Halbwellenpotentiale betragen:



Die erste Stufe hat die ungefähr richtige Steilheit für ein Elektron, nämlich  $121$  statt  $78$  mV/log. Einheit. Die zweite Stufe, die die gleiche Höhe hat wie die erste, ist irreversibel und hat eine charakteristische asymmetrische, aber reproduzierbare Form. Das Polarogramm von  $\text{HgCl}_2$  in der Schmelze II zeigt die beiden Teilwellen näher zusammen (Fig. 3), so dass sie sich beinahe völlig überlappen, entsprechend einer kleineren Differenz der beiden Halbwellenpotentiale:



Die beobachteten Halbwellenpotentiale sind in einer Tabelle zusammengefasst.

*Halbwellenpotentiale*

Lösungsmittel	Polarogramm von	$E_{1/2}$
Acetonitril/ $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$ 0,1M	$\text{NbCl}_5$	$-520$ mV $\text{Nb}^V/\text{Nb}^{IV}$
		$-880$ mV $\text{Nb}^{IV}/\text{Nb}^{II}$
Acetonitril/ $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$ 0,1M	$\text{TaCl}_5$	$-1170$ mV $\text{Ta}^V/\text{Ta}^{II}$
		$-890$ mgV $\text{Nb}^{IV}/\text{Nb}^{II}$
N, N-Dimethylformamid/KCl ges.	$\text{PbCl}_2$	$-200$ mV $\text{Pb}^{II}/\text{Pb}$
N, N-Dimethylformamid/KCl ges.	$\text{NbCl}_5$	$-900$ mV $\text{Nb}^V/\text{Nb}^{III}$
Schmelztyp I	$\text{TaCl}_5$	$-1420$ mV $\text{Ta}^V/\text{Ta}^{III}$
Schmelztyp I	$\text{CuCl}_2$	$0$ mV $\text{Cu}^{II}/\text{Cu}^I$
Schmelztyp I	$\text{HgCl}_2$	$-1450$ mV $\text{Cu}^I/\text{Cu}$
Schmelztyp II	$\text{NbCl}_5$	$-570$ mV $\text{Hg}^{II}/\text{Hg}^I$
		$-1040$ mV $\text{Hg}^I/\text{Hg}$
Schmelztyp II	$\text{TaCl}_5$	$-780$ mV $\text{Nb}^V/\text{Nb}^{IV}$
		$-1280$ mV $\text{Nb}^{IV}/\text{Nb}^{III}$
Schmelztyp II	$\text{HgCl}_2$	$-1450$ mV $\text{Ta}^V/\text{Ta}^{III}$
Schmelztyp II	$\text{HgCl}_2$	$-480$ mV $\text{Hg}^{II}/\text{Hg}^I$
		$-650$ mV $\text{Hg}^I/\text{Hg}$

**Experimentelles.**

1. Für die Zubereitung der Schmelzen erwies sich nach diversen anderen Versuchen die folgende Methode als am geeignetsten. Die für das eutektische Gemisch notwendigen  $26$  Mol-%  $\text{NaCl}$  und  $14$  Mol-%  $\text{KCl}$  wurde in einer Platinschale geschmolzen, im Exsikkator abgekühlt, dann in einer «Dry-Box» pulverisiert und auf Vorrat gelegt. Die jeweils benötigte Menge dieses

Gemisches wurde *via* Rohransatz A in den Kolben B der Pyrexglasapparatur nach Fig. 4 gegeben. Eine entsprechende Menge rohes wasserfreies «CIBA»-Aluminiumchlorid wurde *via* Schliff C in den Kolben D eingefüllt und im Sublimationsblock bei  $160^\circ$  in den Kolben E sublimiert. Dabei bleibt der grösste Teil der Verunreinigungen und der Hydrolyseprodukte als feines Pulver in D zurück, während HCl-Gas durch das auf A aufgesetzte Trockenrohr entweicht. Der Überschuss an rohem  $\text{AlCl}_3$ , der nötig ist, um den Rückstand und die entweichende HCl-Menge zu kompensieren, ist durch Versuche ermittelt worden. Jetzt wurde bei a abgeschmolzen, die Apparatur *via* A auf minimal 0,05 Torr evakuiert und dann bei b abgeschmolzen und endlich das  $\text{AlCl}_3$  von E nach F sublimiert, wobei nur noch Spuren von weissem  $\text{AlOCl}$  in E zurückblieben. Hierauf wurde bei c abgeschmolzen, das  $\text{AlCl}_3$  von F nach B sublimiert und nun bei d abgeschmolzen. Jetzt wurde durch Erwärmen des Kolbens B die Schmelze hergestellt, dann in die zwei Ampullen G übergossen und diese bei e abgeschmolzen. Bei tadellos sauberem Arbeiten lassen sich so kristallklare Schmelzen erhalten, die als Verunreinigung höchstens noch Spuren von HCl enthalten.

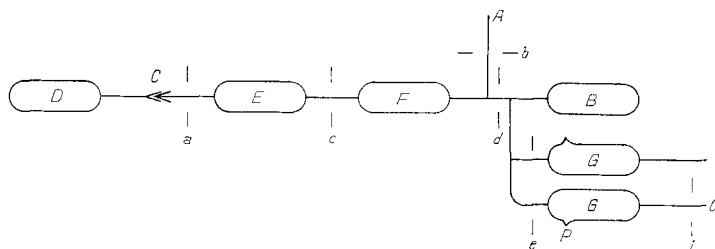


Fig. 4. Apparatur zur Herstellung der Alkalichlorid-Aluminiumchlorid-Schmelzen

2. Die stark hygroskopischen Pentachloride wurden in Mikroampullen eingefüllt und deren Inhalt dann in die Schmelzen hineinsublimiert. Das Herstellen und Abfüllen der Mikroampullen geschah mit Hilfe der folgenden Methode: In ein Glasrohr von etwa 8 mm Durchmesser wurde eine 8–10 cm lange dünnwandige Kapillare von etwa 2 mm Durchmesser gezogen (Fig. 5), in der «Dry-Box» etwas durch Sublimation vorgereinigtes Pentachlorid eingegeben, evakuiert und bei f abgeschmolzen. Jetzt wurde erst das Pentachlorid zwischen H und J hin- und hersublimiert, um die auf dem Glase haftende Wasserhaut zu zerstören, dann wurde etwas Pentachlorid in die Kapillare sublimiert, wobei Spuren von  $\text{NbOCl}_3$  oder  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  als Rückstand in H verbleiben, und die Kapillare dann bei g und h abgeschmolzen. Jetzt wurde eine kleine Menge des Pentachlorides an das eine Ende der Kapillare sublimiert und 2 cm von diesem Ende entfernt abgeschmolzen usw. Man erhält so eine Anzahl 2 cm langer Mikroampullen mit wechselndem Inhalt an Pentachlorid von einigen Milligrammen, dessen Menge unter dem Mikroskop abgeschätzt werden konnte. Über das Einbringen des Inhaltes der Mikroampullen in die Schmelze vergleiche weiter unten.

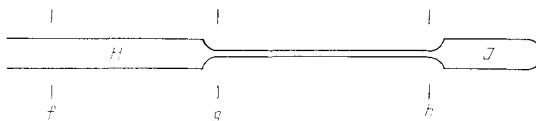


Fig. 5. Herstellen der Mikroampullen

3. Die Platinkugel für die Mikroelektrode wurde aus einem Platindraht von 0,5 mm Durchmesser durch Schmelzen des Drahtendes in der Leuchtgas- $\text{O}_2$ -Flamme hergestellt. Der Draht wurde bis unmittelbar an die Kugel in ein gewöhnliches Glasrohr von 4 mm Durchmesser eingeschmolzen, dessen Ende zuvor möglichst genau auf den Durchmesser des Drahtes ausgezogen wurde. Wichtig für ein tadelloses Einschmelzen ist eine absolut plane Endfläche des Glasrohres. Als Referenzelektrode diente ein Platindraht von 0,5 mm Durchmesser und 10 cm Länge, der spiralig aufgewickelt in die Schmelze eintauchte.

4. Die Messzelle (Fig. 6) wurde aus Pyrexglas angefertigt und in einem «SALVIS»-Laboratoriums-Trockenschrank als thermostatisierter Heizmantel aufgestellt. Der Schliff K dient der

Halterung der Zelle. Im Schliff L sitzt ein Teflonstopfen mit einer Bohrung für die Aufnahme der Mikroelektrode. M dient als Einleitrohr für das Schutzgas, N ist der Gasauslass, durch den auch der Platindraht der Referenzelektrode eingeführt wird.

Ein Ausschuss des Luftsauerstoffes wäre bei der Polarographie in Schmelzen nicht nötig; Feuchtigkeit muss jedoch peinlich ferngehalten werden, da sonst durch Hydrolyse HCl entsteht, deren Proton eine störende Reduktionswelle ergibt. Als Schutzgas kann hier Argon dienen, das ohne weitere Trocknung mit Hilfe eines Teflonschlauches direkt vom Reduzierventil in die Schmelze geleitet wurde.

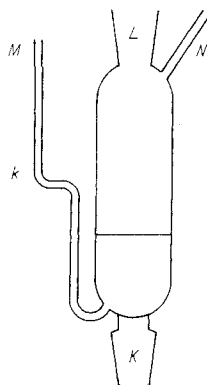


Fig. 6. Messzelle

5. Der Vibrator (Typ Eo der AG. FÜR CHEMIE-APPARATEBAU, Zürich) wurde oberhalb der Thermometeröffnung des Trockenschrankes befestigt und auf eine Schwingungsamplitude von 0,3 mm fix eingestellt. Die Schwingungsfrequenz betrug 50 Hz. Die senkrecht eingespannte Mikroelektrode wird dabei hauptsächlich zu Longitudinalschwingungen angeregt, jedoch trat auch stets ein transversales Mitschwingen ein. Auf diese Schwierigkeiten der genauen Reproduzierbarkeit der Schwingungsverhältnisse ist der Hauptanteil der relativ grossen Schwankungsbreite der Wellenhöhen von 10–20% zurückzuführen.

6. Als Polarograph diente ein Instrument der Firma ASSOCIATION DES OUVRIERS EN INSTRUMENTS DE PRECISION, Paris, Typ DU BELLAY. Die zeitliche Veränderung des an die Elektroden angelegten Potentials erfolgt beim DU BELLAY-Polarographen nicht automatisch. Die einzelnen Wellenpunkte wurden jeweils nach dem Einschwingen der Lichtmarke eingezeichnet und dann das Potential um 50 mV verschoben und erneut

das Einschwingen der Lichtmarke abgewartet.

7. Die Technik sei am Beispiel einer Messung noch genauer erläutert. Die Messzelle wurde in den Trockenschrank eingebaut, vorgewärmt, wobei der Teflonstopfen erst heiss aufgesetzt werden darf, da sonst durch die Ausdehnung des Teflons das Gefäss gesprengt wird. Nun lässt man Argon via M einströmen, das dann via N durch eine leere Waschflasche weggeht. Diese dient als Schutz gegen Rückdiffusion von Feuchtigkeit. Eine Ampulle mit fester Schmelze (Lösungsmittel) wurde so an der offenen Flamme aufgeheizt, dass die Schmelze im Kolben G flüssig war, jedoch im Ansatz O noch als Festkörper vorlag. Jetzt wurde bei i angeritzt, abgebrochen und die Ampulle in die Bohrung des Teflonstopfens eingesetzt. Nach einiger Zeit schmilzt nun auch die Substanz im Ansatz O, worauf dann Argon in den Kolben G hochgesaugt wird. Erst jetzt wurde die Spitze P angeritzt und abgebrochen, worauf die Schmelze in die Messzelle ausläuft, ohne Feuchtigkeit aufnehmen zu können. Die leere Ampulle wird dann entfernt und sofort die vorgeheizte Mikroelektrode eingesetzt. Das Volumen der Schmelze wurde durch Differenzwägung der Ampulle bestimmt. Als Dichte der Schmelzen wurde der Mittelwert 1,65 g/cm<sup>3</sup> angenommen.

Nachdem noch weitere 15 Min. Argon durchgeleitet worden war, wurde das Polarogramm des reinen Lösungsmittels aufgenommen. Hin und wieder enthielt die Schmelze noch Spuren von gelöstem HCl, welches evtl. bei der Herstellung nicht völlig entfernt wurde, oder aber durch Reaktion mit der Wasserhaut der Gefässwandung entstanden war. Dies zeigte sich im Polarogramm durch das Auftreten einer Welle bei –1,1 Volt, die der Reduktion des Protons zuzuschreiben ist. Durch 1–2stündiges Durchleiten von Argon konnte in diesen Fällen das HCl-Gas auf eine nicht mehr ins Gewicht fallende Konzentration ausgespült werden.

Jetzt wurde das Pentachlorid von Nb oder Ta auf folgende Weise eingeführt. Eine Mikroampulle wurde unmittelbar vor der Wägung geöffnet, rasch gewogen und sofort beim Reduzierventil der Argonflasche in den Teflonschlauch gebracht. Man liess nun die Mikroampulle an die Stelle k (Fig. 6) der Messzelle hinunterrutschen. Mit einer kleinen Flamme wurde sodann das Pentachlorid schnell im Argonstrom in die Schmelze hinabsublimiert. Die leere Mikroampulle kann nach Abbruch des Versuches leicht zurückgewogen werden. Auf diese Weise konnten in die gleiche Schmelze 2–3 Eingaben an Pentachlorid gemacht werden. Das Einsublimieren verlangt einiges Feingefühl, insbesondere tritt beim Schmelztyp II bei 200° leicht Pentachloridgas durch die Schmelze durch, was sich sofort an der Schwarzfärbung des Teflonzapfens zu erkennen gibt. Nachdem man weitere 15 Min. Argon durchgeperlt hatte, wurde das Polarogramm aufgenommen und die Messung nach 1, 2 und 3 Std. wiederholt.

Am Schluss des Experimentes muss die noch flüssige Schmelze möglichst vollständig aus der Messapparatur entfernt werden, da sonst beim Auswaschen durch das Hydratisieren des Aluminiums die Apparatur oft gesprengt wird. Nach der Messung war die Mikroelektrode jeweils mit einer hauchdünnen Schicht, vermutlich der Trichloride, bedeckt.

Der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT danken wir für ihre Unterstützung bestens.

#### SUMMARY

The polarographic behaviour of Nb<sup>V</sup> and Ta<sup>V</sup> in aqueous solvent systems does not allow a simultaneous determination of the two metals in presence of each other, therefore some organic solvents have been investigated. Characteristic waves have been obtained for Nb<sup>V</sup> in acetonitrile and for Nb<sup>IV</sup> in dimethylformamide. Melts of the system NaCl-KCl-AlCl<sub>3</sub> proved to be much more favourable however. NbCl<sub>5</sub> and TaCl<sub>5</sub> as solutes are present in such melts as monomolecular species and their products of hydrolysis, if any, are converted into the pentachlorides by AlCl<sub>3</sub>, one of the components of the solvent. In this kind of melt Nb<sup>V</sup> yields a polarographic double wave (Nb<sup>V</sup> → Nb<sup>IV</sup> → Nb<sup>III</sup>) and Ta<sup>V</sup> a single wave (Ta<sup>V</sup> → Ta<sup>III</sup>). The half wave potentials of the reductions of the two metals differ by 500 millivolts.

Zürich, Laboratorium für anorganische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule

### 109. Neue Einschlussverbindungen vom Typus des Nickelcyanid-Ammoniak-Benzols

von R. Baur und G. Schwarzenbach

(7. III. 60)

Im Jahre 1897 erhielt HOFMANN<sup>1)</sup> eine Substanz der merkwürdigen Zusammensetzung {Ni(CN)<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>}, deren Struktur erst 50 Jahre später mit Hilfe der RÖNTGEN-Kristallographie erkannt wurde<sup>2)</sup>. Die Nickelatome bilden ein ebenes Netz aneinander gefügter Quadrate und sind miteinander über die Cyangruppen verknüpft. Die eine Hälfte der Metallatome ist quadratisch von vier Kohlenstoffen und die andere Hälfte von den vier Stickstoffen der die Brücken zwischen zwei Ni bildenden Cyangruppen umgeben. Während sich die an C gebundenen Ni-Atome mit der Koordinationszahl 4 begnügen (quadratische Anordnung wie im Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>), betätigen die an N gebundenen Ni-Atome die Koordinationszahl 6 (oktaedrisch), indem sie senkrecht zur Netzebene sowohl nach oben als auch nach unten abstehend noch zwei Ammoniakmolekeln binden. Man kann dem planaren endlosen Gebilde nach NIGGLI die folgende Formel geben: {Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>]<sub>4/4</sub>}-Netz. Es handelt sich um aneinander gefügte Oktaeder und Quadrate, wie es in Fig. 1 dargestellt ist. Das oktaedrisch umgebene Nickel ist dabei mit M bezeichnet, die Cyangruppen sind mit

<sup>1)</sup> K. A. HOFMANN und Mitarbeiter; Z. anorg. Chem. 15, 204 (1897); Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 1149 (1903); 39, 339 (1906).

<sup>2)</sup> H. M. POWELL & J. RAYNER, Nature 163, 566 (1949); J. chem. Soc. 1952, 319.