

61. Elektrolytisches Verfahren zur einstufigen Reduktion von Niob(V) zu Niob(IV)

von M. Lardon¹⁾ und Hs. H. Günthard

(19. II. 65)

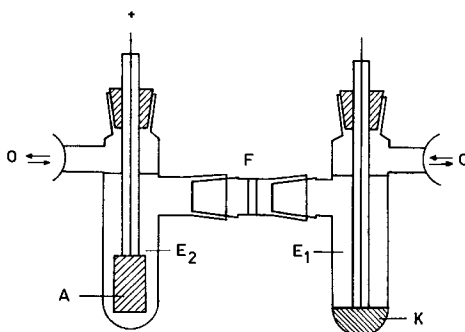
1. Einleitung. – Bei der Untersuchung der Elektronenresonanzspektren von Niob(IV)-Komplexen stellte sich uns die Aufgabe, reine und konzentrierte Niob(IV)-Lösungen herzustellen.

In der Literatur sind eine Reihe von zum Teil älteren Verfahren beschrieben, welche die elektrolytische Reduktion von wässrigen oder alkoholischen sauren Lösungen von fünfwertigem Niob (Niobpentachlorid oder -Oxidchlorid) an Blei-, Platin- oder Quecksilber-Kathoden zum Gegenstand haben [1]. COZZI & VIVARELLI [2] zeigten durch polarographische Untersuchungen, dass Niob(IV) in stark salzsaurer, wässriger Lösung (10 N und konzentrierter) stabil ist und bei niedrigerem Salzsäuregehalt zu drei- und fünfwertigem Niob disproportioniert wird. Ein chemisches Reduktionsverfahren mit Zink in alkoholischer Salzsäure, das jedoch für die Herstellung von Lösungen mit einem hohen Anteil an vierwertigem Niob ungeeignet war, wurde ohne Angabe von Einzelheiten von FEDOTOV *et al.* [3] beschrieben.

Unsere Arbeit handelt von einer Methode, welche durch elektrolytische Reduktion die präparative Herstellung von Lösungen mit bis zu 0,2 Mol. Niob(IV) pro Liter erlaubt.

2. Experimentelles. – 2.1. Als Lösungsmittel wurden die niedrigeren Alkohole (Methanol, Äthanol und Isopropanol) mit 25 Vol.-% Wasser (zwecks Erhöhung der elektrolytischen Leitfähigkeit) verwendet.

2.2. In Anlehnung an COZZI & VIVARELLI [2] wurde das Lösungsmittel mit trockenem sauerstofffreiem Chlorwasserstoff bei Eistemperatur gesättigt. Zur Vermeidung von Hydrolyse und



Versuchsordnung zur Reduktion von Niob(V)

E ₁ , E ₂	Elektrolysegefäße (20 ml Volumen)	F	Fritte
A	Platin-Anode	O	Ein- u. Austrittsöffnungen für Spülgas
K	Quecksilber-Kathode		

¹⁾ Diese Arbeit enthält Teile der Dissertation von M. LARDON, Diss. ETH Zürich, Nr. 3530, 1964.

Disproportionierung war es wesentlich, eine möglichst hohe Chlorwasserstoffkonzentration herzustellen. Ein Verhältnis der molaren Konzentrationen von Chlorwasserstoff zu Niobosalz von mindestens 40 gewährleistete die Stabilität der entstehenden vierwertigen Stufe des Niobs.

2.3. Die elektrolytische Reduktion wurde in einer Apparatur gemäss Figur bei einer kathodischen Stromdichte von 1 mA/cm² durchgeführt; während der Reaktion wurde Wasserstoffentwicklung an der Kathode zugelassen. Bei höherer Stromdichte sank die Ausbeute, aber der Endpunkt der Reduktion war nicht kritisch.

Die reduzierten Lösungen wurden unter Stickstoff abgehebert und erwiesen sich bei sorgfältigem Sauerstoffausschluss bei 0°C als praktisch beliebig lange haltbar.

3. Resultate. – 3.1. Die durch 24-stündige Elektrolyse reduzierten Lösungen zeigten die von COZZI & VIVARELLI [2] beschriebenen Absorptionsmaxima (480 nm für Niob(IV) in methanolischer, 440 bzw. 443 nm für Niob(III) in methanolischer bzw. ätherischer Salzsäure).

3.2. Sowohl polarographisch als auch durch potentiometrische Titration konnte nachgewiesen werden, dass in alkoholischer Salzsäure (Methanol, Äthanol, Isopropanol) Niobpentachlorid zuerst zur vierwertigen, dann zur dreiwertigen Stufe reduziert wird. In wässriger oder ätherischer salzsaurer Lösung entstand direkt die Niob(III)-Stufe.

3.3. Der Steigerung der Konzentration an vierwertigem Niob in den beschriebenen Lösungsmitteln waren folgende Grenzen gesetzt: einmal ist die Anfangskonzentration von Niob(V) vor der Elektrolyse durch die Löslichkeit des Niob(V)-chlorides bestimmt. Dann ist ferner auch die maximale Konzentration von vierwertigem Niob u. a. durch die höchste erreichbare Chlorwasserstoffkonzentration während und nach der Elektrolyse (bedingt durch das verwendete Lösungsmittel) beschränkt. Dabei war nicht die Chlorwasserstoffkonzentration allein, sondern vielmehr ihr Verhältnis zur Niobkonzentration für die Stabilität des von COZZI beschriebenen NbCl₆²⁻-Anions massgebend. Diesen Sachverhalt zeigte auch eine unserer Versuchsreihen, wo durch Verminderung dieses Quotienten Farbänderungen von gelbbraun über grün nach blau erzielt werden konnten.

Wir danken der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT für die Unterstützung dieser Arbeit und der METROM AG. für die leihweise Überlassung eines Polarographen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. OTT, Z. Elektrochem. 18, 349 (1912); S. KIEL & D. HART, J. Amer. chem. Soc. 50, 2337 (1928); G. GRUBE & H. GRUBE, Z. Elektrochem. 44, 771 (1938); W. D. TREADWELL & R. NIERIKER, Helv. 24, 1067 (1941); 25, 474 (1942); R. ELSON, J. Amer. chem. Soc. 75, 4193 (1953).
 - [2] D. COZZI & S. VIVARELLI, Ricerca sci. 23, 2244 (1953); Z. Elektrochem. 58, 177 (1954); Z. anorg. allg. Chem. 279, 165 (1955).
 - [3] V. N. FEDOTOV, N. S. GARIF'YANOV & B. N. KOZYREV, Dokl. Akad. Nauk SSSR 145, 1318 (1962).
-