

**488. R. F. Weinland und Ludwig Storz: Ueber Halogenosalze von Niob-oxychlorid ( $\text{NbOCl}_3$ ), und von Niob-oxybromid.**

[Vorläufige Mittheilung a. d. Chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 10. August 1906.)

In Gemeinschaft mit C. Feigè<sup>1)</sup> und K. Schmid<sup>2)</sup> hatte der Eine von uns beim Antimonpentachlorid, im Verein mit W. Knöll<sup>3)</sup> beim Molybdän-oxybromid ( $\text{MoOBr}_3$ ) eine Reihe von Halogenosalzen beobachtet.

Wir haben nunmehr gefunden, dass auch das Niob-oxychlorid und Niob-oxybromid zur Bildung von Halogenosalzen befähigt sind, und wir wollen im Folgenden kurz hierüber berichten<sup>4)</sup>

Wir beobachteten zwei Reihen von Salzen:

1.  $\text{NbOCl}_3 \cdot \text{RCl}$ ,
2.  $\text{NbOCl}_3 \cdot 2\text{RCl}$

und die entsprechenden Bromide.

Beim Oxybromid des fünfwerthigen Molybdäns waren gleichfalls diese beiden Reihen von Halogenosalzen aufgefunden worden.

Zur Darstellung der Salze geht man von einer Lösung hydratischer Niobsäure in Salzsäure bezw. Bromwasserstoffsäure aus, oder von einer solchen von Nioboxchlorid oder Niobpentachlorid in absolutem Alkohol. Niobsäure ist zwar schwer löslich in Salzsäure und Bromwasserstoffsäure, aber in höchst concentrirten, in der Kälte mit Chlor- bezw. Brom-Wasserstoff gesättigten Säuren löst sich etwa 1 pCt. der hydratischen Säure zu Oxychlorid bezw. Oxybromid. Durch Zusatz der Lösungen von Chinolin, Pyridin, Cäsium- und Rubidium-Chlorid in concentrirter Salzsäure zu dieser Lösung von Nioboxchlorid erhielten wir die folgenden Chlorosalze:

- $$\begin{aligned} &\text{NbOCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}, \\ &\text{NbOCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}, \\ &\text{NbOCl}_3 \cdot 2\text{CsCl}, \\ &\text{NbOCl}_3 \cdot 2\text{RbCl}. \end{aligned}$$

Die Salze sind farblos oder schwach grünlichgelb bis gelb gefärbt. Sie sind gut krystallisirt, und zwar das Cäsium- und Rubidium-Salz regulär, wie die von Klason<sup>5)</sup> dargestellten, analog zusammengesetzten Derivate des Molybdänoxchlorids.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 244 [1903].

<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 44, 37 [1905].

<sup>3)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 44, 81 [1905].

<sup>4)</sup> Die ausführliche Abhandlung werden wir an anderer Stelle veröffentlichen.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 34, 149 [1901].

Aus der alkoholischen Lösung von Nioboxychlorid und Niobpentachlorid erhielten wir dann noch das Chinolin- und Pyridin-Salz mit 2 Mol. dieser Basen und ausserdem das obige Pyridinsalz mit 1 Mol. Wasser.

Salze von Niobpentachlorid erhielten wir auf diese Weise nicht. Roy D. Hall und Edgar F. Smith<sup>1)</sup> schreiben, dass sich aus einer Lösung von Niobchlorid in Tetrachlorkohlenstoff Doppelsalze desselben mit anderen Chloriden erhalten lassen; aber sie machen keine weiteren Angaben.

Die Salze sind nur in trockner Luft haltbar, in feuchter erleiden sie Zersetzung unter Abgabe von Salzsäure. Wasser zersetzt sie sogleich vollständig unter Abscheidung von Niobsäure.

Die Bromosalze erhielten wir aus der orangeröthen Lösung von Nioboxybromid in Bromwasserstoffsäure, wie die Chlorosalze. Dasjenige von Pyridin und Chinolin enthielt wieder 1 Mol. der betreffenden Base auf 1 Mol. Nioboxybromid, das Cäsium- und Rubidium-Salz sind regulär und enthalten 2 Mol. Metallbromid auf 1 Mol. Oxybromid. Das Chinolin- und Pyridin-Salz sind orangeröth, das Cäsiumsalz ziegelroth, das Rubidiumsalz dunkelroth. Diese Salze sind in feuchter Luft noch unbeständiger als die Chloride, sie geben Bromwasserstoff ab und werden weiss. Von Wasser werden sie wie die Chloride zersetzt.

### I. Chlorosalze.

1. Cäsiumsalz,  $\text{NbOCl}_3 \cdot 2\text{CsCl}$ . Aus erwärmter, stark salzsaurer Lösung von Niobsäure und Cäsiumchlorid (auf 1 Mol.  $\text{NbOCl}_3$  1—1½ Mol.  $\text{CsCl}$ ). Die abgeschiedenen Krystalle sind häufig mit etwas Niobsäure vermischt; diese beseitigt man durch Abschlämmen mit concentrirter Salzsäure.

Blassgelbe, reguläre Octaëder, theilweise combinirt mit Würfeln.

0.1758 g Sbst.: 0.0432 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 0.2298 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1592 g Sbst.: 0.1040 g  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ .

$\text{NbOCl}_3 \cdot 2\text{CsCl}$ . Ber. Nb 17.0, Cl 32.0, Cs 48.0.

Gef. » 17.2, » 32.3, » 48.0.

2. Rubidiumsalz,  $\text{NbOCl}_3 \cdot 2\text{RbCl}$ . Wie das Cäsiumsalz, aber nur in der Kälte durch Einleiten von Salzsäure zu erhalten (1 Mol.  $\text{NbOCl}_3$ , 3—5 Mol.  $\text{RbCl}$ ).

Gelbe, reguläre Octaëder.

0.1031 g Sbst.: 0.0304 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 0.158 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1541 g Sbst.: 0.0888 g  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ .

$\text{NbOCl}_3 \cdot 2\text{RbCl}$ . Ber. Nb 20.5, Cl 38.7, Rb 37.3.

Gef. » 20.7, » 37.9, » 36.9.

### 3. Chinolin-Salze.

a)  $\text{NbOCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$ . Aus stark salzsaurer Lösung von Niobsäure unter Zusatz von 1—3 Mol. Chinolin auf 1 Mol. Nioboxychlorid.

<sup>1)</sup> Proceedings of the American Philosophical Society 44, 204 [1905].

Schwach grünlich-gelbe Säulen oder Nadeln.

0.1000 g Sbst.: 0.0350 g  $Nb_2O_5$ , 0.1493 g AgCl. — 0.0970 g Sbst.: 3.4 ccm N ( $8^0$ , 782 mm).

$NbOCl_3 \cdot C_9H_7N \cdot HCl$ . Ber. Nb 24.6, Cl 37.1, N 3.7.  
Gef. » 24.6, » 36.9, » 4.1.

b)  $NbOCl_3 \cdot 2 C_9H_7N \cdot 2 HCl$ . Aus alkoholischer Lösung von Nioboxychlorid oder Niobpentachlorid durch Zusatz einer Lösung von Chinolin in alkoholischer Salzsäure (1 Mol.  $NbOCl_3$  und 1–10 Mol. Chinolin).

Farblose Nadeln.

0.1004 g Sbst.: 0.0244 g  $Nb_2O_5$ , 0.1316 g AgCl. — 0.1074 g Sbst.: 4.9 ccm N ( $22^0$ , 738 mm).

$NbOCl_3 \cdot 2 C_9H_7N \cdot 2 HCl$ . Ber. Nb 17.2, Cl 32.3, N 5.1.  
Gef. » 17.1, » 32.4, » 5.1.

#### 4. Pyridin-Salze.

a)  $NbOCl_3 \cdot C_5H_5N \cdot HCl$ . Aus stark salzsaurer Lösung von Niobsäure (auf 1 Mol.  $NbOCl_3$  7–8 Mol. Pyridin; bei weniger Pyridin ist die Ausbeute schlechter).

Schwach grünlich-gelbe Kryställchen, unter dem Mikroskop sehr zierliche Krystallskelette und zwar Sternchen, Kreuzblumen, Täfelchen mit einspringenden Ecken und andere Formen.

0.3842 g Sbst.: 0.1526 g  $Nb_2O_5$ , 0.645 g AgCl. — 0.2042 g Sbst.: 7.3 ccm N ( $9^0$ , 731 mm).

$NbOCl_3 \cdot C_5H_5N \cdot HCl$ . Ber. Nb 28.3, Cl 42.7, N 4.2.  
Gef. » 27.9, » 41.5, » 4.2

b)  $NbOCl_3 \cdot C_5H_5N \cdot HCl \cdot H_2O$ . Aus alkoholischer Lösung von Nioboxychlorid (1 Mol.  $NbOCl_3$  und 1–2 Mol. Pyridin in alkoholischer Salzsäure gelöst).

Farblose, seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Es ist eigenthümlich, dass aus dieser alkoholischen Lösung ein wasserhaltiges Salz erhalten wird, während aus wässriger Salzsäure ein wasserfreies Salz auskrystallisiert.

0.1022 g Sbst.: 0.0398 g  $Nb_2O_5$ , 0.1668 g AgCl. — 0.3676 g Sbst.: 13.6 ccm N ( $26^0$ , 737 mm).

$NbOCl_3 \cdot C_5H_5N \cdot HCl \cdot H_2O$ . Ber. Nb 26.9, Cl 40.6, N 4.0.  
Gef. » 27.3, » 40.4, » 4.1.

c)  $NbOCl_3 \cdot 2 C_5H_5N \cdot 2 HCl \cdot H_2O$ . Ebenfalls aus alkoholischer Lösung von Nioboxychlorid, aber unter Zusatz von 10 Mol. Pyridin auf 1 Mol.  $NbOCl_3$ .

Grosse, farblose, durchsichtige Prismen, die an der Luft rasch trüb und feucht werden.

0.1154 g Sbst.: 0.0333 g  $Nb_2O_5$ , 0.1762 g AgCl. — 0.3812 g Sbst.: 21.2 ccm N ( $25^0$ , 735 mm).

$NbOCl_3 \cdot 2 C_5H_5N \cdot 2 HCl \cdot H_2O$ . Ber. Nb 20.2, Cl 38.1, N 6.0.  
Gef. » 20.2, » 37.7, » 6.2.

## II. Bromosalze.

1. Cäsiumsalz,  $\text{NbOBr}_3 \cdot 2 \text{CsBr}$ . Darstellung wie die des Chlorids (1 Mol.  $\text{NbOBr}_3$  und 2 Mol.  $\text{CsBr}$ ) aus höchst concentrirter Bromwasserstoffsäure.

Ziegelrothe, kleine, reguläre Octaëder, nur in trockner Luft beständig.

0.1268 g Sbst.: 0.0217 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 0.1522 g  $\text{AgBr}$ . — 0.1032 g Sbst.: 0.0474 g  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ .

$\text{NbOBr}_3 \cdot 2 \text{CsBr}$ . Ber. Nb 12.1, Br 51.5, Cs 34.3.

Gef. » 12.0, » 51.1, » 33.7.

2. Rubidiumsalz,  $\text{NbOBr}_3 \cdot 2 \text{RbBr}$ , wird wie das Cäsiumsalz erhalten, wobei man aber nur schwach erwärmt (1 Mol.  $\text{NbOBr}_3$  und 4—5 Mol.  $\text{RbBr}$ ). Dunkelrothe, kleine Octaëder.

0.1618 g Sbst.: 0.0314 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 0.220 g  $\text{AgBr}$ . — 0.1276 g Sbst.: 0.050 g  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ .

$\text{NbOBr}_3 \cdot 2 \text{RbBr}$ . Ber. Nb 13.8, Br 58.7, Rb 25.1.

Gef. » 13.6, » 57.9, » 25.1.

3. Chinolin-Salz,  $\text{NbOBr}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HBr}$ . Man stellt das Chinolinsalz wie das entsprechende Chlorid dar (1 Mol.  $\text{NbOBr}_3$  und 1—2 Mol.  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ ).

Orangerothe, schlecht begrenzte Säulchen. Wenn man dieses Salz und das Pyridinsalz über Schwefelsäure getrocknet hat, findet man bei der Analyse zu wenig Brom; die letzten Reste Wasser, die sich verflüchtigen, zersetzen dabei das Salz oberflächlich unter Bildung von Bromwasserstoff. Man kann daher diese Salze, nachdem sie auf Thon von der Mutterlange befreit sind, nur kurze Zeit (etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde) im Exsiccator trocknen. Sie enthalten dann noch wechselnde Mengen anhängende Feuchtigkeit, wir fanden die für  $\frac{1}{2}$ , für  $1\frac{1}{2}$  und  $2\frac{1}{3}$  Mol. Wasser berechnete Menge. Wir halten aber trotzdem die Salze für wasserfrei krystallisirend, da es die entsprechenden Chloride zweifellos sind.

0.1002 g Sbst.: 0.0228 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 0.1276 g  $\text{AgBr}$ . — 0.1666 g Sbst.: 4.5 ccm N (20°, 733 mm).

Gef. Nb 16.0, Br 54.2, N 3.0,

wonach sich verhalten Nb:Br:N = 1:4.0:1.2.

4. Pyridin-Salz,  $\text{NbOBr}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HBr}$ . Man verfährt wie beim Chinolinsalz. Orangerothe Kryställchen, von den Formen des entsprechenden Chlorids.

0.1340 g Sbst.: 0.0350 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 0.1942 g  $\text{AgBr}$ . — 0.1854 g Sbst.: 5.3 ccm N (21°, 732 mm).

$\text{NbOBr}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HBr}$ . Ber. Nb 18.4, Br 62.7, N 2.7.

Gef. » 18.3, » 61.7, » 3.2.