

132. Thermische und optische Untersuchung des Dampfes von Nioboxidchlorid (NbOCl_3)¹⁾

von M. Gloor und K. Wieland

(14. IV. 61)

I. Einleitung

Nioboxidchlorid (NbOCl_3) entsteht als meist unerwünschtes Nebenprodukt bei der Reduktion von Nb_2O_5 mittels Kohlenstoff in Gegenwart von Chlor²⁾. Auf Grund der Dampfdichtemessungen von DEVILLE & TROOST³⁾ im Temperaturbereich 400–900°C besteht der Dampf von NbOCl_3 im wesentlichen aus monomeren Molekeln, enthält aber fast immer Spuren von Niobpentachlorid (NbCl_5 -Dampf⁴⁾). Um genauere Auskunft über das thermische Verhalten dieser Substanz zu erhalten, haben wir uns die Aufgabe gestellt, den Dampf von Nioboxidchlorid im gesättigten und im überhitzten Zustande manometrisch und absorptionsspektrographisch zu untersuchen. Druckmessungen am gesättigten und am überhitzten Dampfe mit einer statischen Methode bis zu Temperaturen von 900°C boten keine prinzipiellen Schwierigkeiten. Dagegen erwies sich eine direkte Bestimmung der Absorptionskurve von reinem NbOCl_3 als undurchführbar, da diesem Dampfe immer geringe Mengen von NbCl_5 beigemischt sind. Die starke Absorption von dampfförmigem NbCl_5 überdeckt die viel schwächere von NbOCl_3 . Erst durch Abschrecken des Gleichgewichtsdampfes und anschließende Verdampfung der leichter flüchtigen Komponente (NbCl_5) lässt sich optisch der Partialdruck von NbCl_5 und damit durch Subtraktion vom Gesamtdruck auch derjenige von NbOCl_3 bestimmen.

II. Messung des Dampfdruckes

a) *Handhabung der Substanz.* Sämtliche Proben an Oxidchlorid wurden für uns von der CIBA AG. (Basel) durch Chlorieren eines Gemisches von Niobpentoxid und Kohle hergestellt. Bei Verwendung eines Überschusses an Oxid und Kohle während der Chlorierung konnte die Bildung von NbCl_5 weitgehend unterdrückt werden. Derartig hergestelltes Nioboxidchlorid enthielt im festen Zustand in der Regel kein Pentachlorid mehr. Die Proben wurden in der CIBA durch Hydrolyse und Vergleichen des Rückstandes auf Niob, und durch Titration der alkoholischen Lösung mit Silbernitrat auf Chlor geprüft. Die Zusammensetzung entsprach in allen Fällen auf $\pm 0,3\%$ der Formel NbOCl_3 . Nioboxidchlorid wird durch Luftfeuchtigkeit unter Bildung von HCl hydrolysiert. Bei der Sublimation spaltet es in geringem Masse immer etwas Niobpentachlorid ab und hinterlässt einen weissen schwer verdampfbaren Rückstand. Reine Proben an Oxidchlorid erhält man nur durch Umsublimation im Vakuum.

b) *Die Apparatur für die Dampfdruckmessung* besteht aus zwei Teilen, dem statischen Sichel- oder Spiralmanometer mit den dazugehörigen Öfen (siehe Fig. 1), und der mit einer Hochvakuumanlage verbundenen Druck-Kompensationseinrichtung.

Als Manometer werden bei Temperaturen unterhalb 400°C aus Pyrexglas selbst hergestellte Löffel- (Sichel-)Manometer mit einer Empfindlichkeit des Zeigerausschlages von 0,1 bis 1 mm pro

¹⁾ Verkürzte und etwas abgeänderte Fassung einer an der ETH Zürich 1960/61 vorgelegten Dissertation über „Dampfdruck und thermische Dissoziation von NbCl_3 “ von M. GLOOR.

²⁾ P. SUE, Bull. Soc. chim. France [5] 6, 830 (1939).

³⁾ H. S.-CL. DEVILLE & L. TROOST, C. r. hebdom. Séances Acad. Sc. 60, 1221 (1865).

⁴⁾ R. D. HALL & E. F. SMITH, J. Amer. chem. Soc. 27, 1393 (1905).

1 mm Hg Druckunterschied verwendet. Bei Temperaturen oberhalb 400°C werden von HERÄUS (Hanau) bezogene Quarzspiral-Manometer mit etwas geringerer Empfindlichkeit benützt, siehe später. Der zur Kompensation des Ausschlages der Manometernadel dienende Luftdruck wird mittels Kathetometer an einem Quecksilbermanometer abgelesen, wobei der Ausschlag der Nadelspitze in 10facher Vergrößerung auf eine Millimeterskala projiziert und direkt von Auge abgelesen wird.

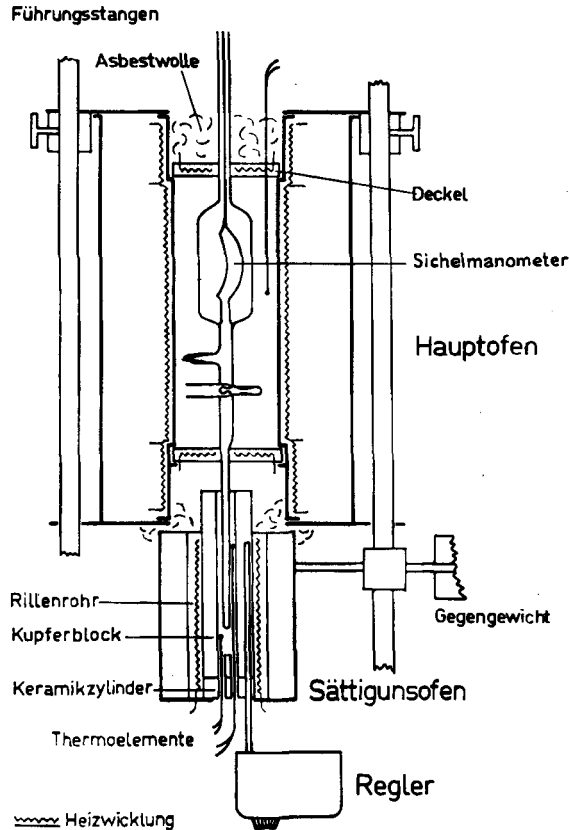


Fig. 1. Manometer mit Haupt- und Sättigungsofen

Der elektrisch geheizte Hauptofen (s. Fig. 1) kann an beiden Enden mit separat heizbaren Deckeln aus feuerfestem Laborstea (Steatit) abgeschlossen werden. Ein kleiner Ofen, kurz Sättigungsofen genannt, der die Sättigungstemperatur der Substanz bestimmt, besteht aus einem elektrisch heizbaren Kupferblock mit einem Temperaturgradienten am Orte der kondensierten Substanz von 0,2 bis 0,4 Grad/cm. Da der Ort des Substanzniederschlags von Versuch zu Versuch etwas variiert, dürfte die Unsicherheit in der Ermittlung der Sättigungstemperatur $\pm 0,5^\circ$ betragen. Für die Temperaturmessungen werden durchwegs selbstgeglichte Platin/Platin-Rhodium-Thermolemente in einer Kompensations-Brückenschaltung verwendet. Die Eichung der Thermolemente geschah mit Hilfe des Siedepunktes von Wasser sowie der Schmelzpunkte von Zink und von Aluminium. Die Temperaturregelung des Kupferofens erfolgt tagsüber meist durch Änderung eines Widerstandes von Hand auf einige Zehntelgrad genau, über Nacht dagegen mit einem mechanischen Proportionalregler der Firma AMSLER (Schaffhausen) auf $\pm 0,5^\circ$ genau. Zur Eichung des Manometers wurde die Dampfdruckkurve von Quecksilber zwischen 3 und 300 mm

Hg aufgenommen, wobei sich eine Übereinstimmung der gemessenen Werte mit den Werten der Literatur⁵⁾ auf ± 1 mm Hg ergab.

c) *Der Sättigungsdruck von $NbOCl_3$.* Eine erste Messreihe mit einer Substanzprobe, welche beim Einsublimieren flüchtiges $NbCl_5$ abgespalten hatte, ergab die in Fig. 2, rechte Hälfte, aufgetragenen Messpunkte. Bis zu einer Temperatur von $165^\circ C$ ($10^3/T = 2,28$) liegen die Werte auf der Dampfdruckgeraden des reinen Pentachlorids, für welches nach SCHÄFER, BAYER & LEHMANN⁶⁾ folgende gemittelte Dampfdruckgleichung gilt:

$$\log p_{mm} = 11,51 - 4370/T \text{ für } [NbCl_5]_f \quad \text{bzw.} = 8,37 - 2870/T \text{ für } [NbCl_5]_l$$

(*f* = fest, *l* = liquid, *c* = kondensiert, *g* = gasförmig)

Erst nachdem alles Pentachlorid im Manometerraum verdampft ist, biegt die Kurve ab und nähert sich der Dampfdruckgeraden des Nioboxidchlorids. Entfernt man das gebildete Pentachlorid durch Abpumpen bei gleichzeitiger Erwärmung auf $140^\circ C$, so erhält man jetzt im ganzen gemessenen Temperaturbereich die für das Oxidchlorid massgebenden Werte, s. Fig. 2, linke Kurve.

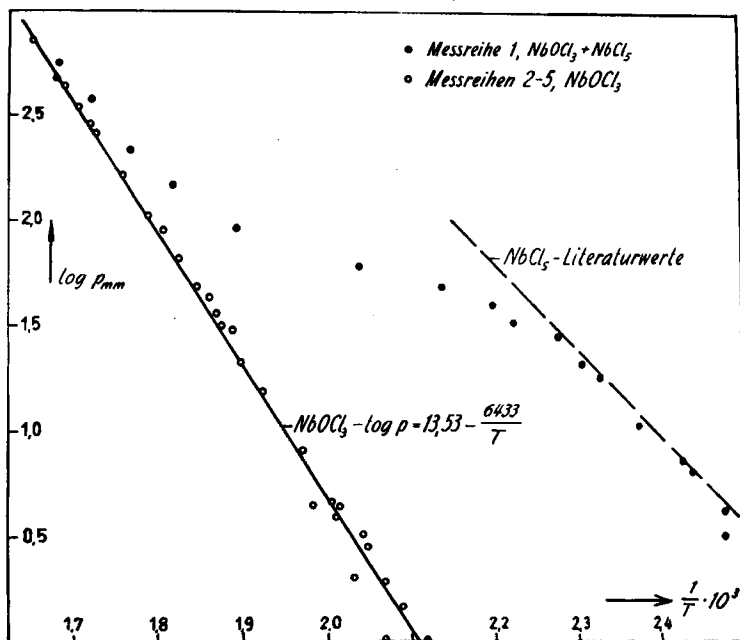


Fig. 2. Dampfdruckwerte über $NbOCl_3$

Nach Wiederabkühlen der Substanz auf $140^\circ C$, bei welcher Temperatur nur noch $NbCl_5$ einen messbaren Dampfdruck besitzt, kann manometrisch kein Druck mehr festgestellt werden. Dasselbe gilt für alle später durchgeführten Dampfdruckmessungen mit $NbOCl_3$. D. h. das durch thermische Zersetzung des Oxidchlorids gebildete

⁵⁾ K. K. KELLEY, Bur. of Mines, Bull. Nr. 383 (1935).

⁶⁾ H. SCHÄFER, L. BAYER & H. LEHMANN, Z. anorg. allg. Chem. 268, 268 (1952).

Pentachlorid verschwindet beim langsamen Abkühlen in einem geschlossenen System bis auf kleine Reste, die höchstens optisch nachgewiesen werden können (s. später).

In Fig. 2, linke Kurve, sind wahllos eine Anzahl der insgesamt 92 Messwerte graphisch aufgetragen worden. Die Mittelung aller Messpunkte im Temperaturbereich 200–332°C führt auf folgende Dampfdruckformel (a_0):

$$\log p_{mm} = 13,533 - 6433/T. \quad (a_0)$$

Einige mit dieser Formel berechnete Sättigungsdrucke für runde Temperaturwerte enthält Tab. 1.

Tabelle 1. Aus Gleichung (a_0) berechnete Sättigungsdrucke über Oxidchlorid für runde Temperaturwerte

$t^\circ\text{C}$	p_{mm}	$t^\circ\text{C}$	p_{mm}
200	1,0	300	202
220	3,0	310	316
240	9,8	320	485
260	29,1	330	733
280	79,5		

III. Messung der Dampfdichte

a) *Apparatur.* Für die Ermittlung der Dampfdichte dient die in Fig. 3 dargestellte Apparatur. Gemessen wird die Druckänderung in Abhängigkeit von der Temperatur an einer eingewogenen und in einem bekannten Volumen vollständig verdampften Menge von Oxidchlorid. Das Manometervolumen V ist vorher aus der Druckkurve einer eingewogenen Menge von Quecksilber zu $201,6 \pm 0,8 \text{ cm}^3$ bestimmt worden. Das für die Druckmessungen im Temperaturgebiet 300–850°C verwendete Quarzspirale-Manometer weist einen Ausschlag der 30 cm langen Nadel von 0,13 mm pro 1 mm Hg Druckdifferenz auf. Mit der früher erwähnten Kompensationsvorrichtung können damit noch Druckdifferenzen von $\pm 0,3 \text{ mm Hg}$ gemessen werden. Die Nulllage der Quarznadel ändert sich merklich mit der Temperatur und muss daher auf Grund einer Eichkurve korrigiert werden. Beim ersten Aufheizen der Spirale auf 1000°C und nachherigem Abkühlen hatten sich die Eichwerte stark verändert, blieben aber in den nachfolgenden Versuchen praktisch konstant. Unter Berücksichtigung eines von Fall zu Fall wechselnden kleinen Restgasdruckes und der noch verbleibenden Nullpunktverschiebungen der Nadel dürfte die Genauigkeit einer Druckmessung $\pm 0,5$ bis $\pm 1 \text{ mm Hg}$ betragen.

Der für diese Messungen speziell hergestellte zylinderförmige Ofen (s. Fig. 3) von 100 mm lichter Weite und 550 mm Länge besitzt eine dreiteilige Unterteilung der Chromnickel-Drahtwicklung, so dass die Enden und die Mitte des Ofens separat geheizt werden können. Ausserdem lässt sich der Ofen mit heizbaren Deckeln aus Steatit verschliessen. Ein eingelegtes 5 mm wandstarkes und 320 mm langes Nickelrohr, das mit inneren Deckeln versehen ist, trägt weiterhin zur Verminderung eines Temperaturgradienten in der Ofenmitte bei. Damit erreicht man bei 880°C in axialer Richtung auf eine Länge von 250 mm einen Temperaturgradienten von 8° bis 10°. Der die Substanz enthaltende Ansatz des Manometerraumes taucht in einen kleinen Nickelzylinder, dessen Temperatur immer etwas tiefer liegt als diejenige der Ofenmitte. Bei vorsichtiger Arbeitsweise lässt sich die Substanz vollständig in diesen Ansatz hineinkondensieren, so dass auch Sättigungsmessungen durchgeführt werden können. Temperatur-Messung und -Regelung erfolgen wie bei den Dampfdruckmessungen.

Das Füllen des Manometers mit Oxidchlorid geschieht im luftleeren Raum mit Hilfe von eingewogenen Ampullen, die sich unter Vakuum aufbrechen lassen. Nach erfolgter Umsublimation der Substanz aus der Ampulle in den Manometerraum werden eventuelle Spuren von gelblichem Pentachlorid durch Abpumpen unter Erwärmen auf 140°C entfernt. Zurückwägen der leeren Ampulle gibt das Gewicht m_0 , der im Manometerraum befindlichen Substanz. Das Gewicht m_e der nach den Druckmessungen in einen speziellen Ansatz hineinsublimierten Substanz ist immer

etwas kleiner als das Anfangsgewicht m_0 . Die Gewichtsabnahme dürfte teils durch das Abdampfen von NbCl_5 , teils durch das Zurückbleiben eines festen, unverdampfenden Rückstandes im Manometerraum bedingt sein. Die gemessenen Drucke stimmen mit der kleineren Menge m_e überein.

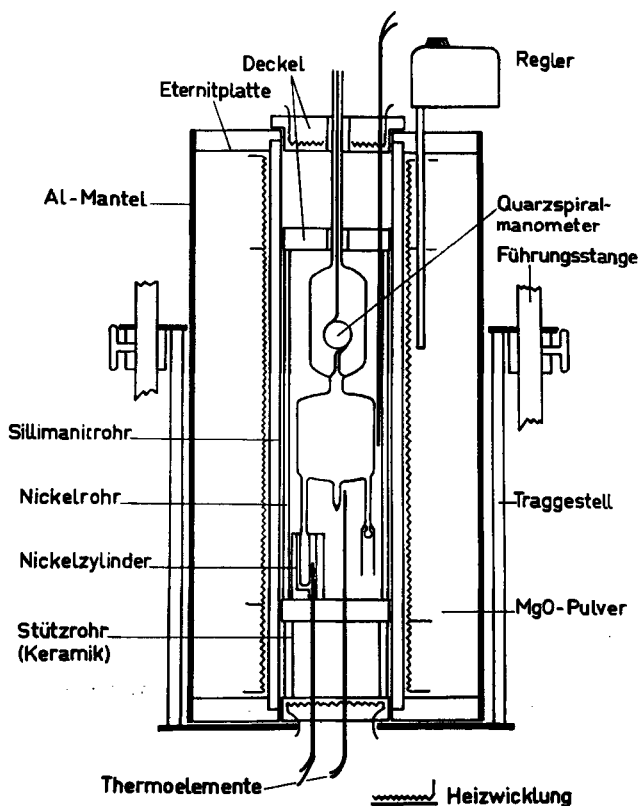


Fig. 3. Apparatur zur Messung der Dampfdichte

b) *Resultate.* – b_1) Unter Verwendung einer kleinen Menge $m_e = 30,1$ mg berechnet sich mit $M(\text{NbOCl}_3) = 215,3$ g und $V = 201,6$ cm³ bei einer Temperatur von 254°C für die monomere Substanz ein Druck von 22,8 mm Hg. Der gemessene Druck, bei dem gerade alle Substanz verdampft ist (254°C), stimmt damit auf $\pm 2\%$ überein. Der Dampf darf also als *monomer* angesehen werden. Die Drucke des überhitzten Dampfes im Temperaturbereich von 254° bis 880°C liegen auf einer Geraden, die der Ausdehnung des idealen Gases entspricht. Eine *thermische Zersetzung* des Dampfes von Oxidchlorid kann also bei diesen kleinen Drucken nicht festgestellt werden.

b_2) Mit zwei Proben (Nr. 2 und 3) von rund 20mal grösserer Menge als die unter b_1) benützte erhält man die in Tab. 2 angegebenen und in Fig. 4 graphisch dargestellten Ergebnisse.

Hier liegen die gemessenen Drucke (p_{exp}) deutlich *tief*er als die auf Grund des idealen Gasgesetzes für die monomere Substanz berechneten Drucke (p_{id}). Dies wird

Tabelle 2. Messungen der Dampfdichte

Versuch Nr.	Einwaage (m_e in mg)	Vol. V (cm ³)	$t^\circ\text{C}$	p_{id} (mm Hg)	p_{exp} (mm Hg)	Δp (%)		
2	492,5	204,8	315°	410	390	4,9		
3	546,8	205,1	317°	456	430,5	5,6		
2	$t^\circ\text{C}$	316°	350°	400°	450°	500°	550°	600°
	Δp (%)	4,9	3,9	3,1	2,4	1,7	1,5	1,2
	α (%)	12,2	9,8	7,8	6,0	4,2	3,7	3,0
3	$t^\circ\text{C}$	316°	350°	400°	450°			
	Δp (%)	5,6	4,5	2,9	1,8			
	α (%)	14,0	11,2	7,2	4,5			

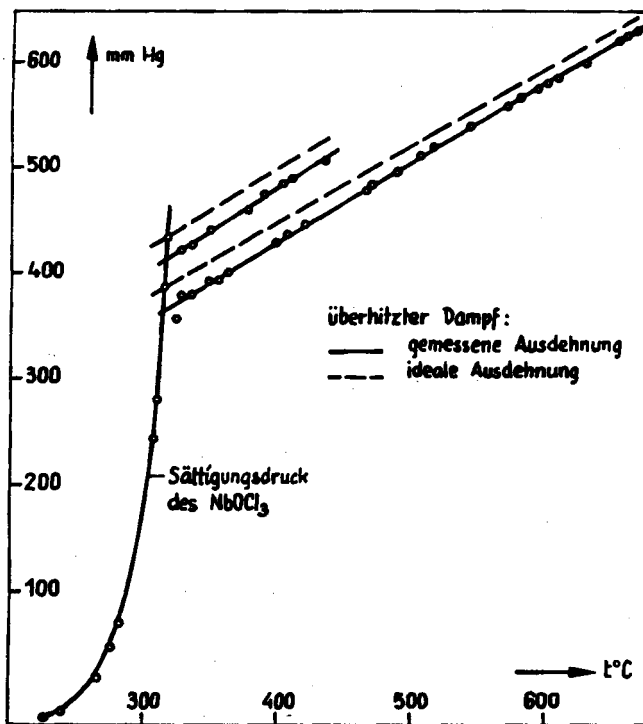
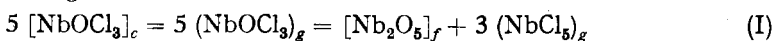


Fig. 4. Druckmessungen am überhitzten Dampf

verständlich, wenn wir einen thermischen Zerfall von NbOCl_3 gemäss folgender Gleichung (I) zugrunde legen:

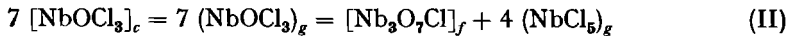


Danach ist der Dissoziationsgrad α (%) von NbOCl_3 gegeben durch:

$$\alpha(\%) = \frac{5}{2} \frac{p_{id} - p_{exp}}{p_{id}} \cdot 100 = \frac{5}{2} \Delta p(\%)$$

Es tritt also zufolge der Dissoziation eine *Druckverminderung* ein.

Für die ebenfalls mögliche Zerfallsreaktion II (s. später):



würde sich eine etwas kleinere Druckverminderung von

$$\frac{7}{3} \frac{p_{id} - p_{exp}}{p_{id}}$$

ergeben.

Veranschlagt man die Unsicherheit der gemessenen Druckwerte auf ± 1 mm Hg, so entspricht dies einer Unsicherheit in den α (%) -Werten von $\pm 2,5$. Die in Tabelle 2 für Reaktion I berechneten α (%) -Werte dürfen daher als durchaus reell angesehen werden. Sie zeigen, dass der thermische Zerfall des Dampfes von Oxidchlorid nur wenige % beträgt und überraschenderweise *mit steigender Temperatur abnimmt*. Dieses Ergebnis wird durch die genaueren optischen Messungen bestätigt, s. nächstes Kapitel.

IV. Absorptionsspektrographische Messungen

a) *Theoretische Grundlage* bildet das LAMBERT-BEER'sche Gesetz:

$$E = \log(I_0/I) = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d.$$

Dabei bedeuten: E die Extinktion, I_0 und I die Intensitäten des auffallenden bzw. des aus dem Absorptionsrohr austretenden monochromatischen Lichtstrahles, c die molare Konzentration in g-mol/l des absorbierenden Dampfes, d die optische Weglänge in cm und ϵ_λ den molaren, dekadischen Extinktionskoeffizient für eine bestimmte Wellenlänge λ . Die stoffspezifische Konstante ϵ_λ ist bei kleiner Konzentration, wo das BEER'sche Gesetz gilt, unabhängig von der Konzentration c bzw. vom Druck p . Die optischen Absorptionmessungen werden wie üblich durch eine Extinktionskurve, d. h. durch Auftragen von $\log \epsilon$ gegen die Wellenlänge λ (in Å) dargestellt. Liegt, wie in unserem Falle, ein Gemisch von zwei Dämpfen a (NbOCl_3) und b (NbCl_5) vor, so gilt:

$$\log(I_0/I) = E_{tot} = E_a + E_b = (\epsilon_a \cdot c_a + \epsilon_b \cdot c_b) d.$$

Aus den Absorptionmessungen am gesättigten Dampf erhalten wir zunächst E_{tot} . Andererseits kennen wir aus früheren Messungen ϵ_b , den Extinktionskoeffizienten von NbCl_5 . Aber erst, wenn es uns mit Hilfe von Abschreckversuchen (s. später) gelingt, $E_b = \epsilon_b \cdot c_b \cdot d$ und damit die Konzentration c_b zu ermitteln, erhalten wir auch die Konstanten der Substanz a (NbOCl_3), nämlich:

$$c_a = c_{tot} - c_b \quad \text{und} \quad \epsilon_a = (E_{tot} - E_b)/d \cdot c_a.$$

b) *Apparatur*: Eine schematische Skizze der Anordnung, mit welcher die optischen Absorptionmessungen des Dampfes bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt worden sind, zeigt Fig. 5.

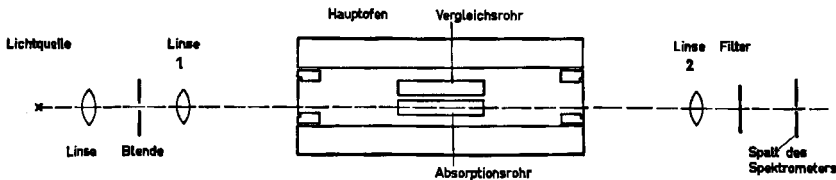


Fig. 5. Anordnung für die absorptionsspektrographischen Messungen

Als Lichtquelle mit spektral-kontinuierlichem Untergrund dient im sichtbaren Spektralgebiet ($\lambda\lambda$ 6500–3500 Å) eine Wolframbandlampe, im Ultravioletten ($\lambda\lambda$ 3700–2400 Å) eine Wasserstofflampe nach ALMASY. Beide Lichtquellen sind mittels Eisenwasserstoff-Widerständen gegen Netzschwankungen stabilisiert. Das durch einen ersten Achromaten (1) parallel gemachte Lichtstrahlenbündel durchsetzt abwechslungsweise, je nach Lage des senkrecht zur Strahlrichtung verschiebbaren Ofens, Vergleichs- bzw. Absorptions-Rohr und wird dann durch einen

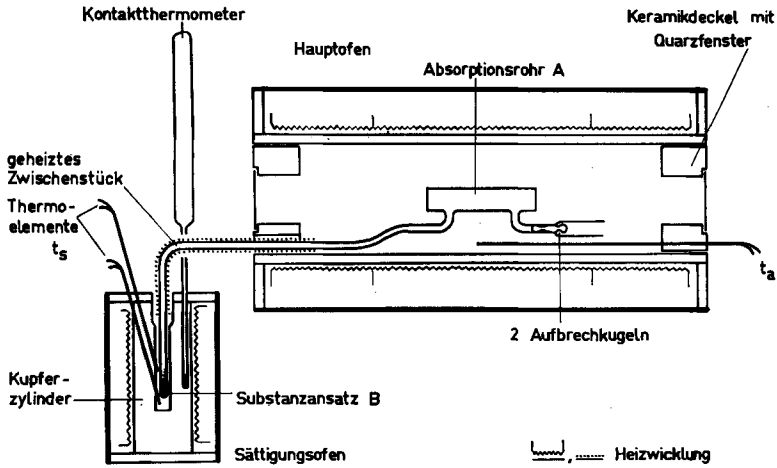


Fig. 6_a. Anordnung für Absorptionsmessungen am gesättigten Dampf

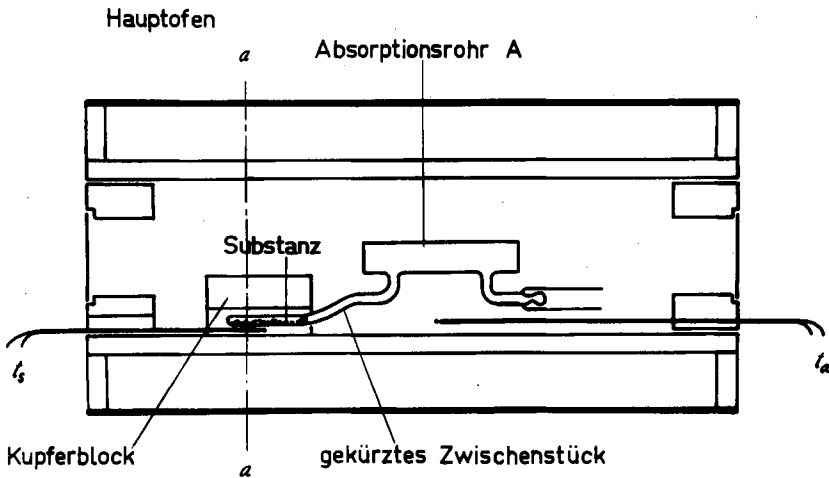


Fig. 6_b. Vereinfachte Anordnung für Absorptionsmessungen am überhitzten Dampf

zweiten Achromaten (2) auf den Spalt des Spektrometers fokussiert. Das registrierende Spektrometer der Firma LEEDS & NORTHRUP (Philadelphia) ist ein Gitterspektrometer in EBERT'scher Aufstellung mit rotierendem Plangitter (Replicä der Firma BAUSCH & LOMB mit 1220 Strichen/mm) und festem Konkavspiegel, in dessen Brennpunkten sich Eintritts- und Austritts-Spalt befinden. Hinter letzterem sitzt eine Photomultiplerröhre I P 28 der RCA. Da die hier untersuchten Absorptionen keine Bandenstruktur aufweisen, kann mit Spaltbreiten von 0,1 mm gearbeitet werden. Ein SPEEDOMAX-Schreiber, der über einen Verstärker mit dem Photomultiplier

in Verbindung steht, zeichnet die monochromatische Lichtintensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge auf, liefert also primär eine Durchlässigkeitskurve (I_0-I), die sich leicht in eine Extinktionskurve umzeichnen lässt. Im kurzwelligen Wellenlängengebiet (λ 3600–2400 Å) der Wasserstofflampe wird die 2. Gitterordnung benützt und die erste Ordnung mit einem Schwarzglas-Filter (UG-5 von SCHOTT oder Nr. 9863 von CORNING) unterdrückt. Auf der Durchlässigkeit dieser Filter beruht die kurzwellige Spektralgrenze bei λ 2400 Å, während die langwellige Grenze durch die sinkende Empfindlichkeit des Photomultipliers bei ca. λ 6500 Å gegeben ist.

Fig. 6_a zeigt die Versuchsanordnung für Absorptionsmessungen am gesättigten Dampf. Das im Hauptofen liegende Absorptionsrohr A wird jeweils auf eine Temperatur t_a gebracht, die 20–50°C höher liegt als die im Sättigungssofen herrschende Temperatur t_s . Zur Erzielung einer möglichst gleichmässigen Temperaturverteilung im Hauptofen können die Enden der dreigeteilten Heizwicklung des 60 cm langen Ofens stärker geheizt werden als die Ofenmitte. Der Temperaturabfall über das 15 cm lange Absorptionsrohr beträgt bei einer Temperatur von 300–600°C etwa 5–10°C.

Die optische Durchlässigkeit I_0 des kalten Absorptionsrohres wird jeweils vor Versuchsbeginn auf diejenige I'_0 des leeren Vergleichsrohres abgeglichen und dann an diesem gemessen. Eventuelle Änderungen des Durchlässigkeitsverhältnisses I_0/I'_0 während der oft mehrere Tage dauernden Heizversuche lassen sich jederzeit im sichtbaren Spektralgebiet (λ 6000 Å) kontrollieren, wo die Dämpfe keine Absorption aufweisen.

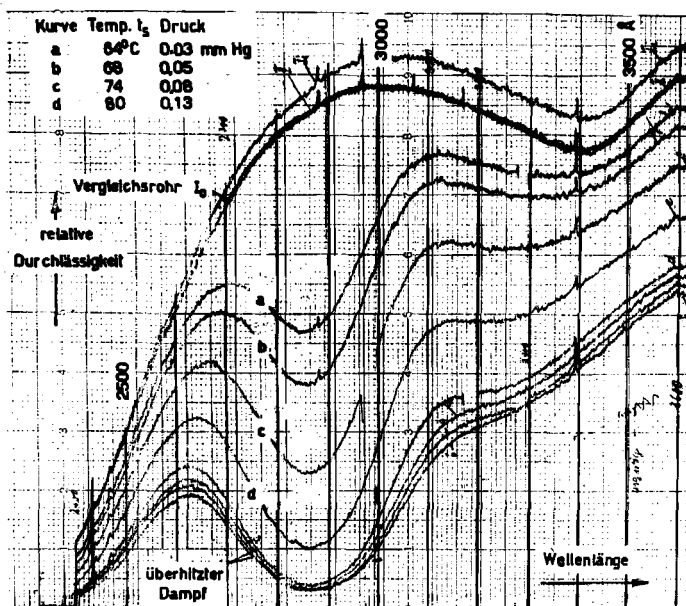


Fig. 7. Absorptionskurven von $NbCl_5$ bei verschiedenen Sättigungstemperaturen

c) *Ergebnisse.* – c₁) Die Absorption von reinem Niobpentachlorid-Dampf im Wellenlängengebiet λ 4500–2500 Å ist, analog wie diejenige vom Tantalpentachlorid⁷⁾, von einem von uns (W.) bei verschiedenen Sättigungstemperaturen t_s (60°–200°C), unter Berücksichtigung der von ALEXANDER & FAIRBROTHER gemessenen Dampfdrucke⁸⁾ für je zwei konstant gehaltene Temperaturen t_a (225° und 505° C) ermittelt

⁷⁾ K. WIELAND, *Chimia* 10, 262 (1956).

⁸⁾ K. M. ALEXANDER & F. FAIRBROTHER, *J. chem. Soc., Suppl.* 1949, 223.

worden. Hierbei muss die nur bis $t_s = 129^\circ\text{C}$ gemessene Dampfdruckkurve der englischen Autoren graphisch bis zu sehr viel niedrigeren Temperaturen extrapoliert werden, weil das starke Intensitätsmaximum von NbCl_5 -Dampf bei $\lambda 2850 \text{ \AA}$ ($\epsilon_{2850} = 10^4$) bereits bei einem Sättigungsdruck von 0,01 mm Hg (entsprechend einer Sättigungstemperatur t_s von $\sim 60^\circ\text{C}$) in Erscheinung tritt.

Fig. 7 zeigt einige für NbCl_5 typische Absorptionskurven bei verschiedenen Sättigungstemperaturen. Werte der Extinktionskoeffizienten ϵ_b von NbCl_5 finden sich in Tab. 6.

c₂) Die Totalabsorption des gesättigten Dampfes über NbOCl_3 wird in Abhängigkeit von der Sättigungstemperatur t_s gemessen. Dabei spielt die merklich höhere, konstant gehaltene Ofentemperatur t_a , die meist $390\text{--}450^\circ\text{C}$ beträgt, keine Rolle, wenn man von der Konzentrationsverdünnung $c(T_s/T_a)$ absieht. Frisch sublimiertes Oxidchlorid, das vorher unter Erwärmung auf 140°C im Hochvakuum von Pentachlorid befreit worden ist, zeigt bei Sättigungstemperaturen von $190\text{--}220^\circ\text{C}$ eine wenig charakteristische kontinuierliche Absorptionskurve, die von reinem NbOCl_3 herrühren dürfte. Steigert man die Sättigungstemperatur über 220°C , so erscheint nach kurzer Zeit die von NbCl_5 herrührende charakteristische Absorptionsbande bei 2850 \AA

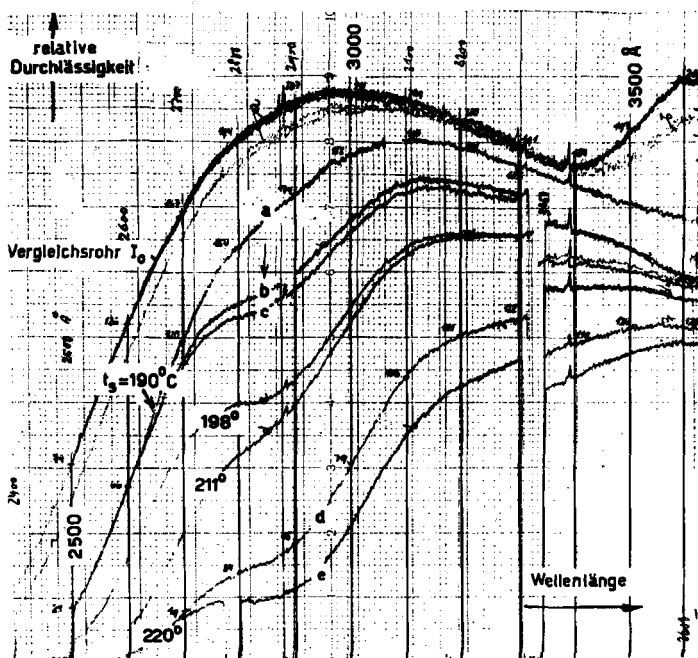


Fig. 8. Absorptionskurven bei Einstellung der Sättigungstemperatur t_s von unten her

und bleibt auch beim Abkühlen auf 190°C deutlich sichtbar. Erst wenn die Sättigungstemperatur auf 160°C abgefallen ist, so klingt mit der Gesamtabsorption auch die von NbCl_5 herrührende Teilabsorption langsam auf den Wert Null ab, offenbar zufolge einer Rückreaktion des Pentachlorids mit dem Bodenkörper. Freier NbCl_5 -Dampf

müsste sich ja bereits bei 65°C und erst recht bei 160°C durch starke Absorption zu erkennen geben. Bei jedem weiteren Aufheizen des Oxidchlorids auf 190°C und höher erscheint die von NbCl₅ herrührende Absorptionsbande sofort und verschwindet ebenso wieder beim Abkühlen auf 160–140°C⁹⁾. Das rätselhafte anfängliche Nicht-Erscheinen der Absorptionsbande von NbCl₅ bei frisch sublimiertem, (jungfräulichem) Oxidchlorid dürfte auf eine Zerfallshemmung zurückzuführen sein, die nach einmal erfolgter Zersetzung dahinfällt.

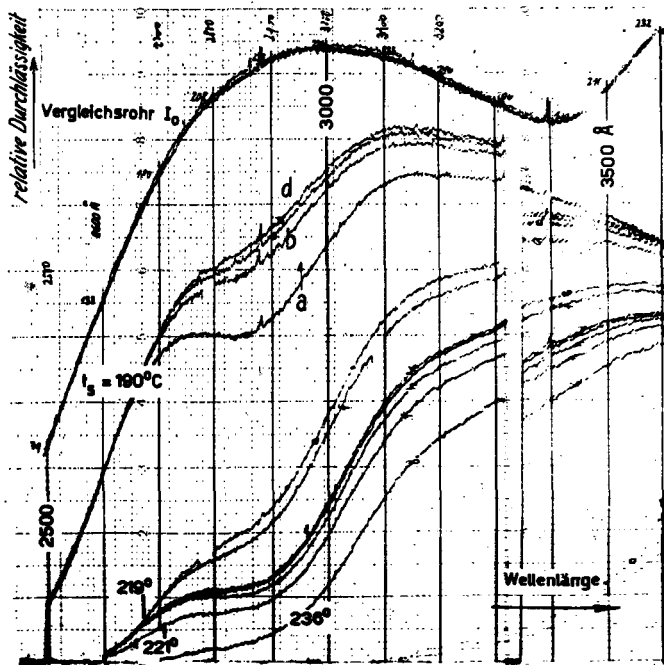


Fig. 9. Absorptionskurven bei Einstellung der Sättigungstemperatur t_s von oben her

Bei konstant gehaltener Sättigungstemperatur t_s ist die Totalabsorption, selbst nach einer Wartezeit von Stunden bis Tagen, etwas verschieden, je nachdem die Temperatur von oben her ($t_s > t_{s_0}$) oder von unten her ($t_s < t_{s_0}$) eingestellt wird. Die Dauer der Einstellzeit hängt vor allem von der Länge des Weges zwischen dem Ort B der Substanz und dem Absorptionsrohr A (s. Fig. 6_a) ab. Im Interesse einer Verkürzung der Einstellzeit sowie im Hinblick auf die später zu besprechenden Versuche am überhitzten Dampf haben wir die Anordnung gemäss Figur 6_a in diejenige gemäss Figur 6_b vereinfacht. Trotz Wegfall eines separat heizbaren Sättigungsofens lassen

⁹⁾ Erst im Verlauf von zahlreichen, oft über Wochen sich erstreckenden Versuchen verbleibt schliesslich eine restliche, von NbCl₅ herrührende Absorption übrig, die einem Partialdruck von 0,01–0,03 mm Hg entspricht und die auch bei langdauerndem «Tempern» bei einer Temperatur von 160°C nicht mehr verschwindet. Mit dieser Erscheinung könnte die Bildung von kleinen Mengen eines erst braunen und dann schwarz werdenden Zersetzungsproduktes im Kondensat zusammenhängen, welches auch bei über 500°C nicht mehr verdampft (s. Dissertation).

sich auch mit dieser Anordnung Absorptionsmessungen am *gesättigten* Dampfe ausführen, da die Temperatur t_s an der Stelle a immer um 30–50°C niedriger ist als die in der Ofenmitte herrschende Temperatur. Allerdings kann mit dieser Anordnung die Sättigungstemperatur nur auf $\pm 2^\circ\text{C}$ sicher reproduziert werden, d. h. etwa 5mal weniger genau als mit der Anordnung nach Fig. 6_a.

Tabelle 3. *Totale Extinktionswerte $E_a + E_b$ (obere Zahlenreihe) und prozentualer Konzentrationsanteil $\beta(\%)$ von NbCl_5 (untere Zahlenreihe) in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ und von der Sättigungstemperatur t_s ($^\circ\text{C}$)*

t_s ($^\circ\text{C}$) \diagdown λ (\AA)	205°	215°	225°	234°	244°	254°	265°
2800	237 (-1,4)	465 1,21	508 1,71	525 1,89			
2900	104 (-1,4)	366 1,25	420 1,92	460 2,35			
3000	41 (-1,5)	262 1,35	304 1,90	340 2,37			
3100		177 1,28	206 1,81	228 2,22	374 (2,92)		
3200		127 1,28	149 1,83	169 2,32	280 5,10		
3300		93 1,19	114 1,87	132 2,44	208 4,90	183 4,09	
3400		57 (0,67)	81 1,66	98 2,37	157 4,82	154 4,74	
3500		41 (0,50)	56 (1,32)	70 2,12	122 5,07	120 5,00	99 3,73
3600		22 (0,20)	32 (0,56)	47 (1,66)	89 4,71	84 4,36	67 3,59
3700		22 (-0,30)	15 (0,10)	32 (1,20)	65 4,30	65 4,30	55 3,35
mittl. $\beta(\%)$		1,3	1,8	2,3	4,8	4,5	3,5

Die Figuren 8 und 9 zeigen je eine bei konstanter Sättigungstemperatur t_s (190°C) erhaltene Schar von Absorptionskurven a, b, c, d in Abhängigkeit von der Einstellzeit, wie sie sich mit der vereinfachten Anordnung gemäss Figur 6_b ergibt. Dabei ist die Sättigungstemperatur in Fig. 8 von unten ($t_s < t_{s_0}$), in Fig. 9 von oben ($t_s > t_{s_0}$) her erreicht worden. Typisch für die zur Sättigungstemperatur 190°C gehörenden Kurven ist, dass sie im kurzwelligen Teil, unterhalb $\sim \lambda$ 2700 \AA , wo bei dem gegebenen Druck fast die ganze Absorption nur von NbOCl_3 herrührt, zusammenfallen. Sie divergieren also nur im langwelligeren UV., wo die von NbCl_5 stammende Absorption liegt.

Kurve a in Fig. 8 entspricht bei einer soeben von *unten* her erreichten Sättigungstemperatur von 190°C der Absorption des frisch sublimierten («jungfräulichen») Oxidchlorids, welches praktisch frei von Pentachlorid ist (keine Einsattelung bei λ 2850 Å). Die Kurven b und c sind «Gleichgewichtskurven», die nach sehr langer Wartezeit bzw. nach Erhitzen auf 260°C, nachherigem Abkühlen auf 160°C und erneutem Einstellen auf 190°C erhalten worden sind. Bei Kurve a von Fig. 9 ist die Sättigungstemperatur von 190°C soeben von *oben* her erreicht worden; der noch nicht im Gleichgewicht befindliche Partialdruck an NbCl_5 entspricht daher noch einer höheren Sättigungstemperatur. Erst nach mehreren Stunden wird die Gleichgewichtskurve d erreicht, die sich praktisch mit den Kurven b und c von Figur 8 deckt.

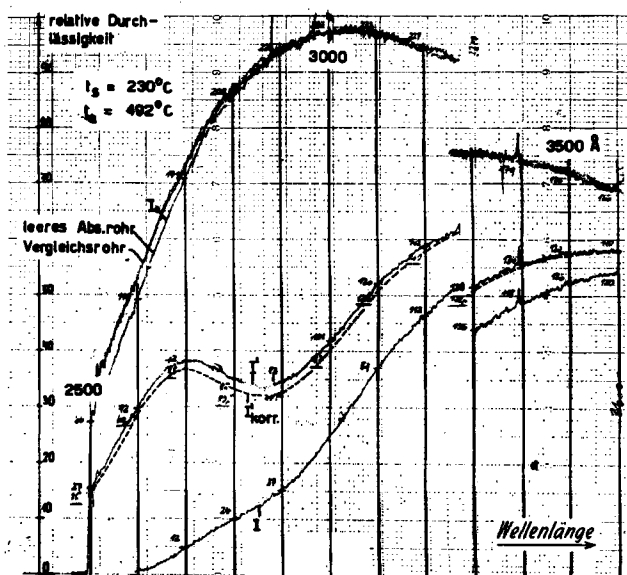


Fig. 10. Aus einem Abschreckversuch erhaltene Absorptionskurven

Aus derartigen, für ein *heterogenes* Gleichgewicht typischen Absorptionskurven erhält man schliesslich für verschiedene konstante Sättigungstemperaturen die in Tab. 3, obere Zahlenreihe, angegebenen und einigermaßen reproduzierbaren Werte der totalen Extinktion $E_{tot} = E_a + E_b$. (Die darunter stehenden Zahlenwerte β % können erst mit Hilfe der später diskutierten Abschreckversuche ermittelt werden.)

c₃) *Abschreckversuche zur Ermittlung der Teilabsorption von NbCl_5* . Mit der in Fig. 6_a dargestellten Apparatur, aber unter Verwendung eines *horizontal* liegenden Sättigungsofens, der rasch von dem (jetzt *nicht* abgewinkelten) Ansatzrohr B weggezogen werden kann, werden mit zwei verschiedenen Proben von Oxidchlorid je eine Reihe von Abschreckversuchen durchgeführt. Daraus lässt sich der Partialdruck an NbCl_5 im gesättigten Dampf über Nioboxidchlorid bestimmen. Der Gang eines derartigen Abschreckversuches sei an Hand der Kurven der Fig. 10 erläutert.

Zunächst wird das im Hauptofen liegende Absorptionsrohr A sowie das separat heizbare, horizontal aus dem Ofen herausragende Ansatzrohr auf eine konstante Temperatur t_a (z. B. 500°C)

geheizt, während das die Substanz enthaltende Rohrende B auf Zimmertemperatur belassen wird. Dann wird der Sättigungssofen, der sich bereits auf der gewünschten Sättigungstemperatur t_s (z. B. 230°C) befindet, über das kalte Rohrende geschoben. Die nun allmählich einsetzende Absorption wird bei konstanter Wellenlänge $\lambda = 2850 \text{ \AA}$, dem Absorptionsmaximum von NbCl_5 -Dampf, zeitlich verfolgt, bis sich nach 1–2 Tagen ein maximaler konstanter Wert einstellt. Jetzt wird die in Fig. 10 mit I bezeichnete Absorptionskurve aufgenommen, welche der von NbOCl_3 und NbCl_5 herrührenden totalen Absorption entspricht. Dann wird der Sättigungssofen rasch weggezogen und das herausragende Rohrende mit Wasser abgeschreckt, worauf die Absorption innerhalb einer Zeit von etwa 12 Min. auf den Wert Null zurückgeht und sich aller Dampf aus dem Absorptionsrohr A in das kalte Rohrende B kondensiert. Inzwischen wird der Sättigungssofen auf eine niedrigere konstante Temperatur (z. B. 140°C) gebracht, bei welcher nur das leicht flüchtige NbCl_5 verdampft, und dann wieder über das kalte Rohrende B geschoben (Zeit $\tau = 0$). Das rasche Erscheinen der nur von NbCl_5 herrührenden Absorption wird nun wieder bei konstanter Wellenlänge ($\lambda = 2850 \text{ \AA}$) zeitlich registriert. Die Absorption erreicht nach 5–6 Min. ein Maximum, fällt dann aber wieder langsam ab infolge Rückreaktion des NbCl_5 -Dampfes mit dem Bodenkörper, um erst nach Stunden bis Tagen den Wert Null zu erreichen. Beim Erreichen des Absorptionsmaximums, also nach 5–6 Min., wird wieder eine Absorptionskurve aufgenommen (Kurve I' in Fig. 10), die nur von NbCl_5 herrührt. An Hand der zeitlich registrierten Rekombinationskurve muss nachträglich Kurve I' auf die Konzentration zur Zeit $\tau = 0$ korrigiert werden: Kurve I' von Fig. 10.

Aus den gemessenen Extinktionswerten $E_b = \log(I_0/I)$ der Kurve I' erhält man, mit Benützung der in Tabelle 6 angeführten ϵ_b -Werte von NbCl_5 , die Konzentration $c_b = E_b/\epsilon_b \cdot d$ bzw. den entsprechenden Partialdruck $p = p_0(T/273^\circ)$ von NbCl_5 . (Im Beispiel der Fig. 10 beträgt $c_b = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$, $p_0 = 0,085 \text{ mm Hg}$, $p(230^\circ\text{C}) = 0,157 \text{ mm Hg}$, wobei $p_0 = 1 \text{ mm Hg}$ einer

Tabelle 4. Ergebnisse der Abschreckversuche bei steigender Sättigungstemperatur t_s

Vers. Nr.	τ_E (h)	t_s (°C)	t_a (°C)	p_{tot} (mm Hg)	p_{oxy} (mm Hg)	p_{penta} (mm Hg)	$\beta\%$ (NbCl_5)
1	20	200	306	0,86	0,85	0,008	0,9
2	30	219	324	2,77	2,75	0,021	0,8
3	28	231	320	5,72	5,66	0,063	1,1
4	22	240	323	9,85	9,51	0,34	3,5
5	22	242	317	11,1	10,6	0,49	4,4
6	42	260	318	29,1	28,1	1,02	3,5
7	36	262	321	32,3	31,1	1,23	3,8
8	39	274	364	68,7	66,5	2,20	3,2
9	38	307	366	271	266	4,86	1,8
10	44	336	401	933	920	13,0	1,4

Tabelle 5. Ergebnisse der Abschreckversuche bei konstanter Sättigungstemperatur und veränderlicher Ofentemperatur t_a

Vers. Nr.	τ_E (h)	t_s (°C)	t_a (°C)	p_{tot} (mm Hg)	p_{oxy} (mm Hg)	p_{penta} (mm Hg)	$\beta\%$ (NbCl_5)
11	48	231	296	5,9		0,035	0,6
12	48	231	298	5,7		0,14	2,5
13	49	229	300	5,2		0,17	3,2
14	42	230	377	5,6		0,21	3,7
15	46	230	492	5,6	5,35	0,24	4,4
16	50	230	493	5,6	5,35	0,25	4,5
17	36	230	487	5,6	5,35	0,25	4,5
18	38	231	293	5,7	5,45	0,23	4,1

Konzentration von $5,87 \cdot 10^{-5}$ g·mol/l entspricht.) Subtraktion des Partialdruckes $p(\text{NbCl}_5)$ von dem aus der Sättigungstemperatur t_s bekannten Totaldruck p_{tot} (s. Tab. 1) liefert auch den Partialdruck $p(\text{NbOCl}_3)$ von reinem NbOCl_3 , unter der Voraussetzung, dass im Gleichgewichtsdampf keine weiteren gasförmigen Komponenten vorhanden sind (s. später).

Auf diese Weise erhält man aus zwei Versuchsreihen, deren Ergebnisse aus den Tab. 4 und 5 entnommen werden können, die Partialdrucke von NbCl_5 und von NbOCl_3 im gesättigten Dampf des kondensierten (c) Nioboxidchlorids. Die für jeden einzelnen Abschreckversuch benötigte Zeitdauer τ_E ist in den Tabellen 4 und 5 in Stunden (h) angegeben.

In der ersten, bei *steigender Sättigungstemperatur* t_s durchgeführten Versuchsreihe (s. Tab. 4) nimmt der *prozentuale* Anteil an NbCl_5 $\beta(\%) = 100 \cdot p(\text{NbCl}_5)/p_{tot}$ mit der Sättigungstemperatur bis etwa 240°C zu, um dann konstant zu bleiben bzw. sogar wieder abzunehmen. Genau denselben Verlauf zeigen auch die weiter oben erwähnten $\beta(\%)$ -Werte (s. Tab. 3). Die Abschreckversuche der zweiten Versuchsreihe (s. Tab. 5) werden mit einer anderen Substanzprobe bei *konstant gehaltener Sättigungstemperatur* (230°C), aber variabler Hauptofentemperatur $t_a > t_s$ durchgeföhrt. Wenn auch in diesem Falle zunächst ein Anstieg von $\beta(\%)$ beobachtet wird (s. Versuche 11 bis 15), so kann dieser doch nicht durch die Temperatur t_a , sondern nur durch ein sehr langsames Einstellen des Dampf-Gleichgewichtes über Nioboxidchlorid bedingt sein. In der Tat bestätigen alle unsere bisherigen Versuche, dass bei einer unterhalb von 240°C liegenden Sättigungstemperatur, unabhängig von der Hauptofentemperatur t_a , das Gleichgewicht erst nach mehreren über Tage bis Wochen sich erstreckenden Abschreckversuchen erreicht wird. Offenbar ist bei $t_s = 230^\circ\text{C}$ das Gleichgewicht erst beim 5. Abschreckversuch (Nr. 15 von Tab. 5), d. h. nach einer Zeitdauer von insgesamt 233 Std. nahezu erreicht. Im Gleichgewicht (Versuche Nr. 15–17) bewirkt eine Senkung der Temperatur t_a um volle 200°C (Versuch 18) praktisch keine Veränderung des Partialdruckes $p_{pen'a}$ mehr.

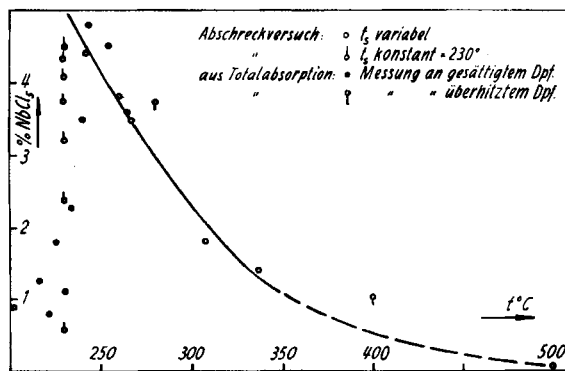


Fig. 11. Prozentualer Anteil an NbCl_5 ($\beta\%$) in Abhängigkeit von der Sättigungstemperatur t_s von NbOCl_3 .

Das Dampfgleichgewicht wird also durch die Bodenkörpertemperatur t_s bestimmt, die Abspaltung vom NbCl_5 aus NbOCl_3 muss *in der festen Phase* erfolgen. Die Zeitdauer, welche zur Einstellung des heterogenen Gleichgewichtes erforderlich ist, hängt stark von der Temperatur t_s ab. Erst oberhalb einer Sättigungstemperatur von un-

gefähr 240°C darf damit gerechnet werden, dass sich das Gleichgewicht in messbarer Zeit wirklich einstellt. Aus diesem Grunde müssen alle bei $t_s < 240^\circ\text{C}$ gemessenen Konzentrationen c_b , sowohl die aus der Totalabsorption (s. Tab. 3) als auch die aus den Abschreckversuchen der Tabelle 4 ermittelten, als Nicht-Gleichgewichtswerte angesehen werden. Der anfängliche Anstieg von $\beta\%(\text{NbCl}_5)$ in der Versuchsreihe der Tab. 5 (bis zur punktierten Linie) ist also lediglich auf ein Nichterreichen des Gleichgewichtes zurückzuführen.

Trägt man den aus verschiedenen optischen Versuchen (s. Tab. 3, 4 und 5) bestimmten prozentualen Anteil an NbCl_5 ($\beta\%$) in Abhängigkeit von der Sättigungstemperatur auf (s. Fig. 11), so zeigt sich, dass $\beta\%$ oberhalb von 240°C , wo mit einem Gleichgewicht gerechnet werden darf, mit steigender Sättigungstemperatur *abnimmt*, und zwar von ca. 4,5% bei 240°C bis gegen 0% bei $\sim 500^\circ\text{C}$. Alle unterhalb 240°C gemessenen Werte fallen als zu klein heraus (Nicht-Gleichgewichtswerte).

c₄) *Extinktionskoeffizient von NbOCl₃*. Bei Kenntnis der Gleichgewichts-Partialdrucke bzw. der entsprechenden Konzentrationen $c_a(\text{NbOCl}_3)$ und $c_b(\text{NbCl}_5)$ erhält man aus den früher gemessenen totalen Extinktionswerten $E_{tot} = E_a + E_b$ (s. Tab. 3) durch Subtraktion der aus den Abschreckversuchen ermittelten Extinktionswerte E_b von NbCl_5 auch die Extinktionskoeffizienten von NbOCl_3 : $\epsilon_a = (E_{tot} - E_b)/d \cdot c_a$. Erst jetzt, bei Kenntnis von ϵ_a und ϵ_b , können wir nachträglich zu jedem Wert $E_{tot} = d(c_a \cdot \epsilon_a + c_b \cdot \epsilon_b)$ die einzelnen Partialkonzentrationen c_a und c_b bzw. den in Tab. 3 angegebenen prozentualen Anteil an NbCl_5 $\beta(\%) = 100 \cdot c_b/c_{tot}$ ermitteln.

Tab. 6 enthält ausser den früher gemessenen Extinktionskoeffizienten ϵ_b von NbCl_5 die mit ihrer Hilfe aus den Abschreckversuchen gewonnenen Extinktionskoeffizienten ϵ_a von NbOCl_3 . Die entsprechenden Extinktionskurven zeigt Fig. 12.

Tabelle 6. *Extinktionskoeffizienten ϵ_b von NbCl_5 und ϵ_a von NbOCl_3*

λ (Å)	ϵ_b	ϵ_a	λ (Å)	ϵ_b	ϵ_a	λ (Å)	ϵ_b	ϵ_a
2600	4170	870	3600	1380	25	4600	76	2,4
2700	5900	560	3700	1050	20	4700	50	2,0
2800	8900	360	3800	810	16	4800	32	1,6
2900	9800	240	3900	645	12,5	4900	21	1,3
3000	7600	160	4000	525	10	5000	16	1,0
3100	5400	107	4100	390	7,8			
3200	4000	77	4200	280	6,2			
3300	3120	56	4300	210	5,0			
3400	2450	42	4400	160	3,9			
3500	1820	32	4500	107	3,1			

Die ungewöhnlich grosse Streuung von bis zu 40% in den ϵ_a -Werten von NbOCl_3 erklärt sich einfach durch die Streuung der aus den Abschreckversuchen ermittelten Konzentrationen c_b von NbCl_5 und damit der (zur Ermittlung von ϵ_a benötigten) Extinktionen E_b . Vermutlich wird beim raschen Kondensieren (Abschrecken) ein Teil des NbCl_5 -Dampfes im festen Oxidchlorid eingeschlossen und beim nachherigen Wiederaufheizen auf $120\text{--}160^\circ\text{C}$ nicht oder nicht gleich wieder frei, so dass die optisch bestimmte Menge an NbCl_5 fallweise mehr oder weniger unterhalb der Gleichgewichtskonzentration liegen wird. Aus der Tatsache, dass man für eine bestimmte Wellenlänge, aber bei verschiedenen Sättigungstemperaturen t_s des Nioboxidchlorids inner-

halb der ziemlich grossen Fehlergrenze denselben Wert $\varepsilon_a(\lambda) = (E_{tot} - E_b)/d \cdot c_a$ erhält, darf immerhin geschlossen werden, dass die Differenz $E_{tot} - E_b = E_a$ einem einheitlichen Stoffe a, eben dem $NbOCl_3$, zugeschrieben werden kann. Das spricht also dafür, dass im Sättigungsdampf ausser den Stoffen a ($NbOCl_3$) und b ($NbCl_5$) keine weiteren gasförmigen Komponenten mehr vorhanden sind.

c_6) Die Absorption des überhitzten Dampfes wird unter Benützung der in Figur 6_b abgebildeten Anordnung (ohne Sättigungssofen) untersucht.

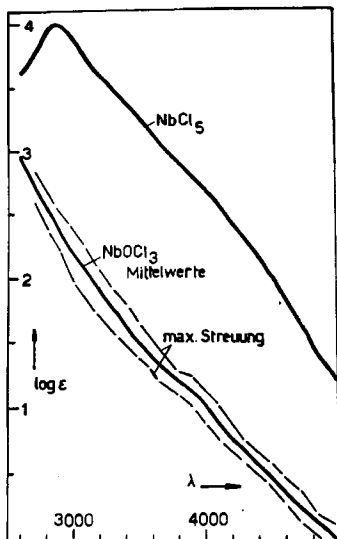


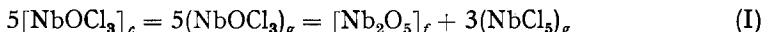
Fig. 12. Extinktionskurven von $NbCl_5$ und $NbOCl_3$

Trotz Wegfall des Sättigungssofens kann doch die am Orte (a) der Substanz gemessene Temperatur, die immer 30–50°C niedriger liegt als die in der Ofenmitte herrschende, als Sättigungstemperatur t_s dienen. Daher lässt sich die Konzentration, bei welcher gerade alle Substanz verdampft ist, optisch wie folgt bestimmen: Man registriert bei konstanter Wellenlänge die Absorption in Abhängigkeit von der zeitlich langsam ansteigenden Sättigungstemperatur bis zum Knickpunkt, bei welchem die Kurve horizontal abbiegt. Dieser Punkt bestimmt dann die maximale Sättigungstemperatur (in unserem Falle 270°C) bzw. den entsprechenden Sättigungsdruck (48,5 mm Hg), bei welchem die Substanz völlig verdampft ist (Konzentration $c = 1,43 \cdot 10^{-3}$ mol/l).

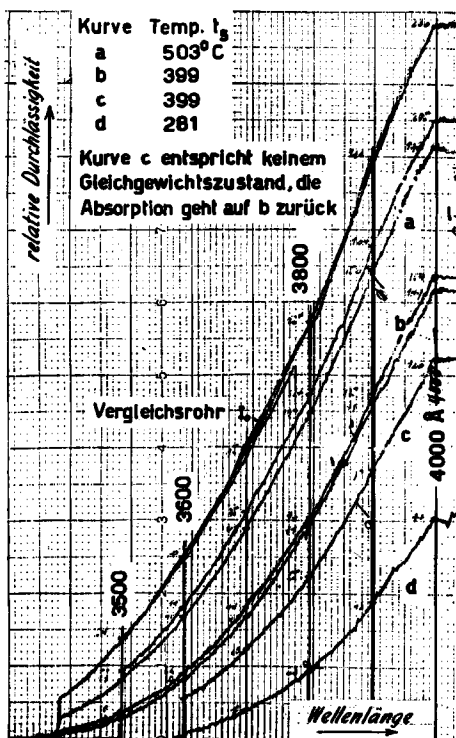
Die Absorption von $NbOCl_3$ bei einer Konzentration von $1,43 \cdot 10^{-3}$ mol/l bzw. bei einem Druck von 48,5 mm Hg (bei 270°C) ist zufolge der Anwesenheit von $(NbCl_5)_g$ unterhalb der Wellenlänge λ 3500 Å praktisch total und muss daher am besten im langwelligen UV., λ 3500–4000 Å, untersucht werden (s. Fig. 13, Kurve d). Sie nimmt oberhalb der maximalen Sättigungstemperatur von 270°C mit steigender Temperatur ab und erreicht bei $\sim 500^\circ C$ einen nahezu konstanten minimalen Wert (Kurven a in Fig. 13), welcher der schwachen Absorption des reinen $(NbOCl_3)_g$ zugeschrieben werden muss. Beim Wiederabkühlen wächst die Absorption in reversibler Weise wieder an: Die Doppelkurven a und b sind je beim Aufheizen bzw. Abkühlen aufgenommen worden.

Schon die früher erwähnten Versuche am gesättigten Dampf (s. Fig. 11) haben gezeigt, dass die thermische Zersetzung von $NbOCl_3$ bzw. der daraus resultierende prozentuale Anteil an $NbCl_5$ ($\beta\%$) mit steigender Temperatur zurückgeht. Das muss

offenbar auch gelten, wenn kein festes NbOCl_3 mehr (wohl aber ein festes Zersetzungsprodukt) vorhanden ist. Die plausible Annahme, dass die Zersetzung von NbOCl_3 gemäss Gleichung I vor sich geht, bedeutet, dass Pentachlorid bei steigender Tempe-



ratur mit dem festen Zersetzungsprodukt $[\text{Nb}_2\text{O}_5]_f$ unter Bildung von $(\text{NbOCl}_3)_g$ zurückreagiert, also aus der Gasphase verschwindet. Obwohl bei dieser Reaktion mehr Mole $(\text{NbOCl}_3)_g$ entstehen als Mole $(\text{NbCl}_5)_g$ verschwinden, muss doch die Totalabsorption $E_a + E_b$ abnehmen, weil der Extinktionskoeffizient ϵ_a von NbOCl_3 sehr



Figur 13. Absorption des überhitzten Dampfes bei einer Konzentration von $1,43 \cdot 10^{-3}$ mol/l

viel kleiner, bei λ 4000 Å z. B. rund 50mal kleiner ist als derjenige ϵ_b von NbCl_5 (s. Tab. 6). Auf Grund dieser Annahme berechnet sich aus den Absorptionskurven der Fig. 13 der prozentuale Anteil ($\beta\%$) an NbCl_5 im überhitzten Dampf zu $\sim 3,7\%$ bei 280°C bzw. $\sim 1\%$ bei 400°C bzw. $\sim 0\%$ bei 500°C . Diese nicht sehr genauen $\beta(\%)$ -Werte fügen sich immerhin folgerichtig in die früheren, am gesättigten Dampf erhaltenen Ergebnisse ein (s. Fig. 11). Sie bestätigen jedenfalls den früheren Befund, dass mit steigender Erhitzung von NbOCl_3 der prozentuale Anteil an NbCl_5 zurückgeht.

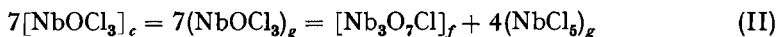
V. Diskussion der Ergebnisse

a) *Reaktionskinetische Betrachtungen.* Aus unseren Versuchen muss geschlossen werden, dass der Zerfall des Oxidchlorids in der festen Phase, also beim Verdampfen erfolgt. Beim Aufheizen der festen Substanz stellt sich das Verdampfungsgleich-

gewicht $[\text{NbOCl}_3]_c = (\text{NbOCl}_3)_g$ in wenigen Minuten ein. Bis zur Erreichung des vollständigen thermischen Gleichgewichts, d. h. bis zur Einstellung des Gleichgewichtsdruckes an NbCl_5 , wird längere Zeit verstreichen, während welcher sich die Oberfläche des festen Oxidchlorids mehr und mehr mit einer Schicht des entstehenden Bodenkörpers (Nb_2O_5 oder $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$, s. später) bedeckt, durch die hindurch $(\text{NbOCl}_3)_g$ und $(\text{NbCl}_5)_g$ diffundieren müssen. Diese schwer abschätzbare Diffusionszeit, die viele Stunden bis Tage betragen mag, dürfte für die unregelmässige Einstellung des Partialdruckes von NbCl_5 verantwortlich sein.

Leichter lässt sich die zusätzliche Zeit schätzen, innerhalb welcher das gasförmige NbCl_5 von der Oberfläche der festen Substanz (B) bis ins Absorptionsrohr (A, s. Fig. 6_a), d. h. durch das ca. 60 cm lange, mit NbOCl_3 -Dampf angefüllte Verbindungsrohr hindurchdiffundiert. Man berechnet für einen runden Druck von 100 mm Hg an NbOCl_3 Zeiten von der Grössenordnung von wenigen Stunden. Diese Diffusionszeit muss durch eine Verkürzung des Verbindungsstückes, wie sie in der Anordnung der Fig. 6_b, verwirklicht worden ist, im Quadrat der verkürzten Strecke zurückgehen, was mehrere Versuche in halbquantitativer Weise bestätigen konnten (Näheres siehe Dissertation).

b) *Die Zerfallsreaktion von NbOCl_3 .* Unsere Versuche sprechen dafür, dass beim Verdampfen von Nioboxidchlorid als *gasförmige* Komponenten nur NbOCl_3 und NbCl_5 entstehen. Etwa gebildetes Chlorgas müsste sich absorptionsspektrographisch leicht nachweisen lassen. Die Entstehung von Sauerstoff ist in Gegenwart von NbCl_5 sehr unwahrscheinlich, da dieser Dampf umgekehrt mit Sauerstoff unter Bildung von NbOCl_3 reagiert. Bei der Entstehung von $(\text{NbCl}_5)_g$ aus Nioboxidchlorid muss daher *noch ein fester Bodenkörper* entstehen, als welcher in erster Linie Niobpentoxid $[\text{Nb}_2\text{O}_5]_f$ in Frage kommt, entsprechend der mehrfach erwähnten Reaktionsgleichung I. Diese Gleichung ist so zu verstehen, dass Nioboxidchlorid beim Verdampfen zu einem kleinen Teil in festes Niobpentoxid und gasförmiges Niobpentachlorid zerfällt, dass also das Gleichgewicht überwiegend auf der linken Seite liegt, und dies um so mehr, je höher die Temperatur ist. Daher ist bisher vor allem der umgekehrte Vorgang, die Bildung von NbOCl_3 beim Erhitzen von $[\text{Nb}_2\text{O}_5]_c$ und $(\text{NbCl}_5)_g$ beobachtet worden¹⁰⁾. Kürzlich haben indessen SCHÄFER & KAHLBERG¹¹⁾ einen beim Sublimieren von Nioboxidchlorid erhaltenen weissen Rückstand röntgenographisch nicht als Nb_2O_5 , sondern als $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ identifizieren können. Statt Reaktion I, die möglicherweise nur einem metastabilen Gleichgewicht entspricht (s. ¹¹⁾), muss daher besonders bei hohen Temperaturen ($> 400^\circ\text{C}$) auch die Reaktion II in Betracht gezogen werden:



Die röntgenographischen Untersuchungen unserer eigenen Sublimationsrückstände, die aus Aufbereitung der Substanz unter Sublimation im geschlossenen evakuierten Gefäss bei maximal 400°C entstanden sind, ergibt in zwei Fällen die Tieftemperatur-Form von Nb_2O_5 und in zwei weiteren Fällen das Diagramm von $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ ¹²⁾. Die

¹⁰⁾ H. S.-CL. DEVILLE & L. TROOST, C. r. hebd. Séances Acad. Sc. 64, 294 (1867).

¹¹⁾ H. SCHÄFER & F. KAHLBERG, Z. anorg. allg. Chem. 305, 327 (1960).

¹²⁾ Herrn Prof. H. LABHART (CIBA, Basel) sind wir für die Aufnahmen und für die Identifikation der DEBYE-SCHERRER-Diagramme, Herrn Prof. H. SCHÄFER (Münster i. W.) für die Überlassung eines Diagrammes von $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ zu grossem Dank verpflichtet.

braunschwarzen Rückstände, die bei langdauernden Versuchen in kleiner Menge auftreten (s. früher), erweisen sich zu ungefähr $\frac{2}{3}$ als Nb_3O_7Cl und zu $\frac{1}{3}$ als unbekannte Substanz. Wir müssen daher beide Reaktionen I und II als gleicherweise möglich in Betracht ziehen.

Der Gesamtdruck p_{tot} über Nioboxidchlorid in Abhängigkeit von der Sättigungstemperatur $T_s = t_s + 273^\circ C$ wird durch unsere frühere Gleichung (a_0) wiedergegeben. Subtrahiert man bei gegebener Sättigungstemperatur T_s vom Gesamtdruck den optisch ermittelten Partialdruck $p(NbCl_5)$, so erhält man den Partialdruck an reinem $NbOCl_3$ $p(NbOCl_3)$, der sich formelmässig durch folgende Gleichung (a) darstellen lässt:

$$\log p_{atm}(NbOCl_3) = 10,719 - 6478/T \quad (a).$$

Bei Kenntnis der Partialdrucke von $NbCl_5$ und $NbOCl_3$ berechnen sich die Gleichgewichtskonstanten:

$$K_p(I) = \frac{p^3(NbCl_5)}{p^5(NbOCl_3)} \quad (I), \quad K_p(II) = \frac{p^4(NbCl_5)}{p^7(NbOCl_3)} \quad (II)$$

der vorhin erwähnten Gleichungen I und II, (s. Tab. 7). Die in Tabelle 7 berechneten Werte $\log K_p(I)$ und $\log K_p(II)$ lassen sich für das Temperaturintervall 500–610°K durch folgende Gleichungen wiedergeben:

$$(I_a) \log K_{p_{atm}}(I) = -35,9 + 18350/T, \quad \Delta H_I(550^\circ) = -84,0 \text{ kcal/mol},$$

$$(II_a) \log K_{p_{atm}}(II) = -51,8 + 26700/T, \quad \Delta H_{II}(550^\circ) = -122 \text{ kcal/mol}.$$

Tabelle 7. Total- und Partialdrucke über $NbOCl_3$ und daraus berechnete Gleichgewichtskonstante der Gleichungen I und II

$t_s^\circ C$	$\frac{1}{T^\circ K}$	a) p_{tot} (mm Hg)	$NbCl_5$ (%)	b_1 p_{penta} (mm Hg)	b_2 p_{penta} (mm Hg)	c) p_{oxi} (mm Hg)	d) p_{oxi} ber.	e) $\log K_p$ (I) (atm)	f) $\log K_p$ (II) (atm)	g) p_{oxi} (mm Hg)	h) p_{penta} (mm Hg)	$NbCl_5$ (%)
230°	1,988	5,6	4,5	0,25	0,30	5,3	5,3	+0,335	+1,165	11,2	0,13	1,15
242°	1,942	11,0	4,5	0,49	0,49	10,5	10,5	-0,274	+0,255			
244°	1,934	12,3	4,6	0,56	0,53	11,7	11,8	-0,335	+0,158			
254°	1,898	21,2	4,3	0,91	0,79	20,3	20,3	-0,900	-0,674			
260°	1,876	29,1	3,5	1,02	1,00	28,1	27,9	-1,456	-1,454			
262°	1,869	32,3	3,8	1,23	1,07	31,1	30,9	-1,433	-1,448			
265°	1,859	37,7	3,4	1,28	1,20	36,4	36,2	-1,722	-1,856			
274°	1,828	59,3	3,2	1,90	1,67	57,4	57,2	-2,200	-2,555			
306,5°	1,727	271	1,8	4,90	5,1	266	265	-4,292	-5,571	288	4,0	1,35
336°	1,642	933	1,4	13,1	12,4	920	918	-5,706	-7,635	791	11,6	1,4
experimentell						berechnet				nach Sch. & K. ¹¹⁾		
a) aus Formel (a_0) in mm Hg: $\log p_{tot} = 13,533 - 6433/T^\circ$. b ₁) aus gemessenem E_b und bekanntem ϵ_b . b ₂) aus Formel (in mm Hg): $\log p = 8,779 - 4680/T^\circ$. c) $p_{oxi} = p_{tot} - p_{penta}$ (experimenteller Wert). d) aus Formel (a) in mm Hg: $\log p_{oxi} = 13,600 - 6478/T^\circ$. e) $\log K_p(I) = 3 \cdot \log p_{penta} - 5 \cdot \log p_{oxi}$ (in atm). f) $\log K_p(II) = 4 \cdot \log p_{penta} - 7 \cdot \log p_{oxi}$ (in atm). g) aus Formel (in mm Hg): $\log p_{oxi} = 11,673 - 5344/T^\circ$ h) aus Formel (in mm Hg): $\log p_{penta} = 10,409 - 5691/T^\circ$ } nach SCHÄFER & KAHLBERG ¹¹⁾												

Aus jeder der durch Gleichung I bzw. II bestimmten Reaktionswärmern ΔH (550°K) erhält man innerhalb der Fehlergrenze denselben Zahlenwert von -176 ± 1 kcal/mol für die Bildungswärme ΔH_f (550°) von $(\text{NbOCl}_3)_g$, wenn man für die Bildungswärmen der übrigen Reaktionsteilnehmer die in Tab. 8 angegebenen Literaturwerte zugrunde legt¹³⁾.

Hierbei kann die unbekannte Bildungswärme von $[\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}]_f$ folgendermassen abgeschätzt werden: Die chemische Formel entspricht 1,5 Molen Nb_2O_5 , in welchen $1/2$ g-Atom O durch 1 g-Atom Cl ersetzt ist. Wir dürfen daher in erster Näherung

Tabelle 8. *Bildungswärmen ΔH_f in kcal/mol und Entropiewerte S in cal/grad. mol (cl)*

Molekel	ΔH_f (550°) (kcal)	ΔH_f° (298°) (kcal)	S° (298°) (cl)
$(\text{NbCl}_5)_g$	-168,5	-169,9 ¹⁴⁾	90,3 ¹⁶⁾
$[\text{Nb}_2\text{O}_5]_f$	-454,0	-455,2 ¹⁶⁾	32,8 ¹⁷⁾
$[\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}]_f$	-673,5*)	—	—
$[\text{NbOCl}_3]_f$	—	-210,2 ¹¹⁾	38 ¹¹⁾

*) geschätzt, s. Text.

$\Delta H_f[\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}]_f = 1,5 \cdot \Delta H_f[\text{Nb}_2\text{O}_5]_f = -681$ kcal/mol (bei 550°K) setzen. Diesen Zahlenwert können wir dadurch noch verbessern, dass wir für die feste Phase (b) den Wert einer (Nb-O)-Einfachbindung ($\sim 454/10 = 45,4$ kcal/mol) durch denjenigen einer (Nb-Cl)-Bindung ($\sim 190/5 = 38$ kcal/mol) ersetzen. Damit erhält man $\Delta H_f[\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}]_f = -673,5$ kcal/mol bei 550°K.

Tabelle 9. *Auswertung der Reaktionsgleichung (I): $5(\text{NbOCl}_3)_g = [\text{Nb}_2\text{O}_5]_f + 3(\text{NbCl}_5)_g$*

	$\log K_p(I)$	ΔH (298°) kcal	ΔS (298°) cl	ΔH_f° (298°) $(\text{NbOCl}_3)_g$	S° (298°) $(\text{NbOCl}_3)_g$
(I _a)	$-35,9 + 18350/T$	-84,0	-164,5	-176,2	93,2
(I _b)	$-33,44 + 16925/T$	-77,5	-153,3	-177,5	91,4
(I _c)	$-21,375 + 9646/T$	-44,4	-98,2	-184,1	82

Tabelle 10. *Auswertung der Dampfdruckformel für reines Oxidchlorid (NbOCl_3)*

	$\log p_{\text{oxi}}$ in atm	ΔH_{subl} (550°)	ΔH_{subl} (298°)	ΔH_f° (298°) $(\text{NbOCl}_3)_g$	ΔS_{subl} (550°)	ΔS_{subl} (298°)	S° (298°) $(\text{NbOCl}_3)_g$
(a)	$\log p = 10,719 - 6478/T$	29,6	30,9	-179,3	49,1	52,3	90
(b)	$\log p = 10,229 - 6194/T$	28,34	29,8	-180,4	46,8	50,0	88
(c)	$\log p = 8,792 - 5344/T$	24,5	26,1	-184,1	40,2	44,0	82

¹³⁾ Hier wie im folgenden werden für die Umrechnungen der thermochemischen Konstanten von der Versuchstemperatur T° auf 298°K die bei SCHÄFER & KAHLENBERG¹¹⁾¹⁴⁾ angegebenen C_p -Funktionen benützt.

¹¹⁾ H. SCHÄFER & F. KAHLENBERG, Z. anorg. allg. Chem. 305, 291 (1960).

¹⁵⁾ G. L. HUMPHREY, J. Amer. chem. Soc. 76, 978 (1954).

¹⁶⁾ J. GAUNT & J. B. AINSCOUGH, Spectrochim. Acta 10, 52 (1957).

¹⁷⁾ E. G. KING, J. Amer. chem. Soc. 76, 3289 (1954).

Ersichtlich muss sich aus Reaktion II derselbe Zahlenwert für die Bildungswärme von gasförmigem $(\text{NbOCl}_3)_g$ wie aus Reaktion I ergeben, wenn die Bildungswärme von $[\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}]_f$ aus derjenigen von $[\text{Nb}_2\text{O}_5]_f$ abgeleitet wird. Wir können uns daher im folgenden ausschliesslich auf die Diskussion der rechnerisch direkt erfassbaren Reaktionsgleichung I beschränken, wie es übrigens aus denselben Gründen auch SCHÄFER & KAHLBERG getan haben.

Die aus der Gleichung I_a und aus den in Tab. 8 angegebenen thermochemischen Konstanten abgeleiteten Werte für $\Delta H_f^\circ(298^\circ)$ und $S^\circ(298^\circ)$ von $(\text{NbOCl}_3)_g$ sind in Tab. 9, Zeile a, angeführt. Werte für dieselben beiden Grössen von $(\text{NbOCl}_3)_g$ erhält man auch aus unserer Dampfdruckformel (a) bzw. aus der daraus folgenden Sublimationswärme ΔH_{sbl} (s. Tab. 10, Zeile (a)), wenn die kürzlich von SCHÄFER & KAHLBERG¹¹⁾ direkt kalorimetrisch bestimmte Bildungswärme sowie die zu 38 cl geschätzte Entropie des festen $[\text{NbOCl}_3]_f$ als bekannt vorausgesetzt werden. Bei der Beurteilung der so berechneten Wertepaare $-176 (I_a)$ bzw. $-179 (a)$ für $\Delta H_f^\circ(298^\circ)$ und $93 (I_a)$ bzw. $90 (a)$ für $S^\circ(298^\circ)$ von $(\text{NbOCl}_3)_g$ muss man sich vor Augen halten, dass diese Werte nicht unabhängig voneinander sind, dass vielmehr durch eine Änderung der Dampfdruckformel (a) auch unsere Gleichgewichtskonstante $K_p(I_a)$ geändert wird, im Gegensatz zu dem direkt optisch bestimmten Partialdruck von NbCl_5 . Wollte man unter Benützung der in Tab. 8 angeführten Literaturwerte eine *völlige* Übereinstimmung der beiden Wertepaare von ΔH_f° und S° erreichen, so müsste man die Dampfdruckformel (a₀) bzw. (a) in drastischer Weise abändern, wie es SCHÄFER & KAHLBERG¹¹⁾ getan haben. Diese Autoren benützen nämlich statt ihrer empirisch aus verschiedenen Messdaten abgeleiteten Dampfdruckformel (b₀): $\log p_{atm} = 10,162 - 6150/T$ die davon stark verschiedene, in Tab. 10, Zeile (c), angegebene Gleichung (c) für den Partialdruck p_{oxi} . Mit Formel (c) und mit Benützung der in Tab. 8 zusammengestellten thermochemischen Konstanten (wobei lediglich für $S^\circ(298^\circ)$ von $(\text{NbCl}_5)_g$ der spektroskopisch berechnete Zahlenwert 90,3 cl durch den geschätzten Wert 93 cl ersetzt worden ist) erhalten sie dann *rein rechnerisch* die in Tab. 9 unter (Ic) angeführte Gleichung für $\log K_p(I)$, die von unserer experimentell erhaltenen Gleichung (I_a) sehr verschieden ist. Wenn wir nun umgekehrt die *empirische* Dampfdruckformel (b₀) von SCHÄFER & KAHLBERG mit unserem optisch bestimmten Partialdruck an NbCl_5 , d. h. mit der Gleichung $\log p_{penta} = 5,898 - 4680/T$ (in atm) kombinieren, so erhalten wir daraus die von unseren Gleichungen (a) und (I_a) nur wenig verschiedenen Gleichungen (b) und (I_b), s. Tab. 10 und 9. Eine grössere Abänderung unserer Wertepaare (a, I_a) oder der davon nicht nennenswert verschiedenen Wertepaare (b, I_b) scheint uns nicht gerechtfertigt, und dies um so weniger, als die der Berechnung zugrunde gelegten Entropiewerte sowie auch die für die Umrechnung von der Versuchstemperatur 550°K auf 298°K benützten Temperaturfunktionen der Molwärmern C_p zum Teil nicht genau bekannt sind.

Unsere durch Gleichung (a) und (I_a) wiedergegebenen manometrischen und optischen Messungen führen also – in Übereinstimmung mit den Beobachtungen anderer Autoren – zum Schluss, dass Nioboxidchlorid beim Verdampfen zu einem kleinen Teil (maximal $\sim 5\%$) in dampfförmiges Niobpentachlorid $(\text{NbCl}_5)_g$ und einen festen Bodenkörper $([\text{Nb}_2\text{O}_5]_f)$ oder möglicherweise $[\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}]_f$ dissoziiert. In quantitativer Hinsicht finden wir aus unserer Gleichung (I_a), dass der prozentuale Anteil ($\beta\%$) an NbCl_5 mit steigender Sättigungs- oder Überhitzungs-Temperatur *abnimmt*, und zwar

von etwa 5% bei 230°C auf 1,5% bei 336°C. Aus Gleichung I_c von SCHÄFER & KAHLBERG dagegen würde sich eine schwache Zunahme von $\beta\%$ mit steigender Temperatur ergeben, s. Tab. 7.

Mit Benützung von der Literatur entnommenen thermochemischen Konstanten (s. Tab. 8) leitet man aus Gleichung (a) einerseits (s. Tab. 10) und Gleichung (I_a) andererseits (s. Tab. 9) die folgenden, nicht stark voneinander abweichenden Wertepaare für die Bildungswärme bzw. für die Entropie des gasförmigen Nioboxidchlorids ($NbOCl_3$)_g bei 298°K ab:

$$\begin{aligned}\Delta H_f^\circ(298^\circ) &= -179,3 \text{ (a) bzw. } = -176,2 \text{ kcal/mol } (I_a) \\ S^\circ(298^\circ) &= 90 \text{ (a) bzw. } = 93,2 \text{ cal/grad. mol } (I_a)\end{aligned}$$

Der CIBA AKTIENGESSELLSCHAFT Basel danken wir für grosszügige finanzielle Unterstützung und Herrn Dr. F. KERN von dieser Firma für manche wertvolle Hilfe und Beratung. Der eine von uns (K. W.) ist ausserdem dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS, aus dessen Mitteln das unentbehrliche Spektralphotometer angeschafft worden ist, zu grossem Danke verpflichtet.

SUMMARY

1° Measurements of the vapour pressure of Niobium oxychloride ($NbOCl_3$) by a static method are represented by equation (a_0):

$$(a_0) \quad \log p_{atm} = 10,652 - 6433/T, \text{ (475-605°K)}$$

2° The density of the saturated and of the superheated vapour at a concentration up to 0,012 mol/l and at temperatures up to $\sim 1000^\circ K$ is consistent with the monomeric formula $NbOCl_3$. Owing to thermal dissociation, however, the vapour always contains small amounts of gaseous Niobium pentachloride ($NbCl_5$).

3° The small partial pressure of $NbCl_5$ can be determined from the absorption spectrum of the thermally quenched saturation vapour of $NbOCl_3$. It fits the following equation:

$$\log p_{atm} = 5,898 - 4680/T, \text{ (503-609°K)}$$

Subtraction from the total vapour pressure (a_0) gives the partial vapour pressure of $NbOCl_3$ by equation (a):

$$(a) \quad \log p_{atm} = 10,719 - 6478/T, \text{ (503-609°K)}$$

4° From the knowledge of the two partial pressures the dissociation reaction (I) $5(NbOCl_3)_g = [Nb_2O_5]_c + 3(NbCl_5)_g$ can be calculated and represented by equation (I_a):

$$(I_a) \quad \log K_p(I) = -35,90 + 18350/T, \text{ (503-609°K)}$$

Another dissociation reaction (II) $7(NbOCl_3)_g = [Nb_3O_7Cl]_c + 4(NbCl_5)_g$, mentioned by SCHÄFER & KAHLBERG, is also possible.

5° Combining published thermochemical data with the vapour pressure equation (a) and with the dissociation reaction (I_a), one obtains from each equation a value for the heat of formation (ΔH_f°) and for the entropy (S°) of gaseous ($NbOCl_3$)_g:

$$\begin{aligned}\Delta H_f^\circ(298^\circ) &= -179,3 \text{ (a) and } -176,2 \text{ (I}_a\text{) kcal/mol} \\ S^\circ(298^\circ) &= 90 \text{ (a) and } 93 \text{ (I}_a\text{) cal/deg. mol}\end{aligned}$$

Physikalisch-chemisches und Physikalisches Institut
der Universität Basel