

# Die Reduktion der Pentachloride und Pentabromide des Niobs und Tantals mit Wasserstoff in der elektrischen Entladung

Von

V. Gutmann und H. Tannenberger

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingelangt am 5. Oktober 1956)

Es wird die Reduktion der Pentachloride und Pentabromide des Niobs und Tantals in der Gasphase mit Wasserstoff in der elektrodenlosen elektrischen Entladung untersucht. Unter gleichen Bedingungen wird Niob(V)-chlorid zu Niob(III)-chlorid und Tantal(V)-chlorid zu Tantal(IV)-chlorid reduziert. Das bisher unbekannte Tantal(IV)-bromid entsteht aus dem Pentabromid und disproportioniert bei 300° im Vakuum zu Tantal(III)-bromid und Tantal(V)-bromid. Hingegen führt die Reduktion des Niob(V)-bromids bis zum Niob(II)-bromid.

Tantal(IV)-chlorid entsteht durch Reduktion des Pentachlorids mit Aluminium<sup>1</sup>, nicht aber mit Wasserstoff<sup>2</sup>. Dieser kann nämlich Tantal(V)-chlorid erst oberhalb 500° reduzieren<sup>3</sup>, während Tantal(IV)-chlorid nur bis zu 300° stabil ist<sup>4</sup>. Reduktionen mit Wasserstoff können bekanntlich in der elektrischen Entladung bei tieferen Temperaturen ausgeführt werden. So wird Titan(IV)-chlorid unter diesen Bedingungen zu Titan(II)-chlorid<sup>5</sup> und Vanadin(IV)-chlorid zu Vanadin(III)-chlorid<sup>6</sup> reduziert. Wie im folgenden gezeigt wird, gelingt es unter dem Einfluß der elektrischen Entladung, Tantal(V)-chlorid mit Wasserstoff zu Tantal(IV)-chlorid zu reduzieren.

<sup>1</sup> H. Schäfer und L. Grau, Z. anorg. Chem. **275**, 198 (1954).

<sup>2</sup> H. Schäfer und C. Pietruck, Z. anorg. Chem. **266**, 151 (1951).

<sup>3</sup> R. C. Young und C. H. Brubaker jr., J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4967 (1952).

<sup>4</sup> H. Schäfer, C. Göser und L. Bayer, Z. anorg. Chem. **265**, 258 (1951).

<sup>5</sup> V. Gutmann, H. Nowotny und G. Ofner, Z. anorg. Chem. **278**, 79 (1955).

<sup>6</sup> V. Gutmann, Mh. Chem. **86**, 765 (1955).

Auch die Reduktion des Tantal(V)-bromids ist durch Wasserstoff erst oberhalb 700° beobachtet worden<sup>7</sup>, wobei als Reduktionsprodukt Tantal(III)-bromid erhalten wird. Tantal(IV)-bromid ist noch nicht beschrieben worden, kann aber, wie gefunden wurde, in der elektrischen Entladung leicht erhalten werden. Ähnlich dem Tantal(IV)-chlorid dissoziiert es bei 300° zu Tri- und Pentabromid.

Leichter reduzierbar sind die Halogenide des Niobs. Das Pentachlorid wird im strömenden Wasserstoff schon bei 400° zu Niob(III)-chlorid reduziert<sup>4, 8, 9</sup>. Unter besonderen Bedingungen kann auch Niob(IV)-chlorid erhalten werden<sup>4</sup>.

Von niederen Bromiden des Niobs ist nur das Niob(III)-bromid bekannt, das durch Reduktion des Pentabromids mit Wasserstoff bei 500° entsteht<sup>10</sup>. Das Verhalten des Niob(V)-bromids in der elektrischen Entladung bei Gegenwart von Wasserstoff gestattet es nun, auch Niob(II)-bromid zu erhalten.

### Experimenteller Teil

Die Darstellung der Pentachloride erfolgte durch Chlorierung der Metalle, für deren Überlassung wir den *Imperial Chemical Industries, Billingham*

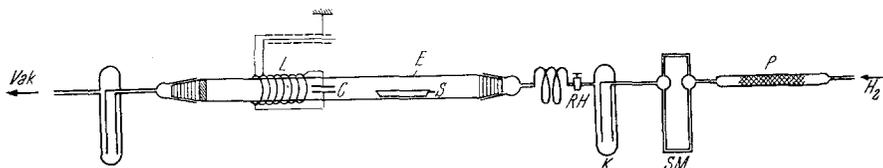


Abb. 1. Versuchsanordnung. *P* Platinasbest, *SM* Strömungsmanometer, *K* Kühllalle, *RH* Rillenhahn, *E* Entladungsröhre, *S* Porzellanschiffchen, *L* Induktionsspule, *C* Keramik Kondensator

(England) besonders danken. Die Chlorierung erfolgte unter Ausschluß von Feuchtigkeit, die Produkte wurden durch Sublimation im Vak. gereinigt. Im Verlaufe der Versuche zeigte es sich, daß beim Tantal(V)-chlorid auf die Sublimation verzichtet werden konnte, da allenfalls vorhandenes Oxyd im Schiffchen zurückblieb und keine Verunreinigung des Reaktionsproduktes bewirken konnte. Die Pentabromide wurden durch Erhitzen der Metallpulver im trockenen Bromstrom, der durch Stickstoff verdünnt war, gewonnen<sup>11</sup>.

Die Versuchsanordnung ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die horizontal gelagerte Entladungsröhre *E* bestand aus Vulkanglas und war bei einem Durchmesser von 30 mm 50 cm lang. Über diese wurde die Induktionsspule *L*

<sup>7</sup> R. C. Young und T. J. Hastings, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1740 (1942).

<sup>8</sup> H. Schäfer, L. Bayer und H. Lehmann, Z. anorg. Chem. **268**, 268 (1952).

<sup>9</sup> P. Süe, Bull. soc. chim. France [5] **6**, 830 (1939).

<sup>10</sup> C. H. Brubaker jr. und R. C. Young, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4179 (1951).

<sup>11</sup> K. M. Alexander und F. Fairbrother, J. Chem. Soc. London **1949**, Suppl. 48.

des Antennenschwingkreises eines Kurzwellensenders, bestehend aus 16 Windungen von 30 mm Durchmesser eines 2 mm starken Kupferdrahtes, geschoben. Die Entladung in der Röhre konnte hiedurch induktiv angeregt werden. Der Antennenschwingkreis bestand aus der Induktionsspule  $L$  mit der Selbstinduktion von  $3,77 \mu\text{H}$  und einem Keramikkondensator  $C$  von 350 pF, so daß die Betriebsfrequenz etwa 4400 kHz betrug. Während der Entladung betrug die Temperatur der Glaswände etwa 180 bis 200°, die von der Entladung aufgenommene Leistung ungefähr 20 Watt.

Vor Versuchsbeginn wurde die Apparatur im Vak. ausgeheizt, sodann mit Wasserstoff gefüllt und das Porzellanschiffchen  $S$  mit dem Pentahalogenid rasch in die Röhre eingeschoben. Der Wasserstoff wurde über glühendem Platinasbest  $P$  vom Sauerstoff befreit, passierte einen Strömungsgeschwindigkeitsmesser  $SM$  und wurde in einer mit flüssiger Luft gekühlten Kühlfalle  $K$  von Wasserdampf befreit. Die Strömungsgeschwindigkeit konnte mittels eines Rillenhahnes  $RH$  geregelt werden und betrug während des Versuches etwa 1 l/Std. Der Druck in der Entladungsröhre betrug etwa 4 bis 6 Torr. Nach dem Zünden der Entladung wurde die Glasröhre vorsichtig und gleichmäßig erwärmt, so daß das Metallhalogenid langsam in den Entladungsraum verdampfte. Aus dieser schieden sich die schwer flüchtigen Reduktionsprodukte an den Glaswänden aus. Noch nicht umgesetztes Pentahalogenid kondensierte an den kühleren Teilen der Glasröhre. Durch Verschieben der Induktionsspule, in deren unmittelbarer Umgebung die Temperatur bis zu 200° betrug, konnten letztere wieder in die Gasphase überführt und damit zur Reduktion durch Wasserstoff in der Entladung veranlaßt werden. Bei Versuchsende ließ man im Wasserstoffstrom erkalten. Sodann wurde das Schiffchen entfernt und die Reduktionsprodukte, die meist in Form einer festen Kruste an den Rohrwänden hafteten, in strömendem Wasserstoff abgekratzt, in Röhrcchen abgefüllt und diese sofort abgeschmolzen.

#### Tantal(IV)-chlorid

In der elektrodenlosen elektrischen Entladung wird Tantal(V)-chlorid durch Wasserstoff zu Tantal(IV)-chlorid reduziert, das sich in Form eines grünbraun bis schwarzen Belages an den Wänden der Entladungsröhre absetzt. Eine weitere Reduktion findet unter den angegebenen Reaktionsbedingungen nicht statt, so daß hiermit ein neuer Weg zur Darstellung des Tantal(IV)-chlorids gegeben ist.

Innerhalb von 2 Stdn. wird 1 g Tantal(V)-chlorid vollständig reduziert. Das dunkle Reduktionsprodukt ist frei von Pentachlorid, da sich beim Erhitzen im Vak. erst oberhalb 300° ein Sublimat bemerkbar macht, wie es durch die Disproportionierung des Tetrachlorids entsteht. Das Produkt löst sich in Wasser mit kaffeebrauner Farbe, wobei gleichzeitig ein hellbrauner, flockiger Niederschlag entsteht, der aus hydratisiertem Tantal(IV)-oxyd bestehen dürfte. Die beim Lösen entweichende Chlorwasserstoffmenge ist sehr gering, wie sich durch Überprüfung einer in der Lösung durchgeführten Chloridbestimmung ergab. Zur Analyse wurde mit  $\text{HNO}_3$  oxydiert, Ta mit  $\text{NH}_3$  gefällt und das Filtrat zur gravimetrischen Chlorbestimmung verwendet. Gef. 56,4, 55,8% Ta, 43,2, 43,3% Cl, ber. für  $\text{TaCl}_4$ : 56,1% Ta und 43,9% Cl. Ein anderer Teil des Produktes wurde mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$  aufgeschlossen und im wäßrigen Auszug nach Abscheidung des Tantals Cl bestimmt. Gef. 43,8, 43,8% Cl, ber. für  $\text{TaCl}_4$ : 43,9% Cl.

## Tantal(IV)-bromid

Ähnlich der Bildung des Tantal(IV)-chlorids gelingt in der elektrodenlosen elektrischen Entladung die Darstellung des bisher unbekanntes Tantal(IV)-bromids aus Tantal(V)-bromid und Wasserstoff. Das Produkt ist frei von höheren oder niederen Bromiden. Es stellt ein schwarzes, stahlblau schimmerndes, wenig hygroskopisches Pulver dar, das beim Lösen in Wasser Tantal(IV)-Reaktionen zeigt. Beim Erhitzen verhält es sich ebenso wie Tantal(IV)-chlorid. Die Diproportionierung zu absublimierendem orange-gelbem Tantal(V)-bromid und zurückbleibendem grünem Tantal(III)-bromid erfolgt im Vak. bei etwa 300°. Letzteres ist mit dem durch Reduktion des Pentabromids mit Wasserstoff bei 700° erhaltenen Tribromid identisch. Damit ist auch erklärt, warum *Young* und *Hastings*<sup>7</sup> kein Tetrabromid isolieren konnten.

0,8 g Tantal(V)-bromid wurden innerhalb von 3 Stdn. vollständig umgesetzt; auch nach 10stünd. Versuchsdauer wurde dasselbe Produkt erhalten. Es bildete in Wasser eine braune Lösung mit flockigem Niederschlag. Die Analyse erfolgte analog wie beim Tantal(IV)-chlorid. Gef. 36,8, 36,4% Ta, 63,1, 63,3% Br, ber. für TaBr<sub>4</sub>: 36,2% Ta und 63,8% Br.

Zur thermischen Zersetzung wurde in einer einseitig geschlossenen Quarzröhre im Vak. langsam erhitzt und bei langsam steigender Temperatur auf die Bildung eines Sublimats geachtet. Die Temperatur wurde mittels Thermoelement gemessen. Da unterhalb 300° keinerlei Pentabromid aus dem Reaktionsprodukt heraussublimierte, ist erwiesen, daß es sich um Tetrabromid und nicht um ein Pentabromid enthaltendes Gemisch handelt. Das oberhalb 300° heraussublimierende gelbe Pentabromid setzte sich in Form einer an den Wänden festsitzenden Kruste fest, während grünes Tantal(III)-bromid zurückblieb. Dieses konnte nach dem Erkalten ausgeschüttet und analysiert werden, ohne daß es dabei durch Pentabromid verunreinigt wurde. Beim Lösen in Wasser wurde Gasentwicklung beobachtet (wahrscheinlich Wasserstoff), wie dies beim Tantal(III)-bromid beschrieben ist<sup>7</sup>. Gef. 43,9% Ta, 55,9% Br, ber. für TaBr<sub>3</sub>: 43,0% Ta und 57,0% Br.

## Niob(III)-chlorid

Die leichtere Reduzierbarkeit der Niobverbindungen zeigt sich auch unter den Bedingungen der elektrischen Entladung. Niob(V)-chlorid wird hierbei über das Niob(IV)-chlorid hinaus reduziert, doch ist die Bildung des Niob(IV)-chlorids eindeutig festgestellt worden. Seine Isolierung wurde nicht versucht, könnte aber unter besonderen Bedingungen, wie z. B. Aufarbeitung des Reduktionsproduktes durch Erhitzen im Temperaturgefälle<sup>4, 8</sup> möglich sein. Durch längere Einwirkung der Reduktionsbedingungen konnte schließlich reines Niob(III)-chlorid erhalten werden, ein Zeichen, daß Niob(IV)-chlorid weiter reduziert wird.

Etwa 1 g Niob(V)-chlorid wurde innerhalb von 30 Min. zu einem dunkelbraun gefärbten Produkt umgesetzt. Dieses gab mit Wasser sofortige Blaufärbung, ein typisches Zeichen für die Anwesenheit von Niob(IV). Vollständige

Umsetzung zu Niob(III)-chlorid war nach insgesamt 3 Stdn. erreicht. Die schwarzen Kristalle lösten sich in Wasser mit brauner Farbe. Zur Analyse wurde oxydiert und in der üblichen Weise Nb und Cl bestimmt. Gef. 47,0, 46,8, 46,8% Nb, 53,0, 53,1, 53,4% Cl, ber. für  $\text{NbCl}_3$ : 46,6% Nb und 53,4% Cl.

### Niob(II)-bromid

Bei der Reduktion des roten Niob(V)-bromids wird die Bildung der Oxydationsstufen IV, III und II beobachtet. Das Endprodukt besteht aus dem bisher noch nicht beschriebenen Niob(II)-bromid. Es wird in Form von schwarz glänzenden und grün schillernden Kristallen erhalten, die kaum hygroskopisch sind. Sie sind in Wasser schwer löslich. Bei Zusatz von Oxydationsmitteln tritt nach vorübergehender Braunfärbung (Niob(III)) rasch Entfärbung ein.

Die Zusammensetzung des Produktes hängt von der Dauer der Reduktion ab. Zunächst entsteht ein braunrotes Produkt, das Niob(IV) enthält (Blau-färbung in Wasser). Nach etwa 20 Min. wird das Produkt immer dunkler und geht schließlich in ein schwarzes, grün glänzendes über, das aus Niob(II)-bromid besteht. Gef. 36,5, 35,7% Nb, 63,2, 63,9% Br, ber. für  $\text{NbBr}_2$ : 36,6% Nb und 63,4% Br.