

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Über zwei neue Oxidchloride des 5-wertigen Niobs*

Ein einfacher Versuch zeigt, daß neben den bisher bekannten Nioboxidchloriden, dem nadeligen NbOCl_3 und dem kürzlich von SCHÄFER¹ nachgewiesenen $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$, noch weitere Oxidchloride existieren.

Sublimiert man NbOCl_3 , das man beispielsweise nach der Vorschrift von GUT² darstellen kann, im evakuierten und abgeschmolzenen Glasrohr von etwa 350° gegen Zimmertemperatur, so findet stets gleichzeitig mit der Sublimation eine teilweise Zersetzung statt.

In der heißen Zone bleibt ein blauer Körper als Rückstand, der auf Grund der Analyse, des Röntgendiagrammes und seiner Farbe als $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ anzusprechen ist.

Im Temperaturgefälle am Ofenrand folgen sich vier morphologisch deutlich unterscheidbare Sublimate, und zwar, vom kältern Ende her:

1. Gelbe Kristalle des NbCl_5 .
2. Ein kompaktes weißes Sublimat der Zusammensetzung NbOCl_3 .
3. Nadelige Kristalle von NbOCl_3 .
4. Ein hellgraues lockeres Sublimat der Zusammensetzung NbO_2Cl .

aber reproduzierbares Röntgendiagramm. Unter Verwendung einer Trockenbox in frische Sublimationsrohre umgefüllt, liefern sowohl das kompakte NbOCl_3 wie auch das nadelförmige je wieder einen kompakten und einen nadeligen Anteil³.

Diese Tatsachen führen zum Schluß, daß NbOCl_3 in zwei Modifikationen auftritt, nämlich der bekannten nadelförmigen und einer bisher nicht beschriebenen kompakten. Die nadelförmige bildet sich bei langsamerer, die kompakte bei schnellerer Abkühlung. Die Kristallstruktur der nadelförmigen Modifikation besteht aus durchlaufenden, zur Nadelachse parallelen Doppelketten⁴. Da einige starke Interferenzen bei beiden Modifikationen nahezu übereinstimmen, könnte vermutet werden, daß die kompakte Modifikation aus ähnlichen, aber diskreten Atomgruppierungen aufgebaut ist.

Zu 4: Das lockere hellgraue Sublimat, das sich vom nadeligen NbOCl_3 auf Grund seines Aussehens leicht abtrennen läßt, bildet sich stets nur in geringer Menge, aus 5 g NbOCl_3 entstehen etwa 100 mg. Als neue Verbindung wird es charakterisiert durch ein eigenes Röntgendiagramm. Drei Analysen lieferten folgende Werte: Gew. % Nb; Gew. % Cl: a) 57,80; 22,31.

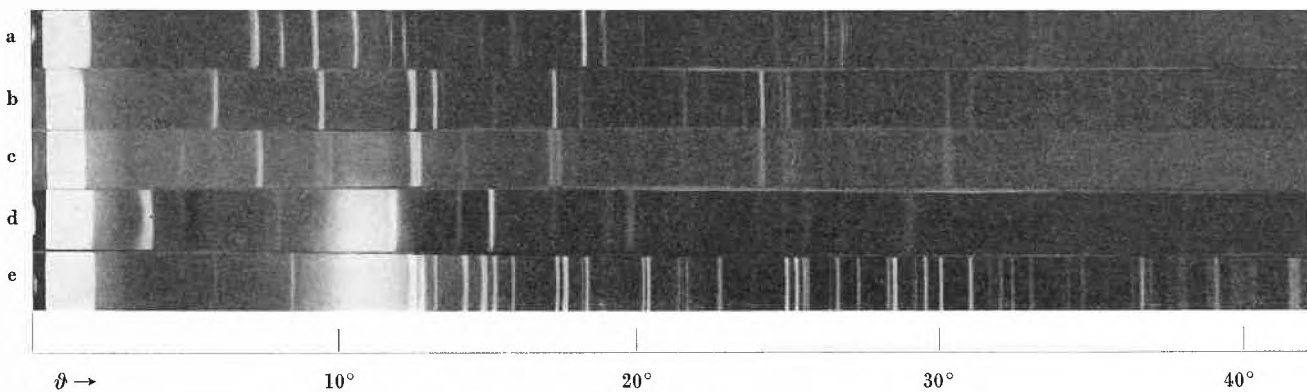


Abb. 1

Zu 2: Das kompakte weiße Sublimat weist innerhalb der analytischen Genauigkeit dieselbe Zusammensetzung auf wie die nadeligen Kristalle des NbOCl_3 , dagegen ein von dem des nadeligen NbOCl_3 verschiedenes,

b) 58,06; 21,94. c) 59,27; 19,66. Berechnet 57,94; 22,11. Die Probe c) unterschied sich schon äußerlich von a) und b), indem sie etwas dunkler gefärbt war. Vermutlich war das Sublimationsrohr nach einer Unterbrechung des Versuches zur Kontrolle etwas tiefer in den Ofen eingeschoben, so daß eine nachträgliche Zersetzung ein-

* Eingegangen am 15. Mai 1961

¹ H. SCHÄFER, E. SIBBING und R. GERKEN, *Z. anorg. allg. Chem.* 307 (1961) 163–73.

² R. GUT und G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 2156–63.

³ G. DEAK, Liz. Arbeit, Bern 1960 (nicht abgeschlossen).

⁴ D. E. SANDS, *Acta Crystallogr.* 12 (1959) 21–3.

setzte. Tatsächlich zersetzt sich NbO_2Cl , wenn es in einer Trockenbox von den übrigen Sublimaten abgetrennt und in ein neues Sublimationsrohr umgefüllt wird, beim erneuten Erhitzen im Temperaturgefälle $350^\circ/\text{Zimmertemperatur}$ zu $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ und NbOCl_3 .

In Abb. 1 sind die Röntgendiagramme der in dieser Mitteilung erwähnten Verbindungen wiedergegeben, nämlich:

- a) NbCl_5 .
- b) NbOCl_3 nadelförmige Modifikation.
- c) NbOCl_3 kompakte Modifikation.
- d) NbO_2Cl .
- e) $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$.

K. HUBER und I. BAUNOK

Institut für anorganische, analytische
und physikalische Chemie der Universität Bern