

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER ELEMENTE NIOB UND TANTAL

XLVII*. NIOBFLUORIDE

H. SCHÄFER, H. G. SCHNERING, K.-J. NIEHUES UND H. G. NIEDER-VAHRENHOLZ
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster/Westf. (Deutschland)
(Eingegangen am 13. April, 1965)

INHALTSÜBERSICHT

NbF_5 wird durch Umsetzung von K_2NbF_7 mit AlF_3 hergestellt. NbF_5 und TaF_5 bilden eine vollständige Mischkristallreihe mit nahezu idealem Verhalten.

NbF_4 entsteht durch Reduktion von NbF_5 mit Nb bei $\sim 350^\circ\text{C}$. NbF_4 disproportioniert unter geeigneten Bedingungen in $\text{NbF}_{2.5}$ und NbF_5 . NbF_4 kristallisiert im tetragonalen SnF_4 -Typ.

" NbF_3 " enthält anscheinend stets mehr oder weniger Sauerstoff. Es existiert ein ausgedehntes $\text{Nb}(\text{O},\text{F})_3$ -Mischkristallgebiet.

$\text{NbF}_{2.5}$ entsteht aus $\text{Nb} + \text{NbF}_5$ bei $\geq 700^\circ\text{C}$. Es ist durch chemischen Transport in Kristallen erhältlich. Die Verbindung kristallisiert kubisch mit einer Struktur, die durch die Formel $[\text{Nb}_6\text{F}_{12}]\text{F}_{6/2}$ zu beschreiben ist. Es tritt also der bereits bekannte Nb_6 -Oktaeder als Bauelement auf.

SUMMARY

NbF_5 is obtained by reaction of K_2NbF_7 with AlF_3 . NbF_5 and TaF_5 form a complete solid solution with almost ideal behaviour.

NbF_4 is formed at $\sim 350^\circ\text{C}$ by reduction of NbF_5 with Nb. NbF_4 disproportionates under suitable conditions in $\text{NbF}_{2.5}$ and NbF_5 . NbF_4 crystallizes in the tetragonal SnF_4 -type.

" NbF_3 " apparently always contains more or less oxygen. A wide $\text{Nb}(\text{O},\text{F})_3$ -mixed crystal range exists.

$\text{NbF}_{2.5}$ is formed by $\text{Nb} + \text{NbF}_5$ at $\geq 700^\circ\text{C}$. It can be obtained in crystals by chemical transport. The compound crystallizes cubically with a structure, which can be described by the formula $[\text{Nb}_6\text{F}_{12}]\text{F}_{6/2}$. Thus the already known Nb_6 -octahedron acts as structure element.

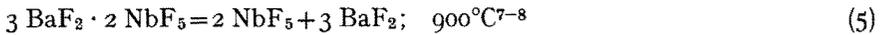
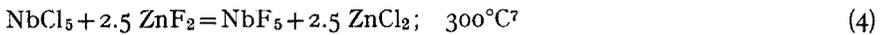
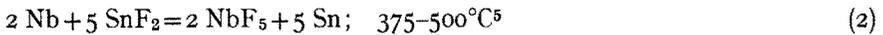
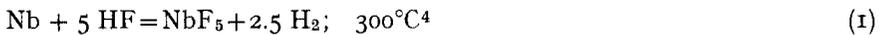
* Mitteilung XLVI siehe Lit. 1.

EINLEITUNG

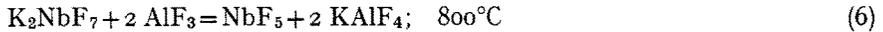
Die Chemie der Niobfluoride ist bisher nur wenig bearbeitet worden. Wir geben jetzt einen Überblick auf Grund neuer Untersuchungen. Hierbei verdient das niederste Fluorid $\text{NbF}_{2.5}$ (Nb_6F_{15}) wegen seiner interessanten strukturellen Beziehungen zu den niederen Chloriden, Bromiden und Jodiden des Niobs und Tantal² besondere Beachtung.

DIE VERBINDUNG NbF_5

Niob(V)-fluorid wurde zuerst von RUFF UND ZEDNER³ aus den Elementen gewonnen. Die Verbindung ist auch auf anderen Wegen zugänglich:



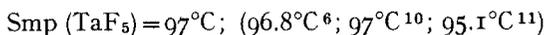
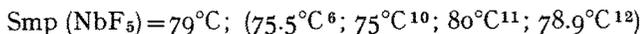
Bei der Darstellung des als Ausgangssubstanz benötigten Pentafluorids gingen wir von dem heute in reiner Form käuflichen K_2NbF_7 aus. Nach Gl. (6) wurde die Lewis-Säure NbF_5 durch die Säure AlF_3 verdrängt. TaF_5 entsteht auf analoge Weise.

*Arbeitsvorschrift*

K_2NbF_7 wird bei 150°C und 0.1 Torr getrocknet. AlF_3 wird durch thermische Zersetzung von $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ bei 600°C im N_2 -Strom gewonnen⁹. 5.8 g K_2NbF_7 + 4 g AlF_3 werden gut miteinander verrieben, in ein Nickelschiffchen gebracht und im N_2 -Strom (70 Blasen/Min) 8 Std. lang auf 800°C erhitzt. Das Nickelschiffchen befindet sich in einem Nickelrohr, das über die Ofenenden hinausragt und seinerseits in einem Quarzrohr liegt. Bei der Reaktion wird NbF_5 g frei, während KAlF_4 (Röntgendiagramm) im Schiffchen und im Rohr als Rückstand verbleibt. NbF_5 passiert ein Staubfilter aus Quarzwatte (230°C) und wird schliesslich in einer abschmelzbaren Ampulle kondensiert. Ausbeute 75-85% der Theorie. Das so gewonnene NbF_5 wird zur weiteren Reinigung in einer evakuierten Quarzampulle bei 200°C Bodenkörpertemperatur destilliert.

Für das Arbeiten mit NbF_5 sind folgende Eigenschaften von besonderem Interesse:

NbF_5 bildet farblose, stark lichtbrechende Kristalle, die so hygroskopisch sind, dass sie an freier Luft zerfliessen. Die Handhabung erfolgt unter Schutzgas oder im Vakuum mit besonderen Umfülleinrichtungen.



Nach PRIEST¹⁰ sollen NbF_5 und TaF_5 ein bei Raumtemperatur flüssiges Eutek-

tikum bilden, was wir jedoch nicht bestätigen können. Vielmehr bilden NbF_5 und TaF_5 —ebenso wie NbCl_5 und TaCl_5 ¹³—eine vollständige Mischkristallreihe mit nahezu idealem Verhalten. Auch stimmen die Debyeogramme von NbF_5 , TaF_5 sowie von Mischkristallen weitgehend überein.

Nach EDWARDS^{13a} kristallisieren NbF_5 und TaF_5 monoklin in der Raumgruppe $C 2/m$.

Jenaer Geräteglas wird schon bei 30-stündiger Einwirkung von flüssigem NbF_5 bei 140–160°C milchig trüb. Der Angriff von Quarzglas ist dagegen bis 300°C selbst nach 10 Tagen noch unerheblich; bei $\geq 400^\circ\text{C}$ findet Reaktion unter Bildung von NbO_2F -Kristallen statt:



Umsetzungen von NbF_5 mit Nb oberhalb 300°C wurden in *Nickelgefäßen* ausgeführt.

DIE VERBINDUNG NbF_4

Niob(IV)-fluorid ist erst kürzlich durch Veröffentlichungen von uns^{2,14,15} sowie von GORTSEMA UND DIDCHENKO⁵ bekannt geworden. Es kann durch Umsetzung von NbF_5 mit Nb im Temperaturgefälle gewonnen werden.

Quarzampulle

In der evakuiert abgeschmolzenen Ampulle mit 15 mm Durchmesser und 200 mm Länge befanden sich 0.24 g Nb-Folie (10 μ dick) und 3 g NbF_5 . Nach 4-tägiger Erhitzung im Temperaturgefälle 330/200°C befand sich noch unverbrauchtes Nb in der 330°-Zone und NbF_5 in der 200°-Zone. In der Mitte des Rohres hatten sich ~ 0.5 g NbF_4 in *schwarzen* Kristallen abgeschieden.

Längere Erhitzungszeiten oder höhere Temperaturen erfordern ein anderes Gefäßmaterial, weil dann der Quarzangriff störend wird.

Nickelbombe

Nickelbombe mit 52 cm³ Inhalt (Länge 165 mm, Innendurchmesser 20 mm; Nickelstopfen, Kupferdichtung). Nach Einführung von 0.6 g Nb-Folie (10 μ dick) und 6.5 g NbF_5 wurde die Bombe unter Argon (1 Atm) verschlossen. Dann wurde sie in zwei aneinandergestellten Aluminiumblocköfen im Temperaturgefälle 360/225°C erhitzt. Dabei lag die Nb-Ausgangssubstanz in der heisseren Zone. Nach 18 Tagen war das Nb fast vollständig umgesetzt; etwa 4.8 g NbF_4 befanden sich auf der 225°C-Seite des Reaktionsraumes. Das Präparat wurde durch zweistündiges Erhitzen (200°C) im Vakuum vom überschüssigen NbF_5 befreit.

Die Röntgendiagramme der auf beiden Wegen gewonnenen NbF_4 -Präparate sind identisch.

Analysenverfahren

Zur *Nb-Bestimmung* wurde mit Schwefelsäure + Oleum abgeraucht und Nb_2O_5 ausgewogen. *Fluorid* wurde mit einem CaCl_2 -Überschuss gefällt und CaF_2 nach Methanolzugabe abfiltriert. Im Filtrat wurde der CaCl_2 -Überschuss mit Komplexon III gegen HHSNN-Indikator titriert¹⁶. Bei unlöslichen Fluoriden (wie z.B. $\text{NbF}_{2.5}$) geht ein NaOH-Aufschluss im Silbertiegel voraus. Die Vorschrift wurde im Einzelnen mit Modellanalysen erprobt.

Analysenergebnisse von 2 verschiedenen Präparaten:

54.98; 55.09 / 55.00; 54.91 % Nb

44.8 ; 45.0 / 45.0 ; 44.8 %F

für NbF₄ berechnet: 55.01% Nb; 44.99 % F.

Nach GORTSEMA UND DIDCHENKO⁴ bietet auch die Reduktion von NbF₅ mit Si bei 300°C einen vorteilhaften Weg zur Darstellung von NbF₄.

Chemisches Verhalten

NbF₄ ist feuchtigkeitsempfindlich. Es zerfließt an freier Luft zu bräunlichen Tropfen. Wasser löst NbF₄ nicht vollständig. Die braune Lösung wird nach kurzer Zeit trübe; schliesslich entsteht ein schmutzig brauner Niederschlag. 2 N HCl und 2 N H₂SO₄ liefern klare gelbbraune Lösungen. 6 N HCl gibt eine grünblaue, 10 N HF eine farblose Lösung. Verdünnte HNO₃ führt zu einem weissen Niederschlag. Von einer NaOH-Schmelze wird NbF₄ unter H₂-Entwicklung gelöst.

Thermisches Verhalten

2g NbF₄ wurden in einem Nickeltiegel mit Verschlusskappe und seitlicher Öffnung im Vakuum (10⁻⁴ Torr) an der laufenden Pumpe erhitzt (Quarzrohr). Bei einer Aufheizgeschwindigkeit von etwa 1°/Min war bei etwa 400°C das erste NbF₅-Kondensat am Ofenende erkennbar. Die Zersetzung war schon nach kurzer Zeit beendet, jedoch wurde die Probe noch 3 Stunden bei ungefähr 450°C belassen. Die flüchtige Substanz bestand nur aus NbF₅. Der Rückstand war *röntgenamorph* und lieferte bei der Analyse 67.4% Nb und 32.6% F, was der Zusammensetzung NbF_{2.37} entspricht. Derartige Abbaurückstände entzündeten sich manchmal an der Luft. Als Verbrennungsprodukt hinterbleibt dann NbO₂F (Debyeogramm; Farbe schmutzig weiss).

Weitere Angaben über die thermische Stabilität von NbF₄ lieferten die folgenden Experimente:

NbF₄ wurde aus Nb und einem NbF₅-Überschuss in der Nickelbombe im Temperaturgefälle hergestellt (Mengen und Masse wie oben beschrieben). Im Anschluss hieran wurde die Bombe nicht geöffnet, sondern in ihrer ganzen Länge 3 Tage auf eine höhere Temperatur erhitzt. Betrug diese 400°C, so blieb das vorher entstandene NbF₄ unzersetzt. Der aus dem Ansatz für den Endzustand berechnete NbF₅-Druck betrug hierbei 8 Atm. Wurde die Nacherhitzung jedoch bei 500°C vorgenommen, so bestand der Bodenkörper aus reinem, wohlkristallisiertem NbF_{2.5} (vgl. später), das ein sehr scharfes Röntgendiagramm lieferte.

Das Tetrafluorid hatte sich also nach



zersetzt. Der neben dem NbF_{2.5}-Bodenkörper vorhandene NbF₅-Druck betrug 34 Atm.

Durch diese (und einige weitere) Beobachtungen ist das Zerfallsgleichgewicht (8) grob eingegabelt. Mit einer geschätzten Reaktionsentropie von 122 cl kann man hierfür die Beziehung

$$\log P(\text{NbF}_{5,\text{atm}}) = - \frac{5.5 \cdot 10^3}{T} + 8.9 \quad (\text{über NbF}_4 + \text{NbF}_{2.5})$$

ableiten. Ihre Genauigkeit ist gering, jedoch ist die damit gegebene Abgrenzung der

Existenzgebiete von $\text{NbF}_{2.5}$ und NbF_4 mit allen vorliegenden präparativen Beobachtungen im Einklang.

Kristallstruktur von NbF_4

Die unabhängig voneinander von unserer Arbeitsgruppe^{2,14} und von GORTSEMA UND DIDCHENKO⁵ durchgeführten Strukturbestimmungen führten zum gleichen Ergebnis:

NbF_4 kristallisiert tetragonal innenzentriert mit $a = 4.08_3 \text{ \AA}$ und $b = 8.16_1 \text{ \AA}$; $d(\text{R}\ddot{o}) = 4.13 \text{ g/cm}^3$; 2 Formeleinheiten in der Zelle. SnF_4 -Typ¹⁷ (vgl. Abb. 1), Raumgruppe $I4/mmm-D_{4h}^{17}$; 2 Nb in 2(a), 4 F_I in 4(c), 4 F_{II} in 4 (e) mit $z_{\text{F}_{\text{II}}} = 0.25$.

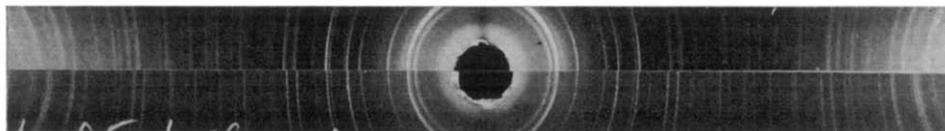


Abb. 1. Debyeogramme ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) von NbF_4 (unten) und SnF_4 . Das letztere verdanken wir Herrn Prof. R. HOPPE, Münster.

Die mit dieser Atomverteilung berechneten Intensitäten stimmen mit den beobachteten gut überein.

Nb ist oktaedrisch von F-Teilchen umgeben; es liegt ein zweidimensionales Schichtgerüst vor, das durch die Formel $\infty [\text{NbF}_{4/2}\text{F}_2]$ zu beschreiben ist. Im Gegensatz zu den Tetrahalogeniden NbCl_4 , NbBr_4 und NbJ_4 existiert im NbF_4 keine Nb-Nb-Bindung². Dennoch wird der Magnetismus des freien Nb^{4+} -Ions nicht erreicht. Es ist anzunehmen, dass, wie in der strukturverwandten Verbindung K_2NiF_4 starke antiferromagnetische Wechselwirkungen¹⁸ die Erniedrigung der magnetischen Suszeptibilität hervorrufen.

Zwei in Quarzampullen hergestellte NbF_4 -Präparate erwiesen sich als paramagnetisch mit einer zwischen 90 und 295°K praktisch konstanten Molsuszeptibilität* von 175×10^{-6} , bzw. 200×10^{-6} . Diese Werte sind etwa doppelt so hoch wie die von GORTSEMA UND DIDCHENKO⁵ gemessenen.

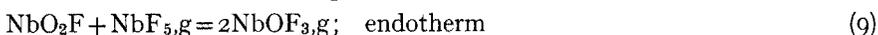
DIE VERBINDUNG NbF_3

Niobtrifluorid ist von EHRlich, PLÖGER UND PIETZKA¹⁹ beschrieben worden, die NbH_x mit $\text{HF} + \text{H}_2$ bei 560–580°C umsetzten. Danach kristallisiert NbF_3 im ReO_3 -Typ mit $a = 3.903 \text{ \AA}$. MUETERTIES UND CASTLE²⁰ erhielten aus Nb und HF (flüssig) bei 225°C neben viel NbF_5 ein kubisches Produkt mit $a = 3.89 \text{ \AA}$, das sie als NbF_3 ansahen.

Im Gegensatz hierzu verlief unsere umfangreiche Versuchsreihe zur Reproduktion der EHRlich'schen NbF_3 -Darstellung ohne Erfolg. Die Umsetzung führte nur zu NbF_5 (und einem Nb- bzw. NbH_x -Rückstand). Dies entspricht auch Befunden von RÜDORFF und Mitarbeitern²¹, sowie älteren Experimenten von EMELÉUS UND GUTMANN²². Fluorierungsprodukte mit ReO_3 -Struktur beobachteten wir nur dann, wenn Oxid, Sauerstoff oder Wasser zumindest in Spuren zugegen waren.

* Von der Feldstärke nur wenig abhängig, jedoch auf H_∞ extrapoliert; nicht für diamagnetische Anteile korrigiert.

Die Produkte entsprechen dann der Zusammensetzung $\text{Nb}(\text{O},\text{F})_3$. Die Mischkristallbildung zwischen " NbF_3 " und NbO_2F (ReO_3 -Typ, $a = 3.902 \text{ \AA}^{23}$) ist naheliegend. Unsere noch unvollständige Untersuchung spricht dafür, dass eine *stabile Mischkristallreihe* mit stetiger Änderung der Gitterkonstanten nur zwischen NbO_2F und $\text{NbO}_{1.25}\text{F}_{1.75}$ existiert. Diese Stoffe besitzen die blaue Farbe, wie sie bei Versuchen zur Darstellung von $\text{NbF}_3^{6,22}$ bzw. für " NbF_3 "¹⁹ auch beobachtet worden ist. Die Nioboxidfluoridphase $\text{Nb}(\text{O},\text{F})_3$ ist im Temperaturgefälle ($430^\circ \rightarrow 300^\circ\text{C}$) chemisch transportierbar, z.B. an der Phasengrenze nach



und so in Kristallen erhältlich. Auch NbCl_5 und NbBr_5 sind als Transportmittel ($400^\circ \rightarrow 300^\circ\text{C}$) geeignet. Unter reduzierenden Bedingungen führt der chemische Transport zu Präparaten der oben genannten Mischkristallreihe.

Derartige Mischkristalle sind auch von GORTSEMA UND DIDCHENKO⁵ beobachtet worden. Durch Disproportionierung von NbF_4 erhielten diese Autoren ferner sauerstoffhaltiges " NbF_3 ", jedoch "gewöhnlich mit $< 1.5\%$ O". Solche Präparate kommen also der Zusammensetzung NbF_3 nahe!

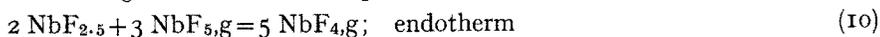
Folgende Aussage fasst die bisherigen Ergebnisse zusammen: " NbF_3 " wird durch Einbau von O statt F stabilisiert. Reines NbF_3 kann—wenn überhaupt—nur metastabil und unter speziellen, noch nicht klar erkannten Bedingungen erhalten werden. Bei TaF_3^{21} und MoF_3 liegen offenbar ähnliche Verhältnisse vor. Die Umsetzung von MoOCl_2 mit HF liefert jedenfalls die Verbindung MoOF_2 , die im ReO_3 -Typ mit $a = 3.896 \pm 0.003 \text{ \AA}$ kristallisiert.

DIE VERBINDUNG Nb_6F_{15} ($\text{NbF}_{2.5}$)

Wie bereits dargelegt wurde, entsteht die Verbindung mit der analytischen Zusammensetzung $\text{NbF}_{2.5}$, wenn NbF_4 in Gegenwart eines ausreichenden NbF_5 -Drucks thermisch zersetzt wird. Vorteilhafter ist die Darstellung aus Nb und NbF_5 im Temperaturgefälle.

Ein Reaktionsrohr aus Nickel (Länge 165 mm, Innendurchmesser 13 mm, Wandstärke 3 mm, Nickelstopfen, Dichtungsring aus Kupfer) wird unter Argon mit 1.4 g Nb-Folie und 3.7 g NbF_5 beschickt und 4 Tage so in ein Temperaturgefälle gelegt, dass Nb auf 900°C und das andere Ende (mit dem NbF_5 -fl-Bodenkörper) auf 400°C erhitzt wird. Danach befinden sich in der weniger heißen Zone 1.5 g kristallisiertes $\text{NbF}_{2.5}$. Das nicht verbrauchte NbF_5 wird an der Vakuumpumpe bei 200°C entfernt.

Bereits bei 600°C findet die Umsetzung von Nb mit NbF_5 zu $\text{NbF}_{2.5}$ im erheblichen Umfange statt. Der Abtransport des $\text{NbF}_{2.5}$, der offenbar nach



vor sich geht, erfordert jedoch Temperaturen von mindestens 700°C .

Pulvriges $\text{NbF}_{2.5}$ ist braun. Durch chemischen Transport gewonnene Kristalle sind fast schwarz; sie liefern ein braunes Pulver.

Analysenergebnisse von zwei verschiedenen Präparaten:

66.25; 66.19 / 66.12; 66.10 % Nb

33.6; 33.8 / 33.8; 33.7 % F

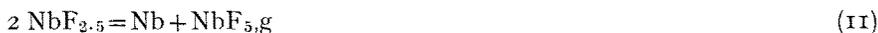
für $\text{NbF}_{2.5}$ berechnet: 66.17 % Nb; 33.83 % F

Chemisches und thermisches Verhalten

An freier Luft wird $\text{NbF}_{2.5}$ nicht verändert. Verdünnte und starke HCl , H_2SO_4 , HNO_3 sowie NaOH greifen $\text{NbF}_{2.5}$ selbst in der Hitze nicht merklich an.

NaOH liefert mit $\text{NbF}_{2.5}$ unter H_2 -Entwicklung eine klare Schmelze. Beim Erhitzen von $\text{NbF}_{2.5}$ an der Luft (Reagenzglas) beobachtet man flüchtiges NbF_5 und einen bläulichen Rückstand, der das Debyeogramm des $\text{Nb}(\text{O},\text{F})_3$ liefert.

Wird $\text{NbF}_{2.5}$ an der Vakuumpumpe ($< 10^{-5}$ Torr) erhitzt, so findet oberhalb 700°C —im wesentlichen nach Gl. (11)—Zersetzung statt.

*Kristallstruktur des Nb_6F_{15} ($\text{NbF}_{2.5}$)*

$\text{NbF}_{2.5}$ liefert ein einfaches kubisch indizierbares Röntgendiagramm (Abb. 2). Einkristallaufnahmen bestätigen die kubische Symmetrie. Die Häufung von Beu-



Abb. 2. Guinierdiagramm von Nb_6F_{15} . Vergleichssubstanz ist α -Quarz. $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung.

gungsintensitäten an bestimmten Stellen der Pulveraufnahme legte nahe, dass die Atomanordnung "molekulare" Baugruppen enthält. Die Kristallstruktur wurde mit Hilfe moderner Methoden bestimmt.

Methodik

Gitterkonstante aus Pulveraufnahmen nach der Straumanis-Methode; Raumgruppe aus Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen; Intensitäten aus verschiedenen stark belichteten integrierten Einkristallaufnahmen; Strukturmodell nach Pattersonprojektion (hko); Verfeinerung mit Differentialsynthesen, Fourier- und Differenzsynthesen. Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenmaschine Z 23 der Universität München mit eigenen Programmen²⁴ durchgeführt.

Ergebnis

$\text{NbF}_{2.5}$ kristallisiert kubisch mit $a = 8.190 \text{ \AA}$ in der Raumgruppe $Im\bar{3}m-O_h^9$. Die Elementarzelle enthält 12 Formeleinheiten $\text{NbF}_{2.5}$ bzw. 2 Formeleinheiten Nb_6F_{15} . Berechnete und gemessene Dichte stimmen hinreichend überein $d(\text{Rö}) = 5.09$; $d(\text{Pykn.}, 25^\circ\text{C}) = 4.91 \text{ g/cm}^3$. In der genannten Raumgruppe besetzen die Atome folgende Positionen:

12 Nb in 12 (e) $x00$ usw. mit $x = 0.242$

24 F_I in 24 (h) $0xx$ usw. mit $x = 0.250$

6 F_{II} in 6 (b) $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ usw.

Mit diesen Parametern ergibt sich $R = 0.100$, $R' = 0.119^*$ für 101 Reflexe (hko). Die B-Werte der isotropen Temperaturfaktoren betragen -0.38 , -0.37 , -0.38 \AA^2 . Auf Grund der Standardabweichung sollten die Fehler bei den interato-

* $R = \frac{\sum (|F_0| - |F_c|)}{\sum |F_0|}$. R mit beobachteten Reflexen, R' mit allen Reflexen ($F_0 = 0$, wenn Reflexe nicht beobachtet).

TABELLE I

Nb₆F₁₅; VERGLEICH DER BERECHNETEN UND BEOBACHTETEN STRUKTURFAKTOREN FÜR DIE REFLEXE (hko)

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_c</i>	<i>F₀</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_c</i>	<i>F₀</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_c</i>	<i>F₀</i>
1	1	0	146	127	10	6	0	-48	47	15	11	0	-7	0
2	0	0	128	98	10	8	0	47	54	15	13	0	20	20
2	2	0	-147	131	10	10	0	-34	47					
3	1	0	104	89	11	1	0	27	34	16	0	0	125	125
3	3	0	70	66	11	3	0	15	0	16	2	0	22	35
4	0	0	526	520	11	5	0	34	35	16	4	0	118	118
4	2	0	101	99	11	7	0	3	0	16	6	0	21	18
4	4	0	417	449	11	9	0	35	41	16	8	0	101	100
5	1	0	128	115	11	11	0	-4	0	16	10	0	19	16
5	3	0	100	105	12	0	0	192	197	16	12	0	80	79
5	5	0	122	133	12	2	0	39	59	17	1	0	54	74
6	0	0	93	76	12	4	0	179	155	17	3	0	47	60
6	2	0	-95	85	12	6	0	36	57	17	5	0	56	67
6	4	0	81	80	12	8	0	147	142	17	7	0	36	41
6	6	0	-72	87	12	8	0	147	142	17	9	0	52	57
7	1	0	54	56	12	10	0	32	39	17	11	0	26	25
7	3	0	35	43	12	12	0	112	107	17	13	0	45	47
7	5	0	62	69	13	1	0	75	73	18	0	0	37	42
7	7	0	16	32	13	3	0	63	68	18	2	0	-19	15
8	0	0	306	297	13	5	0	77	76	18	4	0	35	30
8	2	0	65	77	13	7	0	47	54	18	6	0	-16	0
8	4	0	273	205	13	9	0	70	66	18	8	0	29	18
8	6	0	57	71	13	11	0	32	25	18	8	0	29	18
8	8	0	207	193	13	13	0	58	54	19	1	0	4	0
9	1	0	100	95	14	0	0	50	48	19	3	0	-1	0
9	3	0	82	92	14	2	0	-34	34	19	5	0	9	0
9	5	0	100	104	14	4	0	46	47	19	7	0	-5	0
9	7	0	57	73	14	6	0	-29	38	20	0	0	80	76
9	9	0	87	105	14	8	0	37	29	20	2	0	11	0
10	0	0	67	60	14	10	0	-21	21	20	4	0	76	70
10	2	0	-58	56	14	12	0	27	24	20	6	0	11	0
10	4	0	61	56	14	12	0	27	24	20	8	0	67	57
					15	1	0	12	0	21	1	0	38	42
					15	3	0	4	0	21	3	0	33	37
					15	5	0	18	17	21	5	0	39	44
					15	7	0	-3	0	21	7	0	26	24
					15	9	0	20	18					

maren Vektoren $\pm 0.02 \text{ \AA}$ nicht überschreiten. Tabelle I gibt einen Vergleich von beobachteten und berechneten Struktur Faktoren $|F_0|$ bzw. F_c . Auf die Wiedergabe der fehlerfreien Fourier- und Differenzfourier-Synthese soll hier verzichtet werden.

Beschreibung der Kristallstruktur

Im NbF_{2.5} sind polynukleare Gruppen [Nb₆F₁₂]³⁺ über zusätzliche gemeinsame F-Teilchen 3-dimensional unendlich miteinander verbunden. Bezeichnet man die zur polynuklearen Gruppe gehörenden "inneren" Fluorteilchen mit Fⁱ und die verknüpfenden "äusseren" mit F^{a-a}, so lässt sich der Aufbau des NbF_{2.5} mit der Formel $\infty [\text{Nb}_6\text{F}_{12}^i]\text{F}_{6/2}^{a-a}$ beschreiben (Abb. 3). Die Baugruppe [Nb₆F₁₂]³⁺ enthält als

Kern ein reguläres Nb₆-Oktaeder, in welchem jedes Nb-Teilchen vier Nb-Partner im Abstand von 2.80 Å besitzt. Diese Anordnung weist ebenso wie im Nb₆Cl₁₄²⁵, Ta₆J₁₄²⁶ und in Ionen wie [Ta₆Br₁₂]²⁺ 27 auf starke Me-Me-Wechselwirkungen hin².

NbF_{2.5} ist das bisher einzige Fluorid mit diskreten Me_n-Gruppen.

Durch die spezielle stereochemische Anordnung ist jedes Nb-Teilchen auch mit vier Fⁱ-Teilchen (2.05 Å) in fast planarer Anordnung und einem zusätzlichen F^{a-a}-Teilchen (2.11 Å) verbunden (vgl. Abb. 3). Hier ist also die denkbar einfachste

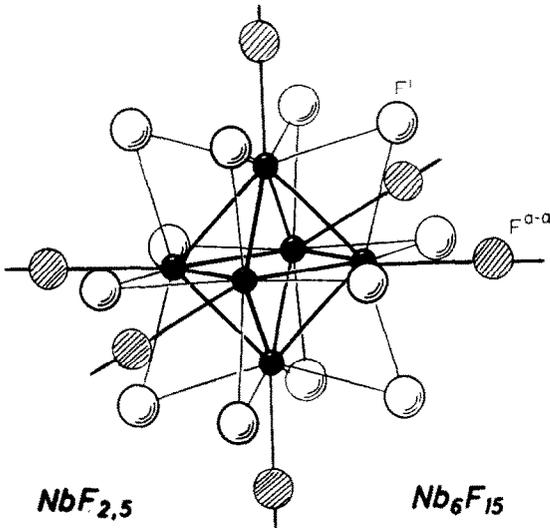


Abb. 3. Nb₆-Oktaeder mit F-Umgebung in der Nb₆F₁₅-Struktur (schematisch).

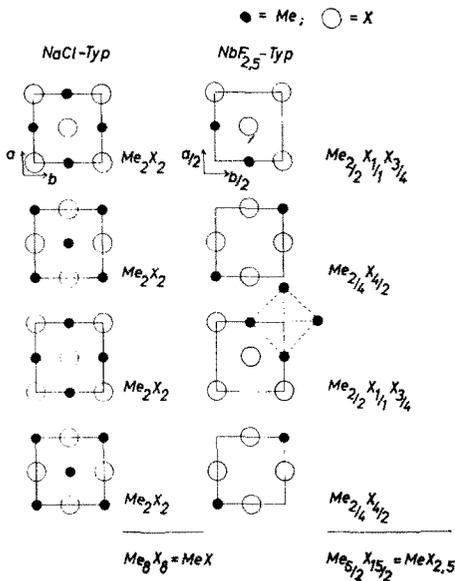


Abb. 4. Strukturbeziehungen zwischen dem NaCl-Typ und dem NbF_{2.5}-Typ.

strukturelle Möglichkeit realisiert, Baugruppen $[\text{Me}_6\text{X}_{12}^{\ddagger}]$ durch zusätzliche X-Teilchen miteinander zu verknüpfen². Dieser völlig symmetrischen Umgebung der Nb_6F_{12} -Gruppe entspricht der reguläre Aufbau des Nb_6 -Oktaeders. Das Gleiche gilt für die nahe verwandten Strukturen der Verbindungen $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$ und $\text{Ta}_6\text{Br}_{15}$ ²⁸. In den unregelmässig koordinierten $[\text{Me}_6\text{X}_{12}]^{2+}$ -Gruppen der Verbindungen $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ und Ta_6J_{14} sind die Me_6 -Oktaeder dagegen nicht mehr regulär gebaut^{25,26}.

Die Elementarzelle des Nb_6F_{15} enthält zwei der oben beschriebenen Baugruppen ${}^3_6[\text{Nb}_6\text{F}_{12}^{\ddagger}]\text{F}_{6/2}^{a-a}$, die gegeneinander um $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ verschoben sind und welche *keine* direkte Verbindung miteinander haben. Ersetzt man in Gedanken die $[\text{Nb}_6\text{F}_{12}^{\ddagger}]$ -Gruppe durch ein Pseudoteilchen M' , so besitzt die Struktur des $\text{Nb}_6\text{F}_{15} = [\text{Nb}_6\text{F}_{12}^{\ddagger}]\text{F}_{6/2}^{a-a} = \text{M}'\text{F}_{6/2}^{a-a}$ den Aufbau zweier ineinander gestellter Strukturen vom ReO_3 -Typ.

Der Aufbau des Nb_6F_{15} kann auch mit dem NaCl-Typ in Beziehung gebracht werden. Lässt man nämlich im Gitter des NaCl gesetzmässig bestimmte Plätze unbesetzt (Abb. 4), so ergibt sich in einfacher Weise die Nb_6F_{15} -Struktur. Überlegungen zur Theorie solcher Me_n -Gruppen lassen für Nb_6F_{15} einen Paramagnetismus von etwa 1.7–1.8 B.M. erwarten. Bisher konnten magnetische Messungen noch nicht ausgeführt werden, da die Substanz in Nickelbömbchen dargestellt wurde (vgl. oben). Es ist jedoch zu vermuten, dass sich Nb_6F_{15} magnetisch ebenso verhält wie $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$ und $\text{Ta}_6\text{Br}_{15}$ ², die den erwarteten Paramagnetismus besitzen².

LITERATUR

- 1 Mitteil. XLVI, vgl. H. SCHÄFER UND L. ZYLKA, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 2 H. SCHÄFER UND H. G. SCHNERING, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 833.
- 3 O. RUFF UND J. ZEDNER, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 42 (1909) 492.
- 4 H. J. EMELÉUS UND V. GUTMANN, *J. Chem. Soc.*, (1950) 2115.
- 5 F. P. GORTSEMA UND R. DIDCHENKO, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 182.
- 6 O. RUFF UND E. SCHILLER, *Z. Anorg. Chem.*, 72 (1911) 329.
- 7 Eigene Beobachtungen, K.-J. NIEHUES, *Diplomarbeit*, Münster, 1960.
- 8 O. HAHN UND K. E. PÜTTER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 127 (1923) 153, 162, (Analoge TaF_5 -Darstellung).
- 9 W. BILTZ UND E. RAHLFS, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 166 (1927) 351, 370.
- 10 H. F. PRIEST, *Inorg. Syn.*, 3 (1950) 181.
- 11 F. FAIRBROTHER UND W. C. FRITH, *J. Chem. Soc.*, (1951) 3951.
- 12 J. H. JUNKINS, R. L. FARRAR, E. J. BARBER UND H. A. BERNHARDT, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 3464.
- 13 H. SCHÄFER UND CH. PIETRUCK, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 267 (1951) 174.
- 13a A. J. EDWARDS, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3714.
- 14 H. SCHÄFER UND K.-J. NIEHUES, *Dissertation Niehues*, Münster, 1963.
- 15 H. SCHÄFER, D. BAUER, W. BECKMANN, R. GERKEN, H. G. NIEDER-VAHRENHOLZ, K.-J. NIEHUES UND H. SCHOLZ, *Naturwissenschaften*, 51 (1964) 241.
- 16 R. BELCHER UND S. J. CLARK, *Anal. Chim. Acta*, 8 (1953) 222.
- 17 R. HOPPE UND W. DÄHNE, *Naturwissenschaften*, 49 (1962) 254.
- 18 A. D. WESTLAND, R. HOPPE UND S. S. I. KASENO, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 19 P. EHRlich, F. PLÖGER UND G. PIETZKA, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 282 (1955) 19.
- 20 E. L. MUETTERTIES UND J. E. CASTLE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18 (1961) 148; Privatmitteilung, 1959.
- 21 W. RÜDORFF, Privatmitteilung, 1963.
- 22 H. J. EMELÉUS UND V. GUTMANN, *J. Chem. Soc.*, (1950) 2115.
- 23 L. K. FREVEL UND H. W. RINN, *Acta Cryst.*, 9 (1956) 626.
- 24 H. G. SCHNERING, *Habilitations-Schrift*, Münster, 1963.
- 25 A. SIMON, H. G. SCHNERING, H. WÖHRLE UND H. SCHÄFER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 26 D. BAUER, H. G. SCHNERING UND H. SCHÄFER, *J. Less-Common Metals*, 8 (1965) 388–401.
- 27 P. H. VAUGHAN, J. H. STURDIVANT UND L. PAULING, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 5477.
- 28 H. G. SCHNERING UND D. BAUER; erscheint in Kürze.