

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER ELEMENTE NIOB UND TANTAL

XXXIII. DIE BILDUNGSENTHALPHIE NIEDERER
NIOB- UND TANTALCHLORIDE¹

HARALD SCHÄFER UND FRANZ LIEDMEIER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster/Westf. (Deutschland)

(Eingegangen am 18. Juli 1963)

SUMMARY

The enthalpy of formation of the compounds NbCl_2 , Nb_3Cl_8 , $\text{NbCl}_{3.13}$, $\text{TaCl}_{2.5}$ and TaCl_3 has been determined by reaction with chlorine in a bomb calorimeter.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Chlorierung in der kalorimetrischen Bombe wurde die Bildungsenthalpie der Verbindungen NbCl_2 , Nb_3Cl_8 , $\text{NbCl}_{3.13}$, $\text{TaCl}_{2.5}$ und TaCl_3 bestimmt.

EINLEITUNG

Die Lösungskalorimetrie lieferte uns vor einigen Jahren²⁻⁴ die Bildungsenthalpien der Chloride NbCl_5 , NbCl_4 , TaCl_5 und TaCl_4 . Im Anschluss hieran gestatteten Gleichgewichtsmessungen und präparative Beobachtungen die Berechnung von *Orientierungswerten*^{3,4} für die Bildungsenthalpien der Verbindungen $\text{NbCl}_{3.13}$, $\text{NbCl}_{2.67}$ (Nb_3Cl_8), NbCl_2 und TaCl_3 . Genauere Angaben für die zuletzt genannten Stoffe und für $\text{TaCl}_{2.5}$ lieferte jetzt die Chlorierung in der kalorimetrischen Bombe.

MESSTECHNIK

Kalorimeter mit isothermer Umgebung (25.0°C). Kalorimetrische Bombe aus chlorfester Legierung (Hastelloy C) mit 40 cm³ Inhalt, mit Quarzfenster am Boden, Innenarmaturen aus Platin und Teflondichtungen. Geeichtes Beckmann Thermometer. Ablesung alle 30 Sek.; Dauer der Hauptperiode 10–12 Min.; "Rumford'scher Kniff"; Korrektur für den Wärmeaustausch mit der Regnault-Pfaundler'schen Formel. *Wasserwert* (~800 cal/Grad) elektrisch bestimmt: Heizwiderstand nach FRICKE⁵ mit $57.373 \pm 0.001 \Omega$, Silberfluoborat-Coulometer nach v. WARTENBERG UND SCHÜTZA⁶; geeichte Stoppuhr; 1 cal = 4.1840 Joule.

Chlor wurde mit FeCl_3 getrocknet, im Glasgefäß mit Platinventil⁷ kondensiert und darin aufbewahrt. Die vor der Beschickung mit Cl_2 evakuierte Kalorimeterbombe (25°C) wurde durch einen Teflondruckschlauch mit dem Cl_2 -Vorratsgefäß (24°C) verbunden. Der Cl_2 -Anfangsdruck in der Bombe entsprach dem Cl_2 -Sättigungsdruck bei 24°C (7.5 atm).

Zündtechnik. Niobfolie mit $6\ \mu$ Dicke wurde entspr. Abb. 1 zugeschnitten und gefaltet. Die beiden 30 mm langen und 0.5 mm breiten Streifen wurden an die Pole der Bombe angeschlossen. Das zusammengefaltete Niob ruhte in einem mit 5 Löchern versehenen Quarzschälchen. Etwa 2 mm über dieser Niobmenge befand sich die von einem 1 mm dicken, eingepressten Pt-Draht gehaltene NbCl_x -Tablette. Nach der elektrischen Zündung lieferte die Chlorierung der Niobfolie soviel Wärme, dass auch NbCl_x vollständig umgesetzt wurde. Wägungen des Platindrahtes zeigten, dass dieser bei der Reaktion nicht angegriffen wurde. Bei der Messung der Tantalchloride wurde analog mit Tantalfolie als Zündmittel verfahren.

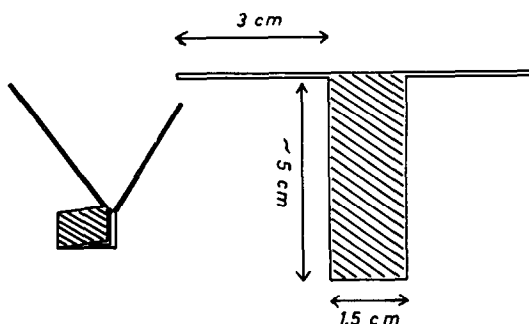


Abb. 1. Faltung der Folie (Nb oder Ta), die zum Zünden der Substanz dient.

Korrekturgrößen und Fehlerquellen. Die gemessene Reaktionswärme (350–700 cal) war mit Korrekturen zu versehen, und zwar für die ideale Kompressionsarbeit des Chlors (3–6 cal), für den Joule-Thomson-Effekt⁸ (1.2–1.9 cal), für die elektrische Zündenergie (~ 0.8 cal) und für das zusätzlich chlorierte Nb oder Ta (70–110 cal). Die aus der Chlorierung dieses Zünd-Nb (Ta) stammende Wärme wurde mit ΔH° (NbCl_5 , 298) = -190.5 kcal/Mol (bzw. ΔH° (TaCl_5 , 298) = -205.3 kcal/Mol) berechnet.

Systematische Fehler bei der elektrischen Eichung (Coul., Zeit, Widerstand) und bei den Substanzeinwaagen blieben insgesamt unter 1 cal. Die Wasserwerte (~ 800 cal), die bei jeder Messung dreimal bestimmt wurden, zeigten einen mittleren Fehler der Einzelmessung von ± 1.0 cal. Wesentlicher sind wohl Fehler, die mit etwaigen Unsicherheiten in der chemischen Zusammensetzung der Präparate und beim Chlorierungsvorgang zusammenhängen.

Kontrollmessungen mit metallischem Niob lieferten unter Berücksichtigung eines geringen Tantalgehalts $-\Delta H^\circ$ (NbCl_5 , 298) = 190.3; 190.2; 190.7 kcal/Mol, was mit früheren, andersartigen Messungen (190.4 ± 1^4 ; 190.6 ± 0.3^9 kcal/Mol) übereinstimmt.

DIE VERBINDUNG NbCl_2

Die Verbindung war bisher nur in kleinen Ansätzen gewonnen worden¹⁰. Die grössere, für die Kalorimetrie benötigte NbCl_2 -Menge lieferte der folgende Weg:

10 g eines stöchiometrischen Gemenges von Nb-Pulver* und Nb_3Cl_8 wurden mit einem Druck von $\sim 7,000$ kg/cm² zu einer Tablette gepresst. Diese wurde mit Niobfolie umwickelt und in eine Quarzampulle (50 mm lang, 14 mm Innendurchmesser)

gebracht, die anschliessend 5 Std. bei 200°C im Hochvakuum erhitzt, nach dem Abkühlen mit trockenem Argon (1 atm) gefüllt und abgeschmolzen wurde. Danach wurde 4 Tage bei 800°C getempert.

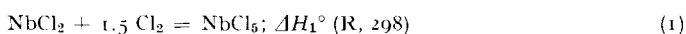
Bei solchen Reaktionen stellt die Umsetzung mit der Quarzwand eine ernste Störungsquelle dar¹¹. Die Umhüllung mit Niobfolie schützte jedoch die Tablette gut. Zur Sicherheit wurde eine äussere, etwa 1 mm dicke Schicht der Tablette abgeschabt. Der verbleibende Kern bestand aus einer schwarzen, unter dem Mikroskop in dünner Schicht braunen Substanz, die frei von grünen Nb₃Cl₈-Kristallen war.

Debyeogramm und Analyse zeigten, dass reines NbCl₂ vorlag:

gefunden: 56.85; 56.69; 56.90% Nb; 43.29; 43.20; 43.21% Cl;

berechnet für NbCl₂: 56.71% Nb; 43.29% Cl.

Die Umsetzung im Kalorimeter nach Gl. (1)



lieferte die Einzelwerte $-\Delta H_1^\circ (\text{R}, 298) = 93.36; 92.38; 93.24; 93.73$ kcal/Mol; Mittelwert 93,2 kcal/Mol.

Mit $\Delta H^\circ (\text{NbCl}_5, 298) = -190.5$ kcal/Mol ergibt sich weiter

$$\boxed{\Delta H^\circ (\text{NbCl}_2, 298) = -97.3 \text{ kcal/Mol}}$$

In Übereinstimmung hiermit wurde früher⁴ aus drei verschiedenartigen Gleichgewichtsbeobachtungen unter Verwendung geschätzter Entropiewerte $\Delta H^\circ (\text{NbCl}_2, 298) = -96.4; -99; -97.7$ kcal/Mol abgeleitet.

DIE VERBINDUNG Nb₃Cl₈

Diese Substanz wurde früher mit ihrer Zusammensetzung NbCl_{2.67} gekennzeichnet. Die Untersuchung der Kristallstruktur¹² hat inzwischen ergeben, dass Nb₃-Gruppen auftreten, so dass die Formel Nb₃Cl₈ sinnvoll ist.

Präparat A

Nb-Späne wurden im trockenen, O₂-freien HCl-Strom auf 800°C erhitzt (Quarzrohr). Dabei fand Umsetzung zu NbCl₄g statt, das bei etwas niedrigerer Temperatur in Nb₃Cl₈ und NbCl₅g disproportionierte. Das Nb₃Cl₈-Präparat lieferte das geforderte Debyeogramm.

Analyse im H-Rohr¹⁰:

gefunden: 49.65; 49.62% Nb; 50.36; 50.39% Cl;

für Nb₃Cl₈ berechnet: 49.56% Nb; 50.44% Cl.

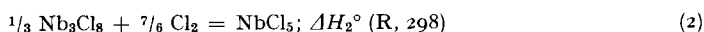
Präparat B

Trockener Wasserstoff wurde bei 150°C mit reinem NbCl₅ beladen und durch ein auf 575°C erhitztes Quarzrohr geschickt, wo sich Nb₃Cl₈ abschied¹⁰. 5 g des so gewonnenen Präparats wurden zur Erhöhung des Ordnungszustandes in eine evakuierte Quarzampulle (~10 cm³) eingeschmolzen und 3 Tage bei $810^\circ \pm 10^\circ\text{C}$ getempert, wobei die Temperatur in den angegebenen Grenzen mit 6 Perioden pro Stunde pendelte. Unter solchen Bedingungen werden kleine Mengen NbCl₄ und NbCl₅ ab-

* Niobpulver (Reaktorqualität), das wir der Fa. H. C. Starck, Goslar, verdanken, mit 99.7% Nb; wichtigste Verunreinigungen 0.08% Ta; 0.2% O. Das Metall wurde vor Gebrauch 10 Std. bei 1000°C und 10⁻⁵ Torr entgast.

gespalten, so dass mit der reversiblen Reaktion $\text{Nb}_3\text{Cl}_8 + 4 \text{NbCl}_{5,g} = 7 \text{NbCl}_{4,g}$ Umkristallisation über die Gasphase (Chemischer Transport) stattfinden kann; weniger geordnete und besonders kleine Kristallite werden abgebaut, während geordnete und grössere Kriställchen aufgebaut werden. Das Präparat lieferte danach ein scharfes Röntgendiagramm und war formelrein. Gefunden: 49.60; 49.67; 49.64% Nb; 50.42; 50.38; 50.41% Cl.

Die Reaktion im Kalorimeter nach Gl. (2)



gab folgende Werte für $-\Delta H_2^\circ (\text{R}, 298)$:

Präparat A: 62.10; 62.38; 62.70; 62.24; Mittelwert 62.36 kcal/Mol;

Präparat B: 61.58; 61.73; 61.07; 62.02; Mittelwert 61.60 kcal/Mol.

Auf Grund des besseren Ordnungszustandes des Präparats B erhalten die damit gemessenen Werte ein grösseres Gewicht,

$$\Delta H_2^\circ (\text{R}, 298) = -61.9 \text{ kcal/Mol}$$

Daraus folgt

$$\Delta H^\circ (\text{Nb}_3\text{Cl}_8, 298) = -128.6 \text{ kcal}/\frac{1}{3} \text{ Mol}$$

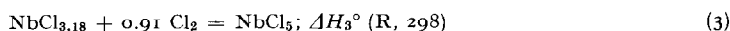
Früher⁴ hatten wir an Hand präparativer Beobachtungen

$$\Delta H^\circ (\text{Nb}_3\text{Cl}_8) = -126 \pm 4 \text{ kcal}/\frac{1}{3} \text{ Mol geschätzt.}$$

DIE VERBINDUNG $\text{NbCl}_{3.18}$

Im thermodynamisch stabilen System Nb-Cl existiert eine von $\text{NbCl}_{2.67}$ (Nb_3Cl_8) bis etwa $\text{NbCl}_{3.13}$ reichende homogene Phase¹⁰. Die obere Grenze ist weniger scharf ausgeprägt als die untere, so dass auch etwas Cl-reichere Präparate gewonnen werden können, ohne dass Entmischung eintritt. Substanzen mit einer Zusammensetzung, die nahe bei der oberen Phasengrenze liegt, lassen sich durch Disproportionierung von festem NbCl_4 gewinnen¹⁰. Allerdings sind derartige Abbaurückstände im Gitterbau nicht so gut geordnet, wie die anderen in dieser Arbeit untersuchten Stoffe. Das so hergestellte, für die Kalorimetrie verwendete Präparat lieferte bei der Analyse 45.07; 44.98% Nb; 54.62; 54.53% Cl, entsprechend Nb:Cl = 1.00:3.18. Nach der Analysensumme (99.69; 99.51%) ist ein geringer Sauerstoffgehalt nicht ausgeschlossen. Das Präparat war etwas reaktionsfähiger als die niedrigeren Chloride. Es wurde vor der Kalorimetrie unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit tablettiert und gewogen.

Die Umsetzung im Kalorimeter nach Gl. (3)



ergab $-\Delta H_3^\circ (\text{R}, 298) = 44.31; 45.15; 44.44$; Mittelwert 44.6 kcal/Mol und weiter $\Delta H^\circ (\text{NbCl}_{3.18}, 298) = -145.9 \text{ kcal/Mol}$.

Die lineare Umrechnung auf die Zusammensetzung der stabilen Phasengrenze ergibt schliesslich

$$\Delta H^\circ (\text{NbCl}_{3.13}, 298) = -143.6 \text{ kcal/Mol.}$$

Aus einer Gleichgewichtsbeobachtung und mit geschätzten Entropiewerten war früher⁴ $\Delta H^\circ (\text{NbCl}_{3.13}, 298) = -144 \text{ kcal/Mol}$ ermittelt worden.

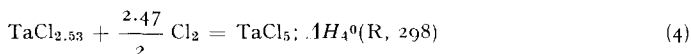
DIE VERBINDUNG $\text{TaCl}_{2.5}$

Die in ihrer Zusammensetzung unerwartete Verbindung $\text{TaCl}_{2.5}$ besitzt ein ausgedehntes Stabilitätsgebiet. Sie wurde aus Ta und $\text{TaCl}_{5,g}$ im Temperaturgefälle hergestellt. Einzelheiten vgl.¹³ Das Präparat lag — wie das Debyeogramm zeigte — in gut geordneter Form vor. Analysenwerte:

gefunden: 66.75; 66.83; 66.78% Ta; 33.12; 33.15; 33.06% Cl; Ta:Cl = 1.00:2.53;
berechnet für $\text{TaCl}_{2.50}$: 67.12% Ta; 32.88% Cl.

Die Analyse zeigt einen geringen Gehalt von TaCl_3 an, der berücksichtigt wird.

Die Reaktion im Kalorimeter nach Gl. (4)



führte zu den Einzelwerten $-\Delta H_4^\circ(\text{R}, 298) = 91.19; 90.84; 90.48; 91.32; 90.14$ und dem Mittelwert 90.8 kcal/Mol.

Mit $\Delta H^\circ(\text{TaCl}_5, 298) = -205.3$ kcal/Mol erhält man weiter $\Delta H^\circ(\text{TaCl}_{2.53}, 298) = -114.5$ kcal/Mol.

Wird berücksichtigt, dass $\text{TaCl}_{2.50}$ mit einer geringen Menge $\text{TaCl}_{3.00}$ vermennt war ($1 \text{ TaCl}_{2.53} = 0.94 \text{ TaCl}_{2.50} + 0.06 \text{ TaCl}_{3.00}$), so ergibt sich schliesslich mit $\Delta H^\circ(\text{TaCl}_3)$ der Wert

$$\Delta H^\circ(\text{TaCl}_{2.50}, 298) = -113.4 \text{ kcal/Mol.}$$

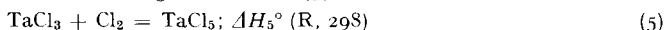
DIE VERBINDUNG TaCl_3

Das aus Ta + TaCl_5 im Temperaturgefälle gewonnene Präparat¹³ lieferte ein scharfes Debyeogramm und war nach der Analyse formelrein:

gefunden: 62.92; 63.12% Ta; 36.99; 36.95% Cl;

berechnet für TaCl_3 : 62.98% Ta; 37.02% Cl.

Die Umsetzung im Kalorimeter erfolgte nach Gl. (5)



Einzelwerte für $-\Delta H_5^\circ(\text{R}, 298)$: 72.92; 73.45; 72.63; 73.21;

Mittelwert: 73.1 kcal/Mol. Mit $\Delta H^\circ(\text{TaCl}_5, 298) = -205.3$ kcal ergibt sich daraus weiter

$$\Delta H^\circ(\text{TaCl}_3, 298) = -132.2 \text{ kcal/Mol}$$

Die Auswertung präparativer Beobachtungen mit Verwendung geschätzter S° und C_p° -Werte hatte früher³ als Orientierungswert

$$\Delta H^\circ(\text{TaCl}_3, 298) = -130.5 (-130.8) \text{ kcal/Mol}$$

ergeben.

ABSCHLIESSENDE ZUSAMMENSTELLUNG

Die für die niederen Chloride gewonnenen Bildungsenthalpien schliessen an die der Pentachloride an. Diese sind durch unabhängige Messungen gesichert:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ(\text{NbCl}_5, 298) &= -190.4 \pm 1 \text{ kcal/Mol (Lösungskalorimetrie}^4) \\ &= -190.6 \pm 0.3 \text{ kcal/Mol (Nb} + \text{Cl}_2^9). \end{aligned}$$

Verwendeter Mittelwert: -190.5 kcal/Mol. Die in der vorliegenden Arbeit ausgeführten Nb-Chlorierungen führten zum gleichen Ergebnis.

Etwas abweichend hiervon ermittelten SHCHUKAREV, ORANSKAYA UND SHEMYAKINA⁴¹ durch NbCl_5 -Hydrolyse $\Delta H^\circ (\text{NbCl}_5) = -193.7$ kcal/Mol. Da die Autoren die Hydrationswärme des Nb_2O_5 nur teilweise berücksichtigen konnten, sollte ihr Wert sogar noch etwas *negativer* werden. Die Abweichung von -190.5 kcal/Mol ist zwar nicht gross; dennoch muss bei SHCHUKAREV und Mitarbeitern eine merkliche Fehlerquelle vorgelegen haben. Man könnte z.B. an einen HCl -Verlust wegen der anfänglichen Heftigkeit der Reaktion, an eine unvollständige Hydrolyse im Inneren der Körner, an eine unvollständige Verdünnung der im Inneren der Gelteilchen vorhandenen HCl oder schliesslich an eine etwas vorhydrolysierte Ausgangssubstanz denken.

Für die Bildungsenthalpie des Tantalpentachlorids verfügen wir über die Werte

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ (\text{TaCl}_5, 298) &= -205.0 \pm 0.3 \text{ kcal/Mol (Lösungskalorimetrie}^2) \\ &= -205.5 \pm 0.3 \text{ kcal/Mol (Ta + Cl}_2^8).\end{aligned}$$

Verwendeter Mittelwert: -205.3 kcal/Mol.

SHCHUKAREV und Mitarbeiter¹⁴ erwähnen (ohne Angabe der Methode), dass sie $\Delta H^\circ (\text{TaCl}_5) = -206$ kcal/Mol gefunden haben.

Für alle bekannten Niob- und Tantalchloride liegen jetzt kalorimetrische Werte vor^{2-4,9}

	NbCl_5	NbCl_4	$\text{NbCl}_{3.13}$	$\frac{1}{3} \text{Nb}_2\text{Cl}_8$	NbCl_2
$-\Delta H^\circ (298)$ kcal/Mol	190.5	166.0	143.6	128.6	97.3

	TaCl_5	TaCl_4	TaCl_3	$\text{TaCl}_{2.5}$
$-\Delta H^\circ (298)$ kcal/Mol	205.3	169.1	132.2	113.4

Die Fehlergrenze ist bei den Pentachloriden mit ± 0.3 kcal/Mol, bei den übrigen Verbindungen mit etwa ± 0.5 kcal/Mol, stets aber mit $\leq \pm 1$ kcal/Mol anzusetzen. Die Werte weichen nur innerhalb der Fehlergrenzen von denjenigen ab, die früher^{3,4} aus Gleichgewichtsversuchen und präparativen Ergebnissen mit Verwendung geschätzter S° - und C_p° -Werte ermittelt wurden. Alle verfügbaren Angaben befinden sich also im Einklang. Hierdurch werden auch die früher geschätzten Entropiewerte gestützt.

LITERATUR

- ¹ Mitteilung XXXII vgl. H. SCHÄFER, E. SCHIBILLA, R. GERKEN UND H. SCHOLZ, *J. Less-Common Metals*, 6 (1964) 239.
- ² H. SCHÄFER UND F. KAHLBERG, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 294 (1958) 242.
- ³ H. SCHÄFER UND F. KAHLBERG, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 305 (1960) 178.
- ⁴ H. SCHÄFER UND F. KAHLBERG, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 305 (1960) 291.
- ⁵ R. FRICKE, *Z. Naturforsch.*, 2 a (1947) 39.
- ⁶ H. V. WARTENBERG UND H. SCHÜTZA, *Z. Elektrochem.*, 36 (1930) 254.
- ⁷ H. V. WARTENBERG UND K. HANISCH, *Z. Physik. Chem.*, 161 (1932) 463.
- ⁸ L. ZIEGLER, *Chem. Ing. Tech.*, 22 (1950) 229.
- ⁹ P. GROSS, C. HAYMAN, D. L. LEVI UND G. L. WILSON, *Trans. Faraday Soc.*, 56 (1960) 318.
- ¹⁰ H. SCHÄFER UND K.-D. DOHMANN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 300 (1959) 1.
- ¹¹ H. SCHÄFER UND K.-D. DOHMANN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 299 (1959) 197.
- ¹² H.-G. V. SCHNERING, H. WÖHRLE UND H. SCHÄFER, *Naturwissenschaften*, 48 (1961) 159. Eine ausführlichere Mitteilung erfolgt bald.
- ¹³ H. SCHÄFER, H. SCHOLZ UND R. GERKEN, wird in *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, erscheinen.
- ¹⁴ C. A. SHCHUKAREV, M. A. ORANSKAYA UND T. S. SHEMYAKINA, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 5 (1960) 1036.