

Dampfdruck und thermische Dissoziation von Nioboxychlorid

Doctoral Thesis

Author(s):

Gloor, Max

Publication date:

1960

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000113888>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Prom. Nr. 2972

Dampfdruck und thermische Dissoziation von Nioboxchlorid

Von der
Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

MAX GLOOR

dipl. Ing.-Chem. E. T. H.

von Zürich und Birrwil (Kt. Aargau)

Referent: Herr Prof. Dr. G. Trümpler

Korreferent: Herr Prof. Dr. H. Günthard

JURIS-VERLAG ZÜRICH

1960

Zusammenfassung

1. Der Dampfdruck über reinem Nioboxychlorid wurde statisch in seiner Temperaturabhängigkeit gemessen und kann durch folgende Beziehung dargestellt werden

$$\log p_{\text{mm}} = 13,533 - \frac{6433}{T} \quad (473-605^{\circ}\text{K})$$

2. Es wurde festgestellt, dass das Nioboxychlorid beim Erhitzen zu einem kleinen Teil in Pentachlorid und einen festen Bodenkörper zerfällt. Unter Berücksichtigung der quantitativ gemessenen Zersetzung (siehe Absatz 4) ergibt sich für den Partialdruck des Oxychlorides im Gleichgewichtsdampf folgende Beziehung

$$\log p_{\text{mm}} = 13,600 - \frac{6478}{T} \quad (473-605^{\circ}\text{K})$$

Daraus berechnet sich eine mittlere Sublimationswärme des Oxychlorides im angegebenen Temperaturintervall von 29,6 kcal/Mol und eine Sublimationsentropie beim Siedepunkt $T_s = 604,3^{\circ}\text{K}$ von 49,0 cl.

3. Dichtemessungen an überhitztem Dampf des Nioboxychlorides zeigten, dass dieser im Wesentlichen monomolekular ist und sich ideal verhält. Kleine Abweichungen können durch den Zerfall des Oxychlorides zu Pentachlorid, der mit einer Volumenverminderung in der Gasphase verknüpft ist, erklärt werden.

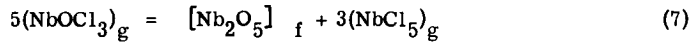
4. Durch Untersuchung der optischen Absorption des gesättigten Dampfes (2500-5000 Å) konnte, in Verbindung mit einer Abschreckmethode, der Zerfall von Nioboxychlorid in Pentachlorid im Temperaturintervall von 200-340°C quantitativ gemessen werden (Resultate siehe Fig. 26). Ueber die Reaktion kann Nachstehendes ausgesagt werden:

- a) Nioboxychlorid und Niobpentachlorid sind die einzigen gasförmigen Komponenten, die optisch im Gleichgewicht nachgewiesen wurden.
- b) Der Zersetzungsgrad nimmt mit steigender Temperatur ab.
- c) Die Gleichgewichtslage wird nur durch die Temperatur des Bodenkörpers und bis mind. 500°C nicht durch die Temperatur der Gasphase beeinflusst. Die Zersetzung dürfte demnach in der festen Phase erfolgen, währenddem der Zerfall des gasförmigen Nioboxychlorides kinetisch gehemmt sein wird.
- d) Unterhalb ca. 240°C kann durch längeres, einmaliges Erhitzen der Substanz der Gleichgewichtsdruck an Pentachlorid nicht erreicht werden. Dieser stellt sich erst nach wiederholtem Abschrecken und Wiedererhitzen der Substanz auf immer die gleiche Temperatur ein. Oberhalb ca. 240°C erfolgt die Gleichgewichtseinstellung

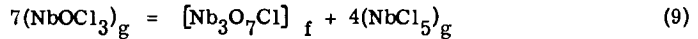
in einem Schritt. Dabei erfordert die Einstellung des Gleichgewichts unter den bei unseren Versuchen vorliegenden Verhältnissen ungefähr ein bis mehrere Stunden.

5. Die Resultate von optischen Absorptionsmessungen an überhitztem Dampf lassen sich, in Uebereinstimmung mit den Messungen an gesättigtem Dampf, durch eine Abnahme des Zersetzungsgrades von Nioboxychlorid bis mindestens 500°C erklären.

6. Aus der Diskussion der Resultate, unter Berücksichtigung von wenigen röntgenographischen Untersuchungen am festen Sublimationsrückstand von Nioboxychlorid, folgen zwei mögliche Reaktionsgleichungen



und



7. Aus den bei verschiedenen Gleichgewichtstemperaturen gemessenen Partialdrucken an Niobpentachlorid und Nioboxychlorid lassen sich mittlere Reaktionswärmen von -80,9 kcal/Mol für die Zerfallsgleichung (7) und -117,4 kcal/Mol für die Zerfallsgleichung (9) bei einer mittleren Temperatur von 550°K bestimmen. Daraus berechnet sich in beiden Fällen die noch unbekannte Bildungswärme für festes Nioboxychlorid zu -206 kcal/Mol bei 550°K.