

Nellx

(Haine Nells)

NbCl₅

III-1724-VII
D99-1724-VII

Meuser, Bayer.

1954

Schäfer H., Bayer G.

Z. anorgan. u. allgem.

Chem., 1954, 244, № 3-4, 140-145.

К химии элементов ниобия
и тантала. Появление
массового твёрдого NbCl₅.

XIII. $\lg P_{\text{пл}} = 12,30 - \frac{6,87 \cdot 10^3}{T}$

X-56-9-25092

№ 03

Мерсер

1955

Schäfer H.

Angew. Chemie, 1955, 67, N° 23,
748-749.

Трёххлористый
кислород - соединение с
большой пластичной
способностью.

ВХР-87-2-3418.

1960

NbCl₃

Ishiyama T., Kuroda T.,

J. Electrochem. Soc. Japan, 1960, 28,
E 125 (27-9)

изучение катодного окис-
ления и обратного
preferential восстановитель-
ного окисления

окисление Nb³⁺ до Nb⁴⁺
NbCl₃ → NbCl₄ " Tally & Tally



1967

NbCl₅
TaCl₅

11B18. Получение и свойства тетрахлоридов тантала и ниобия. Ishiyama T., Kuroda T. «Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electrotechn. Lab.», 1960, 24, № 5, 385—387, 397 (японск.; рез. англ.).—Описан способ получения TaCl₄ и NbCl₄ восстановлением чистых пентахлоридов металлич. алюминием. Изучено взаимодействие с водой и термич. разложение полученных тетрахлоридов.

Из резюме авторов

Термич.
разложение

+1

x.1961.11



NB Cl₄

Schäfer H.

1960

Bull. Chem. Thermod.,

3, 13

Меморандум р-рессинг
полимера ΔH_f

NbCl₅

оценки

Cp = 5298

Schäfer H., Kahlenberg F.

Z. anorg. allg. Chem., 1960, 305, 286

1960

~~измерено~~ оценено эксп. для NbCl₅

$$S_{298} = 85 \pm 3$$

$$C_p = 25,8 - 2 \cdot 10^{-5} T^{-2}$$

NbCl₄

Thermal decomposition of niobium tetrachloride, NbCl₄. Philippe Frère and André Michel. *Compt. rend.* 252, 740-1 (1961).—NbCl₄ was prepd. by heating excess NbCl₅ and Nb. Excess NbCl₅ was sublimed off *in vacuo* at 130°. Differential thermal analysis and thermogravimetric analysis were used to follow the thermal decompn. of NbCl₄ at 150°/hr. in a pure Ar atm. Phases formed were identified by x-ray diffraction. NbCl₄ disproportionates above 290° according to the highly endothermic reaction $2.15\text{NbCl}_4 = 1.15\text{NbCl}_{3.13} + \text{NbCl}_{5(\text{gas})}$. NbCl_{3.13} is stable up to 450°, where it disproportionates: $5.06\text{NbCl}_{3.13} = 4.06\text{NbCl}_{2.67} + \text{NbCl}_{5(\text{gas})}$. At 750° NbCl_{2.67} decomp. in two stages which cannot be distinguished by thermogravimetric analysis but which are perfectly distinct by differential thermal analysis. X-ray diffraction studies indicated that NbCl₂ exists at 790° between the two transformations, but decomp. immediately. The residue of the thermal analysis is Nb and the wt. loss indicates the 2 successive transformations can be written: $3\text{NbCl}_{2.67} = 2\text{NbCl}_2 + \text{NbCl}_{4(\text{gas})}$; $2\text{NbCl}_2 = \text{Nb} + \text{NbCl}_{4(\text{gas})}$. The over-all result of these 2 reactions has been observed previously (Brubaker and Young, *CA* 47, 9197e; Schäfer and Dohmann, *CA* 54, 141b) without an intermediate being re-

A. 1961. 55. 24.

24349 ghi

ported. Unimol. gaseous NbCl_4 exists at a much higher temp. than that at which solid NbCl_4 begins to decomp. The solid is probably macromol. Study of magnetic properties would indicate whether or not the solid is macromol. Virginia M. Schelar

and
 $\text{Cl}_2 >$

NbCl₄

1 24В124. Термическое разложение тетрахлорида ниобия NbCl₄. Frère Philippe, Michel André. Evolution thermique du tétrachlorure de niobium NbCl₄. *Ann. Acad. sci.*, 1961, 252, № 5, 740—741 (франц.).— Термогравиметрически и рентгенографически исследовано термич. разложение NbCl₄ в интервале т-р 0—850°. При 290° протекает р-ция $2,15\text{NbCl}_4 \rightarrow 1,15\text{NbCl}_{3,13} + \text{NbCl}_5$. Фаза NbCl_{3,13} устойчива до 405°; при 405° идет р-ция $5,06\text{NbCl}_{3,13} \rightarrow 4,06\text{NbCl}_{2,67} + \text{NbCl}_5$. При 750° NbCl_{2,67} разлагается в 2 этапа по р-циям $3\text{NbCl}_{2,67} \rightarrow 2\text{NbCl}_2 + \text{NbCl}_4$ и $2\text{NbCl}_2 \rightarrow \text{Nb} + \text{NbCl}_4$. В. Цапкин

№3 Ал8

2Б214. Кристаллическая структура соединения Nb_3Cl_8 . Schnering H.-G. v., Wöhrle H., Schäfer H. Die Kristallstruktur der Verbindung Nb_3Cl_8 . «Naturwissenschaften», 1961, 48, № 6, 159 (нем.).— Проведено рентгенографич. исследование (методы Лауэ, прецессии и Вейссенберга, $\lambda Mo-K$,) Nb_3Cl_8 . Параметры гексагон. решетки: a 6,744, c 12,268 Å ρ (эксп.) 3,75, ρ (выч.) 3,87, $Z = 2$, ф. гр. $P3m1$. Структура найдена по xu - и yz -проекциям межатомной функции и электронной плотности и уточнена до $R(hk0) = 0,08$, $R(0kl) = 0,14$ разностным синтезом. Структура слоистая и может быть выведена из структуры типа CdJ_2 , где $3/4$ позиций металлич. атомов заняты упорядоченно. А. Левин

ф. 1962.2

1962

TaCl_xNbCl_x

Получение

Крист.

Соединение

X-1963-4

4B35. О хлоридах ниобия и тантала. Frère Philippe. Contribution à la connaissance des chlorures de niobium et de tantale. «Ann. chimie», 1962, 7, № 1-2, 85—99 (франц.)

Фиолетово-черный NbCl₄ (I) получен нагреванием взятой в мол. отношении 1:5 смеси Nb и NbCl₅ (II) в эвакуированной запаянной пирексовой трубке при 380°; избыток II удаляли нагреванием в вакууме при 120°. При нагревании I в атмосфере Ag ступенчато отщепляется II; начиная с 290° образуется коричнево-черная фаза NbCl_{3+x} (III) с $0,10 < x < 0,20$, превращающаяся выше 405° в зеленый Nb₃Cl₃ или NbCl_{2,56} (IV); это превращение резко ускоряется при 540°. Параметры элементарной гексагон. ячейки IV: a 7,04 и c 17,48 Å. Начиная с 750° (при скорости нагревания 150 град/час) протекают р-ции $3\text{ IV} \rightarrow 2\text{ NbCl}_2\text{ (V)} + \text{I}$ и $2\text{ V} \rightarrow \text{Nb} + \text{I}$. При нагревании I в атмосфере H₂ часть Nb улетучивается в виде II. Для восстановления III до Nb в H₂ (без улетучивания II) длительно нагревают III при 545° и затем при 675°; выше 675° дисмутация IV и V преобладает над восстановлением. II может быть восстановлен до III нагреванием смеси $(3+x)\text{ II} + (2-x)\text{ Nb}$ в эвакуированной запаянной

+1

Сам

МФОБ

трубке; выход III удовлетворителен при t -рах, выше 400° . Для получения $TaCl_4$ (VI) длительно нагревают в запаянной эвакуированной кварцевой трубке Ta и $TaCl_5$ (VII); части трубки, содержащие Ta и VII, под держивают при 630° и при 280° . Избыток VII удаляют в конце р-ции сублимацией в вакууме при 120° . Выход VI за 12 дней нагревания не превышает 30%. При нагревании в атмосфере Ag со скоростью 150 град/час VI начинает разлагаться до $TaCl_{3+x}$ (VIII) с $x = 0,16 \pm 0,09$ при 285° . VIII и III пзморфны и плохо кристаллизуются. Дальнейшее нагревание VIII вызы вает отщепление VI и VII. Судя по данным термогра виметрич. анализа, между 350° и 630° образуются не достаточны идентифицированные промежуточные со единения $TaCl_y$ с $y \approx 3,00, 2,55$ и $2,22$. При 623° образуется $TaCl_2$, дебаграммы которого и V очень сходны; выше 630° $TaCl_2$ разлагается на Ta и VI. На оснований литературных данных найдено, что струк туры монокл. II, VII и $TaBr_5$ и ромбич. $NbBr_5$, NbJ_5 и TaJ_5 родственны между собой и параметры ячеек этих в-в являются функциями ковалентных радиусов. Принимая, что сходные отношения существуют между известными структурами I и VI, автор находит для монокл. элементарных ячеек I и VI угол $\beta 94^\circ 38'$, $c:b = 1,05$ и $a:b = 0,58$; из измеренного для VI па раметра $a 6,79 \text{ \AA}$ вычислены $b 11,71$ и $c 12,29 \text{ \AA}$, $Z = 8$ и ρ (рент.) 3,23; VI, вероятно, димерен в твердом со стоянии. I и VI пзморфны. Из смеси II и VII можно получить Nb, содержащий 0,11—0,65% Ta, восстано вливая смесь действием Nb при $t > 400^\circ$ до III; II по реагирует с Nb в этих условиях и его удаляют, суб лимацией; затем восстанавливают III до Nb в атмо сфере H_2 .

И. Рысс

B9P-1037-VII

1964

NbCl_x
TaCl_x ΔH_f

✓ Chemistry of niobium and tantalum. XXXIII. The enthalpy of formation of the lower chlorides of niobium and tantalum. Harald Schaefer and Franz Liedmeier (Univ. Muenster, Ger.). *J. Less-Common Metals* 6(4), 307-12(1964); cf. CA 60, 12960d; 61, 3756h. The enthalpies of formation of the compds. NbCl₂, Nb₃Cl₈, NbCl_{3.13}, TaCl_{2.5}, and TaCl₃ are detd. by reacting the metal with Cl in a bomb calorimeter. The Cl is dried with FeCl₃. The values of ΔH_{298}° for NbCl₂ and NbCl_{3.13} are -97.3 and -143.6 kcal./mole, resp., and -128.6 kcal./1/3 mole for Nb₃Cl₈. The values for TaCl_{2.5} and TaCl₃ are -113.4 and -132.2 kcal./mole, resp. The calorimetric values for all the known Nb and Ta chlorides are tabulated. George Meister

+1

C.A. 1964 GJ 15 50204

☒

$NbCl_2$

$NbCl_3$

1 Б773. Электродные потенциалы хлоридов ниобия низшей валентности в эвтектике $LiCl-KCl$, а также измерения растворимости. Brun J., Innvaer R., Tundold R. The electrode potentials of the lower valence niobium chlorides in $LiCl-KCl$ eutectic, including solubility measurements. Prelim. commun. «Kgl. norske vid. selskabs forhandl.», 1964, 37, № 19, pp. 95—102, ill. (англ.)

Путем измерения э. д. с. гальванич. элемента $Nb|NbCl_n(x_n), LiCl-KCl||AlCl(x_1), LiCl-KCl|Ag$ определялась р-римость (s) $NbCl_3$ и $NbCl_2$ в эвтектич. расплаве $LiCl-KCl$. При 500° для $NbCl_3$ $s=14,5$, а для $NbCl_2$ $s=0,69$ вес.%. Вычисленные из величины э. д. с. окислительно-восстановительные потенциалы равны соответственно: $E^0_{Nb/Nb^{2+}} = -1,284 \pm 0,01$ в и $E^0_{Nb/Nb^{3+}} = -1,304 \pm 0,01$ в. Для р-ции $Nb + 2NbCl_3 = 3NbCl_2$ $\Delta G^0 = -90,2$ ккал/моль, что удовлетворительно согласуется с литературными данными. Б. Лепинских

1964

ВФ-2966-VII

Х. 1966. 1

ВФ-1037-VII

1964

12 Б560. Химия ниобия и тантала. XXXIII. Энтальпия образования низших хлоридов ниобия и тантала.

Schäfer, Harald, Liedmeier, Franz. Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. XXXIII. Die Bildungenenthalpie niederer Niob- und Tantalchloride. «J. Less—Common Metals», 1964, 6, № 4, 307—312 (нем.; рез. англ.)

Калориметрически по р-ции взаимодействия с хлором определены энтальпии образования ΔH_{298}° (ккал/моль):
 NbCl_2 —97,3; $1/3 \text{ Nb}_3\text{Cl}_8$ —128,6; $\text{NbCl}_{3,13}$ —143,6;
 $\text{TaCl}_{2,50}$ —113,4 и TaCl_3 —132,2. Сообщение XXXII см.
 РЖХИМ, 1966, 6В25. В. Ш.

+1

X. 1966. 12



$NbCl_2$
 Nb_3Cl_8
 $NbCl_{3.13}$

$TaCl_2 \times 5$
 $TaCl_3$
(1 Hf).

Bq-1037-VII

1964

22054 REPORT ON THE CHEMISTRY OF NIOBIUM AND TANTALUM. XXXII. THE FORMATION ENTHALPY OF THE COMPOUNDS NIOBIUM AND TANTALUM CHLORIDE. Harald Schaefer and Franz Liedmeier (Universität, Münster, Ger.). J. Less-Common Metals, 6: 307-12 (Apr. 1964). (In German)

The enthalpy of formation of the compounds $NbCl_2$, Nb_3Cl_8 , $NbCl_{3.13}$, $TaCl_{2.5}$, and $TaCl_3$ was determined by reaction with chlorine in a bomb calorimeter. (auth)

NSA. 1964 18 N11



NbCl отчет на работе
отчетов 1965

Ferber R.C.

$\Delta H_s; \Delta H(r)$ Rept LA-3164, LC-4
Chemistry. TID-4500
(40th Ed.)

Los Alamos New Mexico, Univ. Cali-
for. 1964; distributed may 1965, p. 96

NbCl₂ отчет на работе 1965

Feber R.C.

Rept LA-3164, UC-4
ΔHs; ΔH(2) Chemistry. TID-4500
(40th Ed.)

Los Alamos New Mexico, Univ. Calif
1964; distribut may 1965; p 96

NbCl₃ отчет на работе отчета 1965

Feber R.C.

Rept LA-3164, UC-4
 ΔH_s ; $\Delta H_{(2)}$ Chemistry. TID-4500
(40th Ed.)

Los Alamos New Mexico, Univ. Calif.
for. 1964; distributed may 1965, p 96

Nb₆Cl₁₄

ΔH_f
3, Cp

X. 1966. II

11 В21. Химия ниобия и тантала. 44. Синтез, свойства и структура Nb₆Cl₁₄. Simon Arndt, Schnering Hans Georg, ~~Wöhle~~ Horst, Schäfer Harald. Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. 44. Nb₆Cl₁₄ Synthese, Eigenschaften, Struktur. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1965, 339, № 3—4, 155—170 (нем.; рез. англ.)

Получены кристаллы Nb₆Cl₁₄ (I) нагреванием Nb₃Cl₈ в Nb-бомбе при 950° в течение 50 час. Бомбу предварительно откачивали до давл. 10⁻⁴ мм и вплавляли в кварцевую ампулу. I термодинамич. стабилен в присутствии металлич. Nb. I обладает парамагнитными св-вами, слабо зависящими от т-ры. I образует черные блестящие кристаллы с характерными ромбообразными поверхностями, дающие при растирании порошок коричнево-оливкового цвета. С водой I образует гидраты. В высоком вакууме I разлагается с образованием NO и NbCl₄. Разложение начинается при 650°. Для I найдено значение ΔH_{298}^0 , равное —681 ккал/моль. Рассчитаны значения S^0 и C_p^0 . I кристаллизуется в ромбоэдр. сингонии с па-

1965

111
6711
130-1149-171

параметры решетки: a 12,252, b 11,019, c 13,494 Å,
 $Z=4$; ρ (рент.) 3,84, ρ (изм.) 3,78. Доказано наличие
 Nb_6 -октаэдров в кристаллич. ячейке I со связями Nb—
Nb. Октаэдр Nb_6 деформирован, при этом 4 ребра осно-
вания октаэдра (2,95 Å) длиннее 8 ребер, ведущих к вер-
шинам (2,89 Å). Сообщение 43 см. РЖХим, 1966, 4В70.
Ю. Муромский

Nb₆Cl₁₄

43267x Chemistry of niobium and tantalum. XLIV. Nb₆-Cl₁₄: synthesis, properties, and structure. Arndt Simon, Hans Georg Schnering, Horst Wochle, and Harold Schaefer (Univ. Muenster/Westf., Ger.). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 339, 155-70 (1965)(Ger); cf. *CA* 63, 7866a; 64, 18713c. The substance previously considered, NbCl₂ (*CA* 61, 5020f), actually has the compn. Nb₆Cl₁₄. Nb₆Cl₁₄ was prepd. by the disproportionation of Nb₃Cl₃ in Nb vessels at 840° (3 days) or at 950° (50 hrs.) in vacuo. Magnetic measurements by the cylinder method at 90, 195, and 295°K. showed a weak, temp.-independent paramagnetism for Nb₆Cl₁₄: $\chi_{\text{mol.}} = +60 \times 10^{-6}$ ml./mole. Black, coarse cryst. Nb₆Cl₁₄ is relatively stable in air but decomp. in vacuo at <650° to form Nb and NbCl₄. The thermodynamic characteristics previously detd. (*CA* 55, 2334h) for the formula NbCl₂ were recalcd. for Nb₆Cl₁₄: $\Delta H_{293}^0 = -681$ kcal./mole Nb₆Cl₁₄; $S_{293}^0 = 31.2 \pm 2$ cal./degree $\times$ (1/6) mole Nb₆Cl₁₄; $C_p^0 = 19.5 + 3.6 \times 10^{-3}T - 1.4 \times 10^{-5}T^{-2}$ in cal./degree $\times$ (1/6) mole Nb₆Cl₁₄. Nb₆Cl₁₄ crystd. orthorhombically with $Z = 4$ in the space group $D_{2h}^{18} - Bbam$; a 12.252, b 11.019, c 13.494 Å. (± 0.005); $d.$ = 3.84, exptl. $d.$ = 3.78. The structure of Nb₆Cl₁₄

1965

III-6411-03c

C.A. 1967. 66. 10

was detd. with Patterson and Fourier projections and refined with the help of difference synthesis up to reliability factors of $R_{h0l} = 0.072$, $R_{0kl} = 0.068$, and $R_{hko} = 0.088$ or $R_{h'0l} = 0.115$, $R'_{0kl} = 0.118$ and $R'_{hko} = 0.149$. The parameters are tabulated. The structure of Nb_6Cl_{14} is a distorted Nb_6 octahedron ($Nb-Nb = 2.89-2.96$ A.). Each Nb is coordinated to 4 Nb (in an octahedron), and to Cl atoms, 4 closer ($Nb-Cl = 2.40-2.47$ or $2.35-2.41$ A.) and 1 further away ($Nb-Cl$ 2.58 or 3.01 A.), which formed a laminar lattice $\infty^2[Nb_6Cl_{12}]Cl_2$. From CZ 1966 (22), Abstr. No. 554. MRCR

Nb_6Cl_{12}

1967

21 В11. Экспериментальное доказательство электронной структуры кластера Nb_6Cl_{12} . Mackay Raymond A., Schneider Robert F. Experimental evidence concerning the electronic structure of the Nb_6Cl_{12} cluster. «Inorgan. Chem.», 1967, 6, № 3, 549—552 (англ.)

Описано получение соединений $[Et_4N]_n(Nb_6Cl_{12})Cl_6$, где $n=4$ (I), 3 (II) и 2 (III). $Nb_6Cl_{14} \cdot xH_2O$ растворяют в абсолютном этаноле при кипячении и через р-р продувают сначала азот в течение 30 мин., а затем после охлаждения до 0° газообразный HCl в течение 10—15 мин. Полученный р-р смешивают с р-ром $[Et_4N]Cl$ в абсолютном этаноле и через смесь продувают газообразный HCl в течение 10 мин. а затем азот для удаления избытка HCl. Далее часть растворителя удаляют и коричнево-зеленый осадок I отфильтровывают, промывают этанолом и эфиром и сушат. Р-р $Nb_6Cl_{14} \cdot xH_2O$ в абсолютном этаноле продувают сначала газообразным HCl, а затем кислоро-

ся

2. 1967. 21

дом в течение 30 мин. при охлаждении и смешивают с избытком $[Et_4N]Cl$. После упаривания растворителя выделяют коричневый осадок II, который отфильтровывают и промывают этанолом и эфиром. III синтезируют продуванием газообразного хлора через р-р $Nb_2Cl_{11} \cdot xH_2O$ в абсолютном этаноле и добавлением избытка $[Et_4N]Cl$. После удаления растворителя выделяют зеленые кристаллы III, которые отфильтровывают и промывают этанолом и эфиром. I—III изучали измерением электропроводности р-ров в CH_3NO_2 , методом полярографии, снятием ИК-, УФ- и видимых спектров, спектров ЭПР

и измерением эффективных магнитных моментов $\mu(\text{эфф.})$. Показано, что I—III являются электролитами типов 2:1, 3:1 и 4:1 соответственно. $\mu(\text{эфф.})$ для I и II равны 0,47 и 1,615 мв соответственно, причем существование $\mu(\text{эфф.})$ у I связано с наличием парамагнитных примесей. Спектр ЭПР II в твердом состоянии представляет собой 1 линию шириной около 1000 гс с g-фактором, равным $1,95 \pm 0,05$. Спектр ЭПР II в р-ре диметилсульфоксида состоит из 49 компонент СТС и константа СТС a равна $20,6 \pm 0,5$ гс. Так как величина ядерного спина у Nb^{93} равна $9/2$ и в II входит 6 атомов Nb, спектр ЭПР должен состоять из 55 компонент СТС. Предположено, что 6 крайних компонент СТС не видны из-за их малой интенсивности. В ИК-спектрах I—III отмечено смещение первых 3 полос поглощения в область более коротких длин волн с увеличением степени окисления атома Nb. Е. С. Разгон

1967

NbCl₅
NbOCl₃
 3

T_m

8 Б824. Система $\text{NbCl}_5\text{—NbOCl}_3$. Ниссельсон Л. А.,
 Гаврилов О. Р. «Ж. неорганич. химии», 1967, 12, № 11,
 3166—3171

Система $\text{NbCl}_5\text{—NbOCl}_3$ (I) изучена с помощью визу-
 ально-политермич. и микроструктурного методов; опре-
 делена относительная летучесть компонентов системы.
 Диаграмма изученной системы эвтектич. типа, с вырож-
 денной эвтектикой, примыкающей к NbCl_5 (т. пл. $202,4^\circ$).
 Определены т. пл. чистых NbCl_5 ($204,2^\circ$) и I ($428,2^\circ$) в
 запаянных ампулах. Установлено, что при атмосферном
 давл. со стороны чистого NbCl_5 коэф. относительной
 летучести $\alpha_{\text{NbCl}_5/\text{I}}$ в системе $\text{NbCl}_5\text{—I}$ равен 1,3, что
 указывает на возможность глубокой очистки NbCl_5 от
 примеси I методом ректификации (до $<0,05\%$). Предло-
 жены методы определения содержания I в NbCl_5 .

Автореферат

+1

х. 1968. 8

17

NbCl₄NbCl₃ ΔG ΔH_f

C.A. 1969. 41. 20

95686f Thermodynamic properties of gaseous niobium chlorides. Keneshea, Francis I.; Cubicciotti, Daniel (Stanford Res. Inst., Menlo Park, Calif.). *J. Phys. Chem.* 1969, 73(9), 3054-62 (Eng). The equil. between Nb metal and gaseous NbCl₅ was studied by transpiration measurements of the total Nb and Cl in the vapor in equil. with solid Nb at 800-1400°C. Mass spectrometer studies confirmed the proposal that the important vapor species were NbCl₅, NbCl₄, and NbCl₃. The

transpiration data were analyzed so as to derive the equil. consts. for the reactions $\frac{1}{4}\text{Nb(s)} + \text{NbCl}_5(\text{g}) = \frac{5}{4}\text{NbCl}_4(\text{g})$ (K_{54}); $\frac{1}{3}\text{Nb(s)} + \text{NbCl}_4(\text{g}) = \frac{4}{3}\text{NbCl}_3(\text{g})$ (K_{43}). At 800°C. K_{54} is 2.5 ± 1.0 and K_{43} is $(2.5 \pm 1.5) \times 10^{-3}$, while at 1355°C., $K_{54} = 3.0 \pm 1.0$ and $K_{43} = (8.5 \pm 4.5) \times 10^{-2}$. Derived values for the free-energy functions at 298, 500, 1000, 1500, 2000, and 2500°K. for gaseous NbCl₄ are, resp., -83, -85, -95, -102, -108, and -113 cal./degree-mole and for NbCl₃ they are -73, -75, -82, -88, -93, and -96 cal./degree-mole. The enthalpies of formation, ΔH_{298}° , of NbCl₄(g) and NbCl₃(g) are estd. to be, resp., -133.2 ± 5.0 and -83 ± 6 kcal./mole. RCKG

1969

VII

3978

B-4

NbCl₄

NbCl₃

NbCl₅

(V-p)

(ΔH_f
ΔG_f)

X. 1970. 6

6 Б925. Термодинамические свойства газообразных хлоридов ниобия. Keneshea F. J., Cubicciotti Daniel. The thermodynamic properties of gaseous niobium chlorides. «J. Phys. Chem.», 1969, 73, № 9, 3054—3062 (англ.)

Изучено равновесие газ. хлоридов Nb с металлич. Nb в зависимости от т-ры (800—1400°) и давления с помощью транспирационных и масс-спектрометрич. экспериментов. Показано, что в газовой фазе присутствуют только мономеры и преимущественно молекулы NbCl₄, NbCl₃ и NbCl₅. Получены константы равновесия для р-ций: $1/4 \text{ Nb (тв.)} + \text{NbCl}_5 \text{ (газ.)} = 5/4 \text{ NbCl}_4 \text{ (газ.)}$, K_{54} , и $1/3 \text{ Nb (тв.)} + \text{NbCl}_4 \text{ (газ.)} = 4/3 \text{ NbCl}_3 \text{ (газ.)}$, K_{43} . При 800° $K_{54} = 2,5 \pm 1,0$ и $K_{43} = (2,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$, при 1335° $K_{54} = 3,0 \pm 1,0$ и $K_{43} = (8,5 \pm 4,5) \cdot 10^{-2}$. Вычислены значения функции свободной энергии при 298, 500, 1000, 1500, 2000 и 2500° K для газообразных NbCl₄ (—83, —85, —95, —102, —108 и —113) и NbCl₃ (—73, —75, —82, —88, —93 и 96 кал/град·моль, соотв.). Энтальпии образования (ΔH°₂₉₈): NbCl₄ (газ.) (—132±5,0) и NbCl₃ (газ.) (—83±6 ккал/моль).

Резюме

ВФ-3978-VII

1969

№ 64 (к. 2)

(Ом. 24659)

1973

Смелышкова В. А., Рябен-
кова В. Н. и др.,

Научно-исследоват. и проектн.
институт, Редкометаллич.
промышлен. "Зиредмет",
Научные труды, 1973,
56, 94-101.

ДАН;

Виттек

1729

1973

NbCl₅

(p)

X. 1974

N 11

11 Б688. Давление пара твердого и жидкого NbCl₅. Staffansson Lars-Ingvar, Enghar Per. The vapour pressure of solid and liquid NbCl₅. «Acta chem. scand.», 1973, 27, № 8, 2733—2739 (англ.)

Методом уноса (газ — носитель Ar) в интервале т-р 462—494° К определено давл. насыщ. пара NbCl₅. Результаты для тв. и жидк. NbCl₅ выражены соотв. ур-ниями $\lg P(\text{мм}) = -4,033 \cdot 10^3/T + 10,794$ (462—478° К) (1) и $\lg P(\text{мм}) = -3,080 \cdot 10^3/T + 8,799$ (478—494° К) (2). Совместное решение этих ур-ний дало т. пл. 477,8° К. Экстраполированием ур-ния (2) получена т-ра кипения NbCl₅ 520° К. Из ур-ния (1) для энтропии и энтальпии сублимации найдено 36,20 э. е. и 18,45 ккал/моль. С использованием оценочных значений ΔC_p для сублимации NbCl₅ при 298° К получено $\Delta S^\circ = 39,4$ э. е. и $\Delta H^\circ = 19,64$ ккал/моль. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с известными лит. данными. Найденные же из ур-ний (1) и (2) энтальпия и энтропия плавления NbCl₅ (4,36 ккал/моль и 9,1 э. е.) почти вдвое ниже известных калориметрич. и криоскопич. определений.

А. Гүзей

№ 4 (П) (Дт. 24658) 1973
№ 3 (П) Толяков Я. М., Лисовик И. Ф. и др.
№ 3, 4 (К) Научно-исследоват. и проект-
ный институт Редкометал-
лургической промышленности
№ 2, 67 (К) "Зиредмет", Научные тру-
ды, 1973, ● 56,
кр; 33-51.

№ 13(2)

[ом. 24657]

1973

Ползков Я. И., Саргсян И. В.

Кр, Д, Н; научно-исследоват. и проект-
ный институт Редколле-
ктантской: промышленности.
"Эксперт", научные
труды, 1973, 56,
52-63.

№(2)(х)

[ОМ. 24657]

1973

Ползков Г. М., Сарсян С. В.

Научно-исследовательский и про-
ектный институт Редко-
металлической промышленности.

Кр. 24Н

"Зеркало", научные
труды, ● 1973, 56,
52-63.

№ 62(к)

(ОМ. 24659)

1973

Симельскова В. А., Рядченкова
В. М. и др.,

ЛАН;

Научно-исследоват. и проектный
институт, Редколлегиатической
просвещения. "Экспонат", Науч-
ные труды, 1973, 56, 94-
-101.

NbCl₅

improved 1729

1973

($P, \Delta H_m, \Delta S_m,$
 $\Delta S_s; \Delta H_s$)

63923a Vapor pressure of solid and liquid niobium(V) chloride. Staffansson, Lars I.; Enghag, Per (Dep. Metall., R. Inst. Technol., Stockholm, Swed.). *Acta Chem. Scand.* 1973, 27(8), 2733-9 (Eng). The vapor pressures of solid and liq. NbCl₅ were measured at 462-494°K by a transpiration method. The heats and entropies of fusion, vaporization, and sublimation were calcd.

C. A. 1974. 80. N 12

N605

P. Gross

1973

1335

ΔKf298

„Симпоз. по физ.-хим. техн.
высоких темпер. 1000-4000°K
3-7 сент. 1973, Вена, Австрия
часть I, стр 107-114.

№ 23 (к)

(от. 24659)

1973

Сумелымова В.А., Рубченкова
В.Н. и др.,

Научно-исследоват. и проектный
институт, Редкометаллической
ДрН, промышленности „Зиредмет“,

Научные труды, 1973, 56,

● 94-101.

NbCl_4

cop $\bar{x}$ - 5878

1974

Lal. Dinsukh.,
Westland A.D.

ΔH_{aq}

J. Chem Soc. Dalton Trans.,

ΔH_f

1974, 123, 2505-09



(see KCl ; $\bar{i}$)

$NbCl_4$

1975

24 Б602. Состав пара хлорида ниобия (4+). Westland Alan D. The constitution of niobium(IV) chloride vapour. «Z. anorg. und allg. Chem.», 1975, 414, № 3, 284—288 (англ.; рез. нем.)

(Термализация)

В запаянной стеклянной трубке исследована диффузия паров $NbCl_4$ через пары $NbCl_5$. Из сравнения коэф. диффузии газ. пар $NbCl_4/NbCl_5$ и $ZrCl_4/NbCl_5$ показано, что при t -ре $618 \pm 6^\circ K$ $NbCl_4$ димеризован в парообразном состоянии. В. Ф. Байбуз

X/1975 N 24

1975

NbCl₄

52506c Constitution of niobium(IV) chloride vapor.
Westland, Alan D. (Dep. Chem., Univ. Ottawa; Ottawa, Ont.).
Z. Anorg. Allg. Chem. 1975, 414(3), 284-8 (Eng). A
comparison of the diffusion coeffs. of the gaseous pairs NbCl₄/NbCl₃
and ZrCl₄/NbCl₃ shows that NbCl₄ vapor is dimeric at 618 ±
6°K.

Тгуаеру.

C.A. 1975, 83 N6

NbCl₅ (Tb, 2c)

* 28-14481

1976

BP-XVII-2186

TaCl₅
(Tb, 2c)

85: 83523b Vapor pressures of solid and liquid niobium(V) chloride and tantalum chloride. Sadoway, Donald R.; Flengas, S. N. (Dep. Metall. Mater. Sci., Univ. Toronto, Toronto, Ont.). *Can. J. Chem.* 1976, 54(11), 1692-9 (Eng). The vapor pressures of solid and liq. NbCl₅ and TaCl₅ were measured at 425-525°K by a quartz Bourdon-type spiral pressure gauge. Enthalpies and entropies of sublimation, fusion, and evapn. as well as m.ps. and b.ps. were calcd. The present results are compared with those reported in the literature.

(P, ΔH₃, ΔS_m)
T_m, T_b

(41) 

C.A. 1976 85 N 12

NbCl₄

1977
) 17 Б484. Кристаллическая структура тетрахлорида ниобия. Taylor D. R., Calabrese J. C., Larsen E. M. Crystal structure of niobium tetrachloride. «Inorg. Chem.», 1977, 16, № 3, 721—722 (англ.)

Синтезированы из смеси пентахлорида ниобия и металлич. Nb при t -ре 300° , в эвакуированной стеклянной ампуле (экспозиция — неделя) темно-коричневые кристаллы NbCl₄. Проведено их структурное исследование (автодифрактометр, λ Mo, монохроматор, 2θ — θ метод ($20 \leq 50^\circ$), $I \geq 2\sigma I$, 476 независимых отражений, с учетом поглощения, после МНК в анизотропном приближении $R=0,026$). Параметры монокл. решетки: a 8,140(5), b 6,823(4), c 8,852(6) Å, β 91,92(5)°, ρ (выч.) 3,17, ф. гр. $I2/m$. Структура образована цепочками (вдоль оси z) реберно-связанных октаэдров NbCl₆. Отличительная особенность структуры — чередование в таких цепочках близкорасположенных (3,029 Å) пар атомов Nb с металлич. связью. Межатомные расстояния: Nb—Nb 3,029 и 3,794, Nb—Cl 2,425, 2,291 и 2,523, Cl—Cl 3,326, 3,497 Å. Обсуждается влияние металлич. связи на искажение упаковок из атомов Cl в структурах NbCl₄ и α -NbJ₄. Магнитная мольная восприимчивость NbCl₄ — 76×10^{-6} сгс/моль. Ю. А. Малиновский

Кристал.
структур.

X. 1977
N 17

1978

№ 2, 67

① 14 Б974. Бинарная система $\text{NaCl}-\text{NbCl}_{2,67}$. Снеж-
ко Е. И., Рябов Э. Н., Кузьменко А. С., Санд-
лер Р. А., Ключникова Е. Ф. «Ж. неорган. хи-
мии», 1978, 23, № 1, 251—252

Кристаллооптическим и термографич. методами изуче-
на система NaCl (I)— $\text{NbCl}_{2,67}$ (II). II синтезировали
восстановлением пентахлорида Nb металлич. Nb. Оптич.
св-ва II — зерна изометрич. формы, анизотропны, тем-
но-зел. цвета, оба показателя преломления значительно
выше 2,1. Т. пл. I 800° . Представлена диаграмма плав-
кости системы, в к-рой имеется перитектика при
42 мол.% II с т-рой превращения 590° , и эвтектика
при 45 мол.% II, т. пл. 572° . По перитектич. р-ции об-
разуется соединение 7 I·3 II, к-рое имеет полиморф-
ные превращения при 458° и 362° . Его оптич. константы:
анизотропно, плеохроизм от кроваво-красн. до густо-зел.
цвета, двупреломление сильное, одноосное, положит.
 $N_q'=2,10$; $N_p'=2,02$. Не обнаружено соединение 4 I·II,
описанное в литературе.

Л. Г. Титов

Т₄₂; Т₄₅

2, 1978, № 14

1979

NbCl₄

(T_{tr})

Vaidya S. N., et al.,

"Indian J. Pure and Appl
Phys.", 1979, 17, N12, 802-
805.

(all. NBD; I)

NbCl₅

1980

20 Б843. Равновесные превращения реакций, протекающих при восстановлении ниобия из его хлоридов водородом. Лисовик И. Ф., Поляков Я. М. «Науч. тр. Гос. н.-и. и проект. ин-т редкомет. пром-сти Гиредмет», 1980, 99, 83—92

В установке проточного типа исследовано взаимодействие трихлорида ниобия с NbCl_5 (I), HCl или водородом. Для интервала t -р $450\text{--}550^\circ$ определены константы равновесия р-ций $\text{I (газ.)} + 1,165 \text{ H}_2 \rightleftharpoons \text{NbCl}_{2,67}$ (II) (тв.) $+ 2,33 \text{ HCl}$, $\text{I (газ.)} + 0,5 \text{ H}_2 = \text{NbCl}_4$ (газ.) $+ \text{HCl}$, NbCl_4 (газ.) $+ 0,665 \text{ H}_2 \rightleftharpoons \text{II (тв.)} + 1,33 \text{ HCl}$, $1,75 \text{ NbCl}_4$ (газ.) $\rightleftharpoons 0,75 \text{ II (тв.)} + \text{I (газ.)}$, равные соотв. при 500° $4,36 \cdot 10^3$, $1,46 \cdot 10^1$, $2,98 \cdot 10^2$ и $4,92$. Для интервала $700\text{--}1000^\circ$ определены K_p р-ций $\text{II (тв.)} + 1,33 \text{ H}_2 \rightleftharpoons \text{Nb (тв.)} + 2,67 \text{ HCl}$, $\text{II (тв.)} \rightleftharpoons 0,33 \text{ Nb (тв.)} + 0,67 \text{ NbCl}_4$ (газ.), равные при 800° $2,55 \cdot 10^{-3}$ и $1,13 \cdot 10^{-1}$.

А. Б. Кисилевский

(*K_p*)

РЖХ N20

1981

 Nb_3Cl_8 Nb_6Cl_{14}

синтез

(Кр)

18 Б892. Электрохимия ниобия и тантала. VIII. Синтез субхлоридов ниобия реакциями химического транспорта. Hirabayashi Yoshihiro, Nakagawa Ippei. «Нагоя когё гидзюцу сикэнсё хококу, Repts Govt Ind. Res. Inst., Nagoya», 1981, 30, № 3, 93—99 (япон.; рез. англ.)

Изучен хим. транспорт металлич. Nb с $NbCl_5$ в интервале 200—800°С. Идентификация продуктов проводилась хим., рентгеновским и спектральным анализом. В результате р-ции диспропорционирования при 200—400°С устанавливается — равновесие $2NbCl_4 = NbCl_3 + NbCl_5$. В интервале 400—700°С образуется $NbCl_{3+x}$ и преимущественно Nb_3Cl_8 . При 800°С предполагается образование кластеров Nb_6Cl_{14} . По лит. данным проведен термохим. анализ р-ций диспропорционирования.

По резюме

X 1981 N 18

NbCl₅

OST 14306

1982

21 Б916. Энтальпии образования пентахлорида ниобия. Lavut E. G., Timofeyev B. I., Yuldasheva V. M., Galchenko G. L. Enthalpy of formation of niobium pentachloride. «J. Chem. Thermodyn.», 1982, 14, № 6, 531—535 (англ.)

Из определений в калориметрич. бомбе внутренней энергии р-ции $\text{Nb (тв.)} + 2,5 \text{ Cl}_2 \text{ (газ.)} = \text{NbCl}_5 \text{ (тв.)}$ для станд. энтальпии образования тв. NbCl_5 при 298,15 К получено $-797,34 \pm 0,27$ кДж/моль. Общее содержание примесей в использованном образце $\text{Nb} \leq 5,7 \cdot 10^{-3}$ масс.%. По резюме

ΔH_f ;

X. 1982, 19, N 21

1985

№ 18 БЗ091 Деп. Исследование термической устойчивости тетрахлорида ниобия. Бажанова Л. М., Измайлович А. С., Цирельников В. И. «Материалы 8 Конф. мол. ученых Ун-та дружбы народов: Мат., физ., химия, Москва, 19—23 февр., 1985. Ч. 2», М., 1985, 122—125, ил. Библиогр. 5 назв. (Рукопись деп. в ВИНТИ 29 мая 1985 г., № 3714—85 Деп.)

Термографическим и тензиметрич. методами изучена термич. устойчивость NbCl_4 . Установлено, что диспропорционирование NbCl_4 при атм. давл. в инертной

атмосфере протекает по схеме: $\text{NbCl}_4 \xrightarrow{332} \text{NbCl}_{3,13} \xrightarrow{420}$

$\xrightarrow{420} \text{NbCl}_{2,67} \xrightarrow{845} \text{NbCl}_{2,33} \xrightarrow{890} \text{NbCl}_2$. Состав промежут. продуктов термоллиза подтвержден рентгенофазовым и хим. анализом. На основе тензиметрич. данных получено ур-ние зависимости давл. диспропорционирования от т-ры и рассчитаны энтальпия и энтропия р-ции, к-рые хорошо согласуются с лит. данными.
 $\lg P_{\text{NbCl}_4} (\text{мм. рт. ст.}) = -6155/T + 12,94 (284,3—337,2^\circ \text{C})$
 $H_f = 117,8 \text{ кДж/моль}, S_f = 247,7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град.}$

Автореферат

NbCl₄

Kp, ΔH, ΔS

X. 1985, 19, № 18

NbCl₄

Dm. 21410

1985

19 Б3027. Давления насыщенных паров NbCl₄ и NbBr₄. Der Sättigungsdruck von NbCl₄ und NbBr₄. Schäfer Harald, Loose Wilfried, Monheim Bertram. «Z. anorg. und allg. Chem.», 1985, 522, № 3, 99—107 (нем.; рез. англ.)

Для определения давл. насыщ. паров тв. NbCl₄ (I) использован спектрофотометрич. метод измерений конц-ии I в паре при длине волны 800 нм. Результаты измерений в интервале 550,6—647,2 К обработаны методом сигма-ф-ций и получено ур-ние $\lg P(\text{атм}) = -5937/T + 7,971$. Энтальпия и энтропия сублимации I при 298 К равны 28 696 кал и 40,105 э. е., т-рная зависимость разности теплоемкостей $\Delta C_p = -6,1 + 0,9 \cdot 10^{-5} T^{-2}$. Отмечено, что величина изменения энтропии свидетельствует о мономолекулярности пара I. Давл. паров NbBr₄ в интервале 619—637 К представлены ур-нием $\lg P(\text{атм}) = -6722/T + 9,057$. Полученные значения для NbBr₄ могут содержать значит. погрешность, т. к. т-рный интервал измерений очень мал.

П. М. Чукуров

P, ΔH₃

(4)

X. 1985, 19, N 19

NbCl₄

[Om. 21410]

1985

/ 103: 43016x Saturation vapor pressure of niobium chloride (NbCl₄) and niobium bromide (NbBr₄). Schaefer, Harald; Loose, Wilfried; Monheim, Bertram (Anorg. Chem. Inst., Univ. Muenster, D-4400 Muenster, Fed. Rep. Ger.). Z. Anorg. Allg. Chem. 1985, 522, 99-107 (Ger). The vapor pressure was detd. of NbCl₄ spectrophotometrically near 600 K. The results can be represented by the equation $\log P = -(5937/T) + 7.931$. The heat and entropy of sublimation were calcd. to be 28.696 kcal/mol and 40.10 entropy units, resp. The heat capacity is $-6.1 + (0.9 \times 10^5/T^2)$. The vapor pressure of NbBr₄ can be expressed as $\log P = (6722/T) + 9.057$.

P, G;

(7) NbBr₄

c. A. 1985, 103, N6

Nb_3Cl_8

1985

20 В18. Реакция Nb_3Cl_8 с HCl . Über die Reaktion von Nb_3Cl_8 mit HCl . Schäfer Harald, Lesaar Heinz. «Z. anorg. und allg. Chem.», 1985, 523, № 4, 187—190 (нем.; рез. англ.)

Реакцией Nb с HCl при t -рах $800-820^\circ C$ получен Nb_3Cl_8 (I) в крист. форме. Спектрофотометрич. методом изучено взаимодействие I с HCl в широком интервале t -р и давл. HCl . Показано образование в этих р-циях небольшого кол-ва $NbCl_5$ (II) и значительных кол-в $NbCl_4$ (III). Рассчитаны термодинамич. параметры р-ций $I (тв.) + 4HCl = 3 III (газ.) + 2H_2$; и $I (тв.) + 7HCl = 3 II (газ.) + 3,5H_2$; величины ΔH° и ΔS° равны соотв. 62 140 и 36 820 кал; 49,46 и $-14,185$ э.е. Рассчитано также давление газ. продуктов р-ции в различных условиях.

В. В. Дунина

$\Delta H, \Delta S;$

(4)

X. 1985, 19, N20

NbCl₄

1986

21 Б3042. Теплота сублимации тетрахлорида ниобия. Бажанова Л. М., Измайлович А. С., Цирельников В. И. «11 Всес. конф. по калориметрии и хим. термодинам., Новосибирск, 17—19 июня, 1986. Тез. докл. Ч. 1». Новосибирск, 1986, 102—103

Определения теплоты сублимации NbCl₄ двумя вариантами статич. метода с одно- и двухзонным мембранным манометром дали значения соотв. $\Delta_{\text{sub}}H_{700} = 28,6 \pm 1,7$ и $\Delta_{\text{sub}}H_{298,15} = 30,7 \pm 1,7$ ккал/моль. А. С. Гузей

P, ΔH_3

X. 1986, 19, n 21

№ 24

1986

Бажанова Л. М., Измайлович А. С., Цирельников В. И.
Термическая устойчивость тетрахлорида ниобия
// Журн. неорганич. химии. — 1986. — Т. 31, вып. 12. — С.
3175—3177.

Библиогр.: 5 назв.

—— 1. Ниобий (4), хлориды — Термоустойчивость.

№ 30289

18 № 1970

ВКП-25.03:87

Изд-во «Книга»

УДК 546.661.881.321

ЕКЛ 17.4

Nb Cl₄ (Kf)

(Dm. 24199) 1986
24731

105: 67626p Heat of formation of niobium tetrachloride. Ba-
zhanova, L. M.; Efimov, M. E.; Medvedev, V. A.; Tsirel'nikov, V. I.
(Mosk. Pedagog. Inst., Moscow, USSR). *Zh. Fiz. Khim.* 1986, 60(6),
1573-5 (Russ). Heats of reaction of cryst. NbCl₅, NbCl₄, and
NaNO₃, solns. of NaNO₂ (48.6 M H₂O), HCl (17.1 M H₂O), and liq.
H₂O with solns. of K₂Cr₂O₇ 0.50, HF 0.454, HCl 0.498, and H₂O
55.497 M were detd. in a soln. calorimeter at 298.15 K. The std. heat
of formation of NbCl₄ (cryst.) at 298.15 K is -705.51 ± 2.0 kJ mol⁻¹.

(Jf H₂98)

C. A. 1986; 105, N 8

Nb₃Cl₈

1986

2 БЗ047 Деп. Масс-спектральное изучение процесса термического разложения Nb₃Cl₈. Бажанова Л. М., Варков М. В. «Матер. 9 Конф. мол. ученых Ун-та дружбы народов, Москва, 15—19 апр., 1986. Ч. 2». Ун-т дружбы народов М., 1986, 150—152, ил. Библиогр. 3 назв. Рус. (Рукопись деп. в ВИНТИ 25.09.86, № 6849-В)

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов испарения определен состав пара в интервале т-р 400—500°С и зависимость давления пара от т-ры. Установлено, что в результате разложения кластера Nb₃Cl₈ в кач-ве газ. продукта образуется тетрахлорид ниобия. Из зависимости ионных токов от т-ры вычислен тепловой эффект р-ции и с использованием справочных данных рассчитано значение теплоты образования крист. дихлорида ниобия. Автореферат

ΔH;

Х. 1987, 19, №2.

NbCl₄

Дм. 25318

1986

6 БЗ062. Термическая устойчивость тетрахлорида
ниобия. Бажанова Л. М., Измайлович А. С., Ци-
рельников В. И. «Ж. неорган. химии», 1986, 31, № 12,
3175—3177

Термографическим и тензиметрич. методами изучена
термич. устойчивость NbCl₄. Состав промежут. продук-
тов термоллиза подтвержден рентгенофазовым и хим.
анализами. На основании тензиметрич. данных полу-
чено ур-ние т-рой зависимости давл. пара NbCl₃ при
диспропорционировании NbCl₄ рассчитаны энтальпия и
энтропия р-ции, $\Delta_r H_{583} = 117,8 + 10,6 \cdot \text{кДж/моль}$, $\Delta_r S_{583} =$
 $= 191,8 \pm 16,9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град.}$ Резюме

p, K_p, ΔH;

Х. 1987, 19, № 6.

NbCl₄

1986

1 21 Б3057. Энтальпия образования тетрахлорида ниобия. Бажанова Л. М., Ефимов М. Е., Медведев В. А. «11 Всес. конф. по калориметрии и хим. термодинам., Новосибирск, 17—19 июня, 1986. Тез. докл. Ч. 1». Новосибирск, 1986, 60—61

В термохим. цикле, главными р-циями к-рого являются окисление NbCl_4 (I) и NO_2^- дихроматом калия в смеси HCl и HF , определена $\Delta_f H^\circ$ (I, s, 298,15 K) = $-705,5 \pm 2,0$ кДж/моль.

А. С. Гузей

$\Delta_f H^\circ$

X. 1986, 19, n 21

N6U3

От. 25319

1986

Бамакова Л.М., Цмаїно-
вир А.С. и др.,

термоди-
наміка
об'єктив.

М. неортан. хмми, 1986,
31, N 12, 3189 - 3191.

NB Cl₄

241991

(От 24731)

1986

21 Б3058. Энтальпия образования тетрахлорида нитробия. Бажанова Л. М., Ефимов М. Е., Медведев В. А., Цирельников В. И. «Ж. физ. химии», 1986, 60, № 6, 1573—1575
См. пред. реферат

В. Н.

X. 1986, 19, n 21

№ 6 СЧ

[ом. 25 319]

1986

Баджанова Л.М., Узлаи-
ловия А.С. и др.,

терапевти-

настика

образование.

Ис. Мюртан. Жемисе,

1986, 31, N 12, 3189 -

- 3191.



№ 112

1987

Бажанова, Лидия Михайловна.

Синтез и исследование термодинамических свойств хлоридов
ниобия : Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук :
(02.00.01) / Моск. гос. пед. ин-т им. В. И. Ленина, Специализир.
совет К.113.08.08. — М., 1987. — 16 с.

Библиогр. : с. 15—16 (9 назв.).

№ 4001

А9 № 145 [87-23842a]

ВКП 29.02—4.03.88

Nb_3Cl_8

1987

16 Б3023. Тепловые свойства Nb_3Cl_8 в интервале 6—320 К. Березовский Г. А., Тагаев А. Б. «Неодород. электрон. состояния. 2 Всес. симп. Тез. докл.» Новосибирск, 1987, 262—263.

В интервале т-р 6—320 К измерена теплоемкость Nb_3Cl_8 (I). На т-рной зависимости C_p в интервале 7—13 К наблюдалась аномалия неизвестной природы. В интервале т-р 14—45 К $C_p = 0,0225T^2$ Дж/моль·К. Независимость C_p/T^2 от т-ры свидетельствует о сильной анизотропии крист. структуры I и характерна для соединений со слоистой структурой. В рамках теории Тарасова рассчитаны характеристич. температуры I.

А. С. Гузей

(C_p)

X. 1987, 19, n 16

1987

NbCl₄(K)

NbCl₄(2)

NbCl₃, 13(K)

NbCl₂, 67(K)

NbCl₂, 33(K)

Δ + H₂

Бажамова Л. М.,

Синтез и исследование
термодинам. свойств
оксидов ниобия.

Автореферат диссертации
на соискание ученой степен
и К. Х. Н., Москва, 1987.

Nb₃Al₈

1987

Отчет по теме:

"Исследование термодинамических
свойств некоторых веществ
в интервале 5-800K."

Новосибирск, ИХХ, 1987.

Ср,
расчет
термод.
ф-ий

№ 02_yПайков И.Е. и др.

1987

Омрем УНХ СО тусар

Cp	Dm	Cp
		Ka.1
8,29-322,66	$C_{258} = 116,6 \pm 0,2$	$27,87 \pm 0,05$
	$S_{258} = 161,3 \pm 0,4$	$38,55 \pm 0,10$
	$H_{258} - H_0 = 23,31 \pm 0,04$	5571 ± 10

№ 24

ДМ 30 06.3

1988

2 БЗ016. Термодинамические свойства низших хлоридов ниобия в интервале 7—340 К / Бажанова Л. М., Березовский Г. А., Пауков И. Е., Тагаев А. Б., Цирельников В. И. // Ж. физ. химии.— 1988.— 62, № 8.— С. 2035—2039.— Рус.

Теплоемкость образцов хлоридов ниобия измерялась в вакуумном адиабатич. калориметре с периодич. вводом тепла. Измерена теплоемкость $C_p(T)$ Nb_3Cl_8 (I) в интервале 7,5—338 К в 75 эксперим. точках и NbCl_4 (II) в интервале 8,3—323 К в 73 эксперим. точках. Средн. отклонение эксперим. значений C_p от выровненной кривой $C_p(T)$ составило для каждого I и II менее 0,1% в интервале 30—300 К и ~1,0% — ниже 30 К. По эксперим. значениям теплоемкости рассчитаны термодинамич. ф-ции I и II соотв. C_p° (298,15 К) (Дж/моль·К) $258,9 \pm 0,3$ и $116,6 \pm 0,2$; Φ° (298,15 К) (Дж/моль·К) $152,2 \pm 0,3$ и $83,08 \pm 0,20$; S° (298,15 К) (Дж/моль·К) $316,6 \pm 0,6$ и $161,3 \pm 0,4$; H° (298, 15 К) — $H^\circ(0)$ (Дж/моль) 49020 ± 100 и 23310 ± 40 . Рассмотрена связь C_p с анизотропией кристаллич. структуры хлоридов ниобия.

Автореферат

4;

(7)

18

X. 1989, N 2

NbCl₄

Am-30063

1988

109: 177746t Thermodynamic properties of the lower niobium chlorides at 7-340 K. Bazhanova, L. M.; Berezovskii, G. A.; Paukov, I. E.; Tagaev, A. B.; Tsirel'nikov, V. I. (Inst. Neorg. Khim., Novosibirsk, USSR). *Zh. Fiz. Khim.* 1988, 62(8), 2035-9 (Russ). The heat capacities of Nb₃Cl₉ and NbCl₄ were measured by vacuum adiabatic calorimetry at 30-300 K. Thermodyn. functions were derived and are tabulated at 7-340 K, including values at 273.15 and 298.15 K. The anomalies obsd. in the heat capacity vs. temp. curves at lower temps. are discussed.

Ср, метало.
Ф-III

(4) Nb₃Cl₉

C.A. 1988, 109, N20

Nb₃Cl₈

От 30063

1988

1 Е359. Термодинамические свойства низших хлоридов ниобия в интервале 7—340 К / Бажанова Л. М., Березовский Г. А., Пауков И. Е., Тагаев А. Б., Цирельников В. И. // Ж. физ. химии.— 1988.— 62, № 8.— С. 2035—2039

Ср;

Впервые измерены теплоемкости Nb₃Cl₈ и NbCl₄ при низких т-рах. На основе полученных эксперим. данных рассчитаны энтропия, разность энтальпий и приведенная энергия Гиббса при стандартных условиях.

Резюме

(4) ⊗

ср. 1989, n 1

1677, 2035 № С_у, № 3С₈

Батманова Л.М., Березовский Г.А., Паунов В.Е., 1988

Талаев А.Б., Цирельников В.И.

Термодин. св-ва низших алканов № при 4-3НК.

	№	С ₈
№ 3С ₈	49.49 ± 0.10	$50.45 (50.47)$

№ С _у	39.40 ± 0.10	$60.28 \pm 0.11 (60.42)$
	(39.58)	

Nb₃Cl₈

(Om, 42431)

1988

Tagayev A. B.,

Bazhanova L. M.,

et al.

Gp;

J. Therm. Anal. 1987,

(Pub. 1988). 33(1), 217-21.

(see NbCl₅; I)

NbCl₃

Ом. 42431

1988

ГБ3024. Теплоемкость хлоридов ниобия в интервале температур 6—320 К. Heat capacity of niobium chlorides in the range 6—320 K / Tagayev A. B., Bazhanova L. M., Berezovsky G. A. // J. Therm. Anal.— 1988.— 33, № 1.— С. 217—221.— Англ.; рез. нем., рус.

В адиабатич. калориметре с периодич. подводом тепла при т-рах 6—320 К определена теплоемкость C_p образцов NbCl₃ (I) и Nb₃Cl₈ (II), содержавших примеси менее $1 \cdot 10^{-3}\%$. Для II обнаружена аномалия C_p в интервале т-р 7—13 К. Рассчитаны значения C_p , Φ° и S° при 298,15 К, а также H° (298,15 К) — H° (0 К), составившие соотв. для I $144,3 \pm 0,2$, $117,0 \pm 0,2$, $216,4 \pm 0,4$ Дж/моль·К и $29\,650 \pm 60$ Дж/моль; II $258,9 \pm 0,3$, $152,2 \pm 0,3$, $316,6 \pm 0,6$ и $49\,020 \pm 100$. Эксперим. значения C_p (II) качественно хорошо согласуются с ранее сделанными теорет. оценками.

В. Ф. Байбуз

х. 1989, №1

NbCl₅

1991

5 БЗ032. Теплоемкость галогенидов ниобия в интервале 5—300 К / Березовский Г. А., Бажанова Л. М., Власкина О. И., Голубенко А. Н., Пауков И. Е., Сысоев С. В. // Тез. докл. 13 Всес. конф. по хим. термодинам. и калориметрии, Красноярск, 24—26 сент., 1991. Т. 2.— Красноярск, 1991.— С. 310.— Рус.

В вакуумном адиабатич. калориметре в интервале т-р 5—300 К измерена теплоемкость галогенидов Nb. При 298,15 К значения C_p^0 , S^0 и $H_T^0 - H_0^0$ составили соотв.: NbCl_{2,33} 84,59; 98,35 и 15 320; NbCl_{3,13} 98,54; 127,5 и 19 000; NbBr_{2,79} 90,91; 138,2 и 19 350; NbBr_{4,04} 126,4; 207,3 и 27 610; NbBr₅ 152,6; 268,3 и 34 100; NbI₄ 129,4; 238,5 и 29 870; NbI₅ 158,2; 311,1 и 37 280. Отмечена особенность поведения Nb₆Cl₁₄(NbCl_{2,33}), имеющего слоистую структуру и аномалию C_p ниже 10 К. А. С. Гузей

(+2) 12

х. 1992, N 5



NbBr₃, NbI₃

NB Alex

1991

Berezovsky G.A., Bazhanova L.M. et al.,

(p. 3) Intern. Symposium on
Calorimetry, Moscow,
23-28 June 1991, Abstracts,
57.

57

Nb_3Cl_8

1991

3 Б2003. Химическая интеркаляция натрия в $\alpha-Nb_3Cl_8$. Chemical intercalation of sodium into $\alpha-Nb_3Cl_8$ / Kennedy J. R., Simon A. // Inorg. Chem.— 1991.— 30, № 11.— С. 2564—2567.— Англ.

При взаимодействии $\alpha-Nb_3Cl_8$ с р-ром Na в бзл. с добавлением Thf в Ar получен $Na_{(0,719-0,732)}Nb_3Cl_8$ (I). I изучен рентгенографически (λCu , метод порошка) и установлено, что I представляет собой смесь фаз $\alpha-Nb_3Cl_8$ и $NaNb_8Cl_8$ (II). Для гексагон. II a 6,774, c 41,52 Å, ф. гр. $R3m$. А. Н. Земенкова

田

(4)

X. 1992, №3



$NaNb_8Cl_8$

Knopukh NB

1991

116: 160143r Estimation and calculation of the values of thermodynamic functions for certain Group V and Group VI metal chlorides. Strafford, K. N.; Forster, G.; Datta, P. K. Gattrell Sch. Min. Metall. Appl. Geol., Univ. South Australia, The Levels, 5095 Australia). *Publ. Australas. Inst. Min. Metall.* 1991, 7:91 (AusIMM Extr. Metall. Conf., 5th, 1991), 311-22 (Eng). Many high temp. industrial processes involve gaseous halogen-bearing environments. Essentially, these fall into three subject areas: power generation, waste incineration and esp. extractive metallurgy. Fundamental to any understanding of the process chem. and efficiency in the process technol. is an adequate knowledge of background thermodyn. relating to metal-chlorine reactions. In this context, existing free energy/temp. diagrams for metal chlorides do not include many elements, in particular the so called refractory elements from Group V and Group VI of the Periodic Table, namely niobium, tantalum and vanadium, and molybdenum. This paper reports estn. and calcns. of the free energy values for these chlorides. The data are discussed in the context of high temp. chlorination processes.

(26)

△

③

C. A. 1992, 116, N 16

Knopukh
— : —
— : —

Ta
V
Mo

NbCl₃

от 37 656

1994

6 БЗ092. Химия хлоридов ниобия в эвтектическом расплаве CsCl—NaCl. 1. Измерения электродвижущей силы в расплаве NbCl₃ в эвтектической смеси CsCl—NaCl при температурах между 600 и 700° С. Chemistry of niobium chlorides in the CsCl—NaCl eutectic melt .1 .Electromotive force measurements of NbCl₃ in the CsCl—NaCl eutectic melt at temperatures between 600 and 700° C /Rosenkilde Christian, Østvold Terje //Acta chem. scand. .—1994 .—48 ,№ 9 .—С. 732—737 .—Англ.

(ΔHm)

Измерены значения э. д. с. в системе из NbCl₃ в эвтектике CsCl—NaCl (I) в интервале т-р от 600 до 700° С. Один электрод измерит. ячейки был изготовлен из металлич. Nb, др. представлял муллитовую трубку, содержащую серебряную проволоку, опущенную в расплав (I) с 5 мол.% AgCl (электрод сравнения). При конц-ии NbCl₃ < 0,2 мол.% р-ция в ячейке выражена след. образом: NbCl₃ (в Na, Cs)Cl + 3Ag (тв.) = Nb (тв.) + 3 AgCl (в Na, Cs)Cl. При более высоких конц-иях NbCl₃ образовывался черный

X.1995, N 6

осадок, а р-ция в ячейке, по-видимому, была иной. Средняя величина степени окисления Nb в осадке $+3,5$. В разб. р-рах NbCl_3 энтропия смешения в расплаве (1) подчиняется закону идеальных р-ров. Парц. энтальпия смешения гипотетич. жидк. NbCl_3 при конц-иях $< 0,2$ мол.% равна -10 кДж/мол. Гипотетич. энтальпия и энтропия плавления NbCl_3 $\Delta S_{\text{пл}} = 52$ Дж/К·мол и $\Delta H_{\text{пл}}(\text{NbCl}_3) \geq \geq 47$ кДж/мол.

Б. Г. Коршунов



Хлориды
и
оксохлориды Nb

1995

17 Б362. Химия хлоридов ниобия в эвтектическом расплаве CsCl—NaCl 2. Вольтамперометрическое исследование хлоридов и оксохлоридов ниобия в эвтектическом расплаве CsCl—NaCl. Chemistry of niobium chlorides in the CsCl—NaCl eutectic melt . 2 . Voltammetric studies of niobium chlorides and oxochlorides in the eutectic melt / Rosenkilde C., Østvold T. // Acta chem. scand. .— 1995 .— 49 , № 2 .— С. 85—95 .— Англ.

Методом вольтамперометрии (электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод) изучено восстановление хлоридов и оксохлоридов Nb в эвтектич. расплаве CsCl—NaCl при t -рах 823—973К. Установлено, что Nb(5+) в расплаве восстанавливается в две стадии до Nb(3+): $\text{NbCl}_6^- + e^- = \text{NbCl}_6^{2-}$ ($E_{1/2} = -0,31$ В) и $\text{NbCl}_6^{2-} + e^- = \text{NbCl}_x^{(x-3)-} + (6-x)\text{Cl}^-$ ($x=4,5,6$; $E_{1/2} = -1,14$ В). $\text{NbCl}_x^{(x-3)-}$ восстанавливается до металла в несколько неидентифицированных стадий с потенциалами от $-1,6$ до $-2,0$ В. Оксохлориды Nb восстанавливаются в две

Х. 1995, № 17

стадии до NbO с потенциалами $-1,19$ и $-1,8$ В соотв. Оксохлорид Nb(4+) реагирует со стеклоуглеродом тигля, образуя карбид ниобия. Изучено осаждение Nb на образцах стали, т-ра осаждения должна быть выше 920K . В расплавах, где соотношение $\text{O/Nb} \geq 1$, осадков не образуется.

Л. Г. Титов



NbCl_{2,33}

NbCl_{3,13}

От. 42429

1996

15Б316. Изобарная теплоемкость двух низших хлоридов ниобия в интервале 5—300К / Березовский Г. А., Бажанова Л. М., Пауков И. Е. // Ж. физ. химии. — 1996. — 70, № 12. — С. 2128—2131. — Рус.

Измерены термодинамические свойства NbCl_{2,33} и NbCl_{3,13} при низких т-рах. На основе полученных экспериментальных данных рассчитаны энтропия, разность энтальпий и приведенная энергия Гиббса при стандартных условиях.

Gr

X. 1996, N 15

NbCl_{2.33}, NbCl_{3.13}

Am 40 546 1996

- 126: 255959g Isobaric heat capacity of the two lowest niobium chlorides over the range 5-300 K. Berezovskii, G. A.; Bazhanova, L. M.; Paukov, I. E. (Ross. Akad. Nauk Sib. Otd., Inst. Neorg. Khim., Novosibirsk, Russia). *Zh. Fiz. Khim.* 1996, 70(12), 2128-2131 (Russ), MAIK Nauka. Isobaric heat capacities of NbCl_{2.33} and NbCl_{3.13} were measured at low temps. From the exptl. data entropy, enthalpy and free energy function were calcd.

(6)

C. A. 1997, 126, N 19

NbCl₄ (2)

($\Delta_f H^\circ$)

(7)



C.A. 1997, 127, N 23



NbCl_{3.13}, NbCl_{2.67} (K)
($\Delta_f H$)

1997

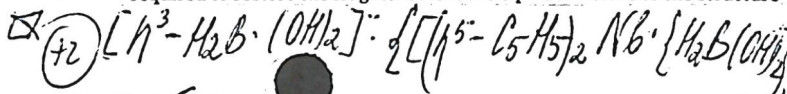
127: 325588g Thermal decomposition of niobium tetrachloride. Tsirelnikov, V. I.; Bazhanova, L. M. (Chemistry Department, University of California, Berkeley, USA). *Thermochim. Acta* 1997, 302(1-2), 63-68 (Eng), Elsevier. The thermal decompn. process of solid NbCl₄ was studied by a tensimetric method using an ordinary and a two-zone membrane manometer. The solid NbCl₄ decompd. to the upper limit of a solid soln. from a niobium trichloride crystal lattice and gaseous NbCl₅. The homogeneity region of this solid soln. is NbCl_{3.13-2.67} and it decomp. from an upper to a lower border with formation of the same gaseous product. After complete decompn. of the solid soln. to its lower limit in the closed system the NbCl_{2.67} (cluster Nb₃Cl₈) form reacts with gaseous NbCl₅ with formation of gaseous NbCl₄. The thermodyn. characteristics of solid NbCl_{3.13} and NbCl_{2.67} and gaseous NbCl₄ were calcd. from exptl. data: $\Delta_f H^\circ(\text{NbCl}_{3.13}, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = -599 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ(\text{NbCl}_{2.67}, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = -536.4 \pm 10.2 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ(\text{NbCl}_4, \text{g}, 298.15 \text{ K}) = -577.1 \pm 8.5 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_c H^\circ(\text{NbCl}_4, 298.15 \text{ K}) = 128.4 \pm 7.1 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$[Cl_2Nb]^+$

2001

135: 322963e Structure and Bonding in Hartwig Stretched η^3 -Hydridoborate σ -Complex of Niobium(III). Pandey, Krishna K. (Institute of Chemical Sciences, D. A. University, Indore, 452 017 India). *Inorg. Chem.* 2001, 40(20), 5092-5096 (Eng), American Chemical Society. Ab initio calcns. at the SCF, MP2, CASSCF, and CASPT2 levels of theory with basis sets using at. pseudopotentials have been carried out for the stretched η^3 -hydridoborate σ -complex of niobium, $[Cl_2Nb\{H_2B(OH)_2\}]$, in order to investigate the nature and energetics of the interaction between the transition metal and the η^3 -hydridoborate ligand. The geometry of the complex $[Cl_2Nb\{H_2B(OH)_2\}]$ and its fragments $[Cl_2Nb]^+$ and $[H_2B(OH)_2]^-$ were optimized at SCF and CASSCF levels. These results are consistent with $[Cl_2Nb\{\eta^3-H_2B(OH)_2\}]$ being a Nb(III) complex in which both hydrogen and boron of the $[\eta^3-H_2B(OH)_2]^-$ ligand have a bonding interaction with the niobium preserving stretching B-H bond character. The calcd. values of DEF (energy required to restore the fragment from the equil. structure to the structure

опыт.
(мод. пункт)



C.A. 2001, 135, N22

it takes in the complex) for $[\text{Cl}_2\text{Nb}]^+$ are 5.35 kcal/mol at SCF, 3.27 kcal/mol at MP2, 4.80 kcal/mol at CASSCF, and 2.82 kcal/mol at CASPT2 and for $[\text{H}_2\text{B}(\text{OH})_2]^-$ 21.13 kcal/mol at SCF, 23.85 kcal/mol at MP2, 20.69 kcal/mol at CASSCF, and 23.48 kcal/mol at CASPT2. Values of INT (stabilization energy resulting from the coordination of distorted ligand to the metal fragment) for the complex $[\text{Cl}_2\text{Nb}\{\text{H}_2\text{B}(\text{OH})_2\}]$ are -239.35 kcal/mol at SCF, -260.00 kcal/mol at MP2, -230.76 kcal/mol at CASSCF, and -252.60 kcal/mol at CASPT2. For the complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}\{\text{H}_2\text{B}(\text{OH})_2\}]$, calcns. at the SCF and MP2 levels were carried out. Values of INT for $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}\{\text{H}_2\text{B}(\text{OH})_2\}]$ are -169.93 kcal/mol at SCF and -210.62 kcal/mol at MP2. The results indicate that the bonding of the $[\eta^3\text{-H}_2\text{B}(\text{OH})_2]^-$ ligand with niobium is substantially stable. The electronic structures of $[\text{Cl}_2\text{Nb}\{\text{H}_2\text{B}(\text{OH})_2\}]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}\{\text{H}_2\text{B}(\text{OH})_2\}]$, and its fragments are analyzed in detail as measured by Mulliken charge distributions and orbital populations.