

This article was downloaded by:

On: 25 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Separation Science and Technology

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713708471>

### Séparation par voie chimique des mélanges $\text{NbCl}_5$ - $\text{NbOCl}_3$

John Maccordick<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Minérale et Structurale Université de Strasbourg, Strasbourg, France

**To cite this Article** Maccordick, John(1969) 'Séparation par voie chimique des mélanges  $\text{NbCl}_5$ - $\text{NbOCl}_3$ ', Separation Science and Technology, 4: 3, 191 – 196

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/01496396908052250

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/01496396908052250>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## Séparation par voie chimique des mélanges $\text{NbCl}_5$ - $\text{NbOCl}_3$

JOHN MACCORDICK

LABORATOIRE DE CHIMIE MINÉRALE ET STRUCTURALE\*  
UNIVERSITÉ DE STRASBOURG  
STRASBOURG, FRANCE

### Summary

A laboratory procedure is described for the separation and recovery of the constituents in  $\text{NbCl}_5$ - $\text{NbOCl}_3$  mixtures. The method outlined is based on the difference in solubility in liquid nitrosyl chloride of the addition compounds formed by niobium(V) chloride and oxychloride with  $\text{NOCl}$ . Following isolation of the nitrosyl complexes, thermal decomposition leads to regeneration of the original chlorides. The procedure can be conveniently applied to several grams of mixture in any proportion and permits recovery in nearly quantitative yield.

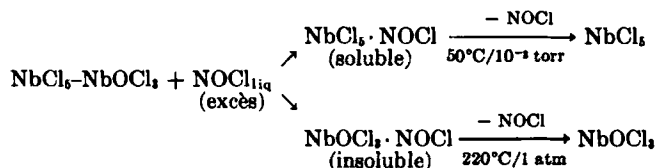
En général, les méthodes couramment utilisées au laboratoire pour séparer le pentachlorure de niobium de l'oxychlorure font appel soit à la sublimation sous vide (1) soit à la conversion chimique (2) d'un des constituants en l'autre. La sublimation fractionnée par les procédés classiques est lente et difficile; cependant, une séparation efficace de petits échantillons a été récemment perfectionnée en utilisant la technique de chromatographie (3) en phase gazeuse.

La méthode que nous proposons permet de séparer et de récupérer les deux composés avec un rendement presque quantitatif à partir de plusieurs grammes de mélange. Après leur isolement, les chlorures peuvent être purifiés séparément par sublimation.

En principe, la séparation est basée sur la grande différence de solubilité de  $\text{NbCl}_5$  et  $\text{NbOCl}_3$  dans un excès ~ 15 fois molaire de chlorure de nitrosyle liquide, à 20°C et sous 2.6 atm de pression. Dans

\* Laboratoire associé au Centre National de la Recherche Scientifique.

ces conditions, le pentachlorure passe facilement en solution, alors que  $\text{NbOCl}_3$  reste insoluble. Après filtration du liquide et évaporation de l'excès de  $\text{NOCl}$  à l'abri de l'humidité, on recueille séparément les composés d'addition  $\text{NbCl}_5 \cdot \text{NOCl}$  et  $\text{NbOCl}_3 \cdot \text{NOCl}$  (4). Ces complexes sont ensuite soumis à une thermodécomposition contrôlée pour régénérer le pentachlorure et l'oxytrichlorure purs. L'opération peut donc être représentée par le schéma suivant:



## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### Préparation et Séparation des Complexes $\text{NbCl}_5 \cdot \text{NOCl}$ et $\text{NbOCl}_3 \cdot \text{NOCl}$

La première étape de la séparation est réalisée avec le vase de réaction à filtration interne, en verre Pyrex, représenté par la Fig. 1.

Après le séchage de l'appareil par un courant d'azote sec, le mélange  $\text{NbCl}_5\text{-NbOCl}_3$  est introduit sous atmosphère sèche dans le ballon *B* par le tube *A*. Ce tube est scellé en *S*<sub>1</sub>. Un courant de gaz  $\text{NOCl}$  est introduit par le tube *T*<sub>1</sub> et condensé sur le solide en *B* en plongeant l'appareil jusqu'au niveau des tubes *T* dans un mélange réfrigérant ( $\text{CO}_2$ -acétone).

A la suite de la condensation de  $\text{NOCl}$  en excès, on scelle les tubes *T*<sub>1</sub> et *T*<sub>2</sub> à leurs étranglements *S*<sub>2</sub> et *S*<sub>3</sub>. Le mélange réactif se trouvant ainsi en vase clos, est porté à 20°C sous agitation. La filtration de la phase liquide contenant le pentachlorure en solution est ensuite effectuée au moyen du disque fritté *F* (porosité G 3) par renversement de l'appareil et refroidissement du ballon *C*. En plongeant les tubes *T*<sub>1</sub> et *T*<sub>2</sub> seuls dans le bain froid, on condense assez de  $\text{NOCl}$  pur pour bien laver le solide sur le disque. Après ouverture du tube *T*<sub>3</sub>, l'excès de  $\text{NOCl}$  est évaporé; on recueille les complexes jaunes  $\text{NbCl}_5 \cdot \text{NOCl}$  et  $\text{NbOCl}_3 \cdot \text{NOCl}$  en coupant les ballons *B* et *C* sous atmosphère d'azote sec.

### Thermodécomposition des Complexes

La dégradation thermique de chaque complexe s'effectue convenablement dans un appareil de sublimation conventionnel du type Slotta (5).

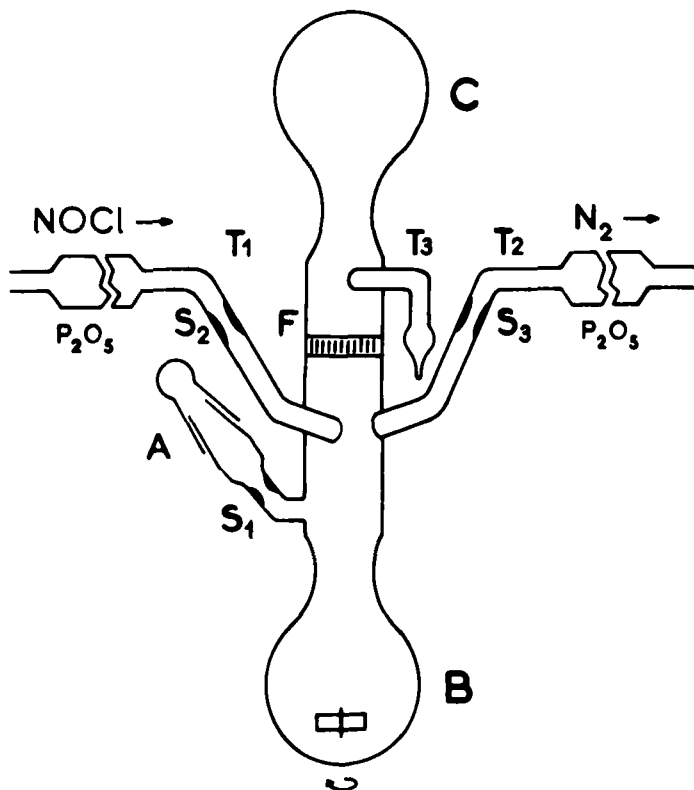


FIG. 1. Synthèse et séparation des complexes avec NOCl.

**$\text{NbCl}_5 \cdot \text{NOCl}$ .** Le complexe est mis sous vide élevé (0.001 mm de Hg) et la température est portée entre  $50^\circ$  et  $55^\circ\text{C}$  pendant 45 min. NOCl qui se dégage est condensé dans un piège refroidi avec de l'azote liquide. Ensuite, on fait circuler de l'eau dans le réfrigérant du sublimateur et la température est augmentée jusqu'à  $155^\circ\text{C}$ . Le résidu se sublime sous forme de  $\text{NbCl}_5$  pur. [Calculé pour  $\text{NbCl}_5$ : Nb 34.4; Cl 65.6. Trouvé; Nb 34.8; Cl 65.1.]

**$\text{NbOCl}_3 \cdot \text{NOCl}$ .** La décomposition de ce complexe est réalisée sous atmosphère d'azote sec à 1 atm par chauffage lent jusqu'à  $220^\circ\text{C}$ . Puis  $\text{NbOCl}_3$  formé est sublimé en raccordant le sublimateur à la pompe à vide (0.05–0.001 mm de Hg). L'oxychlorure ainsi obtenu est parfois légèrement coloré en jaune. [Calculé pour  $\text{NbOCl}_3$ : Nb 43.2; Cl 49.4. Trouvé: Nb 43.1; Cl 48.8.]

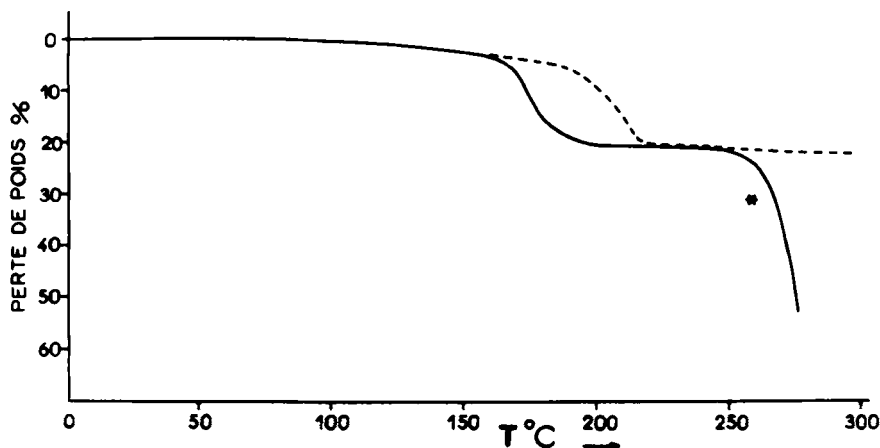


FIG. 2. Courbes thermogravimétrique sous azote pour (a)  $\text{NbCl}_5 \cdot \text{NOCl}$  (—);  $\text{NbOCl}_3 \cdot \text{NOCl}$  (----); (\*) ébullition de  $\text{NbCl}_5$ .

### RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'instabilité des complexes avec  $\text{NOCl}$  en fonction de la température est illustrée par les thermogrammes de la Fig. 2. Sous 1 atm d'azote et avec une vitesse de chauffe de  $50^\circ\text{C/hr}$ , on enregistre une perte complète de la teneur en  $\text{NOCl}$  à  $200^\circ\text{C}$  pour  $\text{NbCl}_5 \cdot \text{NOCl}$  et au-dessus de  $220^\circ\text{C}$  pour  $\text{NbOCl}_3 \cdot \text{NOCl}$ .

Dans le vide, la vitesse de décomposition du complexe du pentachlorure est très supérieure à sa vitesse de sublimation, ce qui rend possible le dégagement quantitatif de  $\text{NOCl}$  *in vacuo* et à une température modérée.

Dans le cas de  $\text{NbOCl}_3 \cdot \text{NOCl}$ , il est préférable d'enlever d'abord le chlorure de nitrosyle par chauffage du complexe à la pression atmosphérique et ensuite de purifier  $\text{NbOCl}_3$  ainsi formé par sublimation. La présence éventuelle de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dans le résidu ne semblerait pas intervenir dans ces conditions, une réaction



ne devenant importante (6) qu'au-dessus de  $500^\circ\text{C}$ .

Les complexes et les chlorures isolés peuvent être caractérisés par leurs diagrammes de diffraction aux rayons X (Fig. 3).

Les deux composés d'addition sont isolés comme des solides microcristallins; en particulier  $\text{NbCl}_5 \cdot \text{NOCl}$  (Fig. 3b) présente des raies généralement peu intenses. D'ailleurs, l'état de cristallisation de

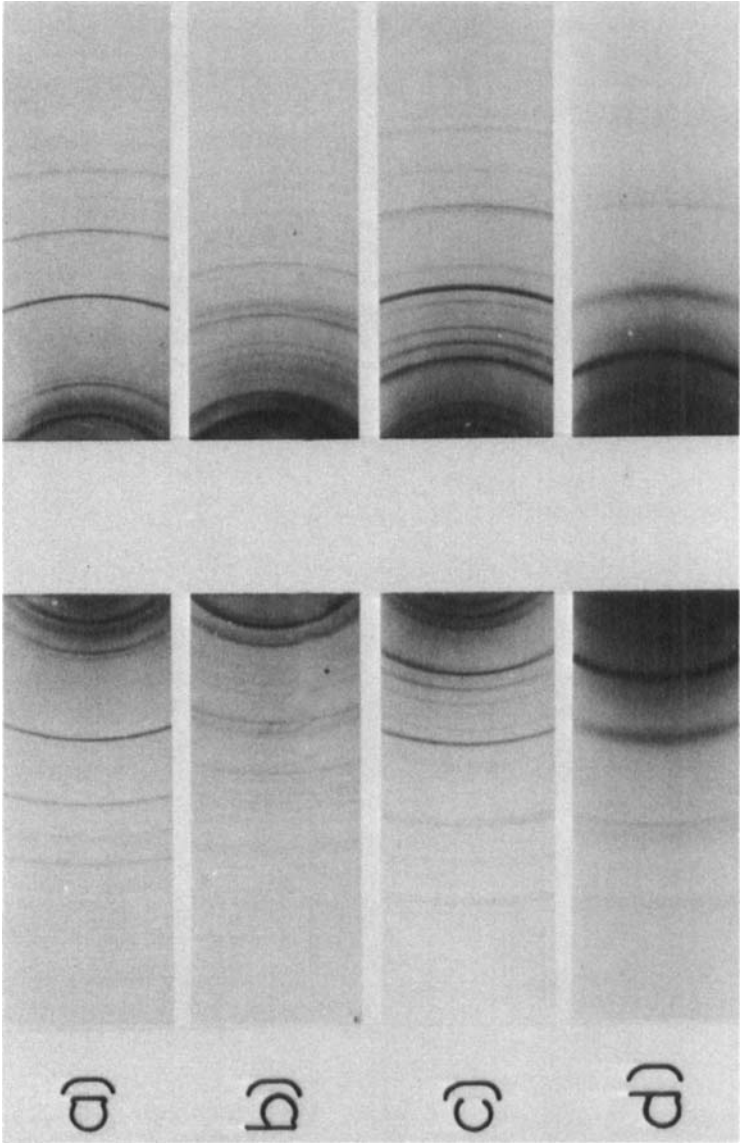


FIG. 3. Diagrammes de poudre ( $\text{CuK}_\alpha$ ). (a)  $\text{NbCl}_5$ ; (b)  $\text{NbCl}_4 \cdot \text{NOCl}$ ; (c)  $\text{NbOCl}_3 \cdot \text{NOCl}$ ; (d)  $\text{NbOCl}_4$ .

$\text{NbOCl}_3$  formé par thermodécomposition de  $\text{NbOCl}_3 \cdot \text{NOCl}$  est souvent imparfait, la qualité du diagramme de poudre étant alors inférieure à celle observée pour l'oxychlorure préparé par oxydation de  $\text{NbCl}_5$  (1). Une telle imperfection cristalline a aussi été constatée par Fairbrother et al. (1) pour  $\text{NbOCl}_3$  obtenu par décomposition thermique du complexe  $\text{NbCl}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .

#### BIBLIOGRAPHIE

1. F. Fairbrother, A. H. Cowley, et N. Scott, *J. Less-Common Metals*, **1**, 206 (1959).
2. Voir, par exemple, P. Süe, *Bull. Soc. Chim. France*, **6**, 830 (1939).
3. D. J. Lorine et F. D. Stevenson, *J. Chromatog.*, **35**, 577 (1968).
4. J. MacCordick et R. Rohmer, *Compt. Rend.*, **C263**, 1369 (1966).
5. F. Friedrichs, *Das Glas im chemischen Laboratorium*, Springer, Berlin, 1954, p. 92.
6. H. Schäfer, E. Sibling, et R. Gerken, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **307**, 163 (1961).

*Received by editor February 10, 1969*

*Submitted for publication April 8, 1969*