

## PREPARATION OF SOLID NbCl<sub>5</sub>

Rosalice Silva e Haroldo Lúcio de Castro Barros - Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, UFMG - 30000 - Belo Horizonte - MG - Brasil

Recebido em 27/09/84

### ABSTRACT

A convenient route for the preparation of niobium pentachloride is described. The product, very sensitive to moisture, can, however, be safely kept in thionyl chloride solution until needed.

Na proposta de trabalho de nosso grupo, incluem-se aspectos da química organometálica do nióbio. O pentacloroeto de nióbio é o material de partida para a síntese de uma série de derivados de nosso interesse, tais como [NbCl<sub>5</sub>L] e [Nb(CO)<sub>6-x</sub>L<sub>x</sub>]<sup>-</sup> (L=fosfina)<sup>1</sup>, bem como de inúmeros outros compostos relevantes deste metal<sup>2</sup>.

Não só devido a dificuldades de importação de NbCl<sub>5</sub>, mas também porque pareceu-nos mais adequado à conjuntura nacional que o preparássemos em nosso laboratório, propusemo-nos a investigar caminhos convenientes para sua obtenção. Ademais, já que NbCl<sub>5</sub> é extremamente sensível à umidade, sua conservação é bastante problemática.

Assim, foram testados vários métodos, descritos na literatura<sup>3-5</sup>, para o preparo de NbCl<sub>5</sub> a partir de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, fabricado no Brasil<sup>6</sup>.

O procedimento que, afinal, evidenciou-se como mais seguro e conveniente, foi a segunda rota de Bagnall & Brown<sup>5</sup>, como exposta por Fairbrother<sup>7</sup>. Entretanto, na descrição do método, uma série de detalhes são omitidos, bem como algumas etapas não se apresentaram satisfatórias ante as nossas condições de laboratório. A seqüência completa do processo, incluindo as etapas desenvolvidas e adaptadas por nós, é relatada a seguir.

### PARTE EXPERIMENTAL

5 g de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, em mistura com 25 g de NaHSO<sub>4</sub>, são fundidos em um cadinho de porcelana durante aproximadamente 10 minutos, a uma temperatura de cerca de 400°C, obtendo-

se um produto branco. Este é dissolvido em cerca de 350 ml de solução saturada de ácido oxálico. A seguir, adiciona-se a esta solução quantidade suficiente de NH<sub>3</sub> conc., obtendo-se um precipitado branco leitoso. Centrifuga-se durante 5 minutos, desprezando-se o sobrenadante. A seguir, também utilizando uma centrífuga, o resíduo é lavado com H<sub>2</sub>O (3 x 50 ml), HNO<sub>3</sub> a 1% (3 x 50 ml) e acetona (4 x 50 ml). O sólido obtido é transferido para um balão de 250 ml onde é secado a vácuo, com aquecimento (pistola de ar quente). O sólido branco, seco, é, a seguir, recoberto com quantidade suficiente de cloreto de tionila. Após aproximadamente 24 horas, obtêm-se uma solução amarela de NbCl<sub>5</sub>. Esta solução pode ser guardada por várias semanas, de modo que NbCl<sub>5</sub> sólido só é obtido na ocasião oportuna e na quantidade necessária.

Para a obtenção do pentacloroeto sólido, transfere-se uma alíquota da solução amarela para um sublimador (fig.) e elimina-se, sob pressão reduzida, o cloreto de tionila. O sólido é, a seguir, sublimado sob pressão reduzida a uma temperatura aproximada de 150°C. Aquecimento excessivo deve ser evitado, pois NbCl<sub>5</sub> decompõe-se na vizinhança de 200°C. O rendimento do processo é de aproximadamente 95%, baseado em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Eucler B. Paniago (UFMG, ICEX), pelas valiosas discussões; ao Prof. Peter Sartori (Universidade de Duisburg, Alemanha), pela oferta do sublimador a vácuo; à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, pela generosa oferta de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; ao CNPq e à FINEP, pelo apoio financeiro.

### REFERÊNCIAS

1. J. Desnoyers & R. Rivest, Can. J. Chem., **43**, 1879 (1965); C.G. Dewey, J.E. Ellis, K.L. Fjare, K.M. Pfahl e G.F.P. Warnock, Organometallics, **2**, 388 (1983).
2. F.A. Cotton & G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 4<sup>a</sup> ed., Wiley, New York, 1980, p. 837.
3. W.S. Hummers, S.Y. Tyree, Jr. e S. Yolles, em "Inorganic Syntheses", vol. IV, McGraw, New York, 1953, p. 121 - 126.

4. G. Brauer, "Química Inorgânica Preparativa", Reverté, Buenos Aires, 1958, p. 781.
5. K.W. Bagnall & D. Brown, J. Chem. Soc., 3021 (1974).
6. Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Córrego da Mata. Caixa Postal, 8. CEP 38180 Araxá, MG, Brasil.
7. F. Fairbrother, "The Chemistry of Niobium and Tantalum", Elsevier, Amsterdam, 1967, p. 33 e p. 88.