

- [47] A. L. NUSSBAUM, G. BRABAZON, E. P. OLIVETO & E. B. HERSHBERG, *J. org. Chemistry* **22**, 977 (1957).
- [48] E. P. OLIVETO, R. RAUSSER, C. GEROLD, E. B. HERSHBERG, M. EISLER, R. NERI & P. L. PERLMAN, *J. org. Chemistry* **23**, 121 (1958).
- [49] J. SCHMIDLIN, G. ANNER, J. R. BILLETER, K. HEUSLER, H. UEBERWASSER, P. WIELAND & A. WETTSTEIN, *Helv.* **40**, 1438, 2291 (1957).
- [50] A. LARDON, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **40**, 666 (1957).
- [51] P. WIELAND, K. HEUSLER, H. UEBERWASSER & A. WETTSTEIN, *Helv.* **41**, 416 (1958).
- [52] R. F. ZÜRCHER, *Helv.* **44**, 1380 (1961); **46**, 2054 (1963).
- [53] M. KARPLUS, *J. chem. Physics* **30**, 11 (1959).
- [54] C. W. SHOPPEE, R. E. LACK & A. V. ROBERTSON, *J. chem. Soc.* **1962**, 3610; C. W. SHOPPEE, R. E. LACK & S. STERNHELL, *ibid.* **1963**, 3281; R. TSCHESCHE & G. BRÜGMANN, *Tetrahedron* **20**, 1469 (1964).
- [55] R. K. ELBER, Diss. Basel 1965, sowie spätere Publikation.
- [56] G. R. DUNCAN, *J. Chromatogr.* **8**, 37 (1962).
- [57] «Dünnschichtchromatographie», herausgegeben von E. STAHL (Springer-Verlag, Berlin 1962); K. RANDEATH, «Dünnschicht-Chromatographie», Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- [58] G. M. BARTON, R. S. EVANS & J. A. F. GARDNER, *Nature* **170**, 249 (1952).
- [59] J. v. EUW & T. REICHSTEIN, *Helv.* **31**, 883 (1948).
- [60] H. KILIANI, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **46**, 676 (1913).
- [61] J. BINKERT, E. ANGLIKER & A. v. WARTBURG, *Helv.* **45**, 2122 (1962).
- [62] F. FEIGL, «Spot Tests, Inorganic Applications», 4. Auflage, S. 311 (Elsevier Publ. Co., New York 1954).
- [63] A. HUNGER & T. REICHSTEIN, *Chem. Ber.* **85**, 635 (1952).
- [64] T. REICHSTEIN & C. W. SHOPPEE, *Discuss. Farad. Soc.* **7**, 305 (1949).

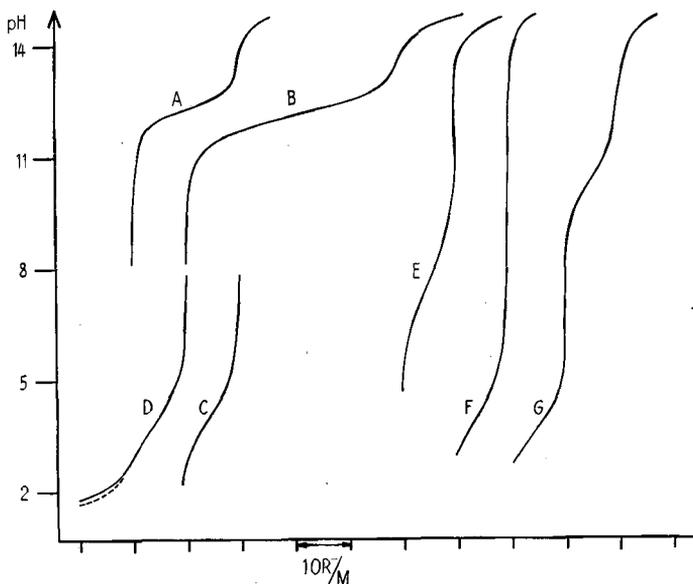
94. Die Niob(V)- und Tantal(V)-Komplexe von Acetylaceton und Brenzcatechin, ausgehend von den Pentamethylaten

von R. Gut, Hansueli Buser und Eduard Schmid

(5. IV. 65)

I. Einführung. – In einer früheren Veröffentlichung [1] haben wir gezeigt, dass sich mit Hilfe von pH-Messungen in chloridhaltigem Methanol die Komplexbildung von Niob(V) und Tantal(V) mit Methylat-Ion verfolgen lässt. Auf die gleiche Weise ist die Aufklärung der Komplexbildung dieser Metalle mit Chelatkomplexbildnern zugänglich. Man profitiert auch hier von der Tatsache, dass die Verwendung des methanolischen Lösungsmittels die Bildung von Polynuclearen oder Niobylkomplexen oder gar von Niederschlägen, wie $M(OH)_5$, verhindert. Bisher sind die Komplexbildungen mit Acetylaceton (Haa) und Brenzcatechin (H_2bz) aufgeklärt worden. Alle Messungen wurden bei $20,0^\circ$ im Lösungsmittel $1M N(CH_3)_4Cl$ in absolutem Methanol ausgeführt. Die experimentelle Technik ist schon eingehend beschrieben worden [1]. Im Verlauf der Untersuchungen hat sich gezeigt, dass sich Niob und Tantal bezüglich der Stöchiometrie der Komplexbildung strikte analog verhalten; lediglich liegen die entsprechenden Puffergebiete bei Niob jeweils etwas alkalischer als diejenigen des Tantals. Aus diesem Grunde sind jeweils nur die Titrationskurven des einen Metalles wiedergegeben.

II. Acetylacetonkomplexe. – Von den Acetylacetonkomplexen des Niobs und Tantals sind aus methanolischen Lösungen durch FUNK [2] erstmalig die Verbindungen $\text{Maa(OR)}_2\text{Cl}_2$ ¹⁾ isoliert worden. In der neuen Untersuchung dieser Verbindungen von DJORDJEVIĆ & KATOVIĆ [3] ist auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen und Molekulargewichtsbestimmungen darauf hingewiesen worden, dass diese Verbindungen in Methanol in unbekannte Bruchstücke dissoziieren, und dass solche Lösungen sauer reagieren. Schon FUNK hat bei Anwesenheit von mehr als einer Mol. Acetylaceton pro Atom Tantal lediglich die Verbindung $\text{Ta aa(OR)}_2\text{Cl}_2$ mit einem Acetylaceton pro Ta isoliert, und ein eigener präparativer Versuch, aus methanolischer Lösung Komplexe mit mehr als einem Acetylaceton pro Niob herzustellen, hat ebenfalls lediglich zur Verbindung $\text{Nb aa(OR)}_2\text{Cl}_2$ geführt. Es lag deshalb die Annahme nahe, dass in methanolischer Lösung lediglich Komplexe vom Verhältnis $\text{M} : \text{aa} = 1 : 1$ auftreten. Im weiteren Verlauf der Aufklärung hat sich diese Annahme bestätigt. Auch bei Anwesenheit von mehr als einer Molekel Acetylaceton pro Atom Metall treten stets dieselben Titrationskurven auf, wie bei Anwesenheit von nur einem aa pro Metall.



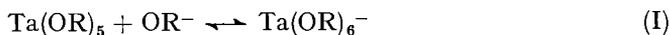
Titrationsskurven

Titration A	Taaa(OR)_4	$c = 2,83 \cdot 10^{-2} = [\text{M}]_t$
Titration B	$\text{Ta(OR)}_5 + 3 \text{Haa}$	$c = 1,35 \cdot 10^{-2}$
Titration C	$\text{Nbaa(OR)}_3\text{Cl}$	$c = 2,78 \cdot 10^{-2}$
Titration D	$\text{Nbaa(OR)}_2\text{Cl}_2$	$c = 2,12 \cdot 10^{-2}$
Titration E	$\text{Ta(OR)}_5 + 1 \text{H}_2\text{bz}$	$c = 1,80 \cdot 10^{-2}$
Titration F	$\text{Ta(OR)}_5 + 2 \text{H}_2\text{bz}$	$c = 2,86 \cdot 10^{-2}$
Titration G	$\text{Ta(OR)}_5 + 3,32 \text{H}_2\text{bz}$	$c = 3,40 \cdot 10^{-2}$

Gestrichelte Linie: Für die betreffende Titration berechnete Titrationskurve für die äquivalente Menge freier Säure

¹⁾ Im folgenden stets: R = CH_3 , M = Nb oder Ta, aa⁻ = Acetylaceton-Anion, bz²⁻ = Brenzcatechin-Anion.

Zur Aufklärung der Komplexbildung sind die Verbindungen $M aa(OR)_4$ (Titrations A und B), $M aa(OR)_3Cl$ (Titration C) und $M aa(OR)_2Cl_2$ (Titration D) mit Lithiummethylat titriert worden. Bei der Titration A der Verbindung $M aa(OR)_4$ oder eines Gemisches von Metallpentamethylat mit einem Äquivalent Haa (Fig.) tritt im alkalischen Gebiet ein Puffergebiet auf, in welchem zwei OR^- in einem Schritt verbraucht werden, während bei einem Gemisch von $Ta(OR)_5$ mit drei Mol.-Äq. Haa (Titration B) total vier OR^- pro Metall in einem Schritt verbraucht werden (Fig.). Das Tantal kann in diesen Lösungen nicht mehr als Tantalpentamethylat vorliegen, denn das entsprechende Puffergebiet für die Reaktion I bei $pH \sim 10$ tritt nicht mehr auf [1].

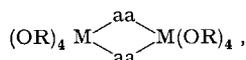


Die Stöchiometrie dieser Titrations lässt sich nur erklären, wenn die sich abspielenden Reaktionen den folgenden Verlauf zeigen:



Das Metallpentamethylat lagert demnach maximal ein Acetylaceton an, bei welcher Reaktion (II) kein pH-Effekt auftritt. Der Komplex $M aa(OR)_4$ wird dann durch Zugabe von zwei Äquivalenten OR^- in $M(OR)_6^-$ übergeführt, wobei aa^- frei wird (Reaktion III). Da diese Reaktion rein zufällig im Puffergebiet $Haa \rightleftharpoons aa^- + H^+$ ($pK_{aa} = 11,81$) abläuft, bildet sich während der Titration intermediär auch Haa. Damit erklärt es sich auch, dass bei der Titration B mit drei Molen Haa pro Ta, wo noch freies Haa vorliegt, nur ein einziges Puffergebiet auftritt.

Die Annahme der Bildung eines binuclearen Komplexes, z. B.



würde nicht im Widerspruch zur beobachteten Stöchiometrie stehen. Kryoskopisch ist aber festgestellt worden, dass $Ta aa(OR)_4$ in Benzol monomer vorliegt, und deshalb ist es sicherlich auch in Methanol monomer, so dass keine Bildung von Dinuclearen berücksichtigt werden muss.

$$K_{III} = \frac{[M(OR)_6^-] [aa^-]}{[M aa(OR)_4] [OR^-]^2}$$

Für die Konstante K_{III} der Reaktion III wurden die Werte $\log K_{III Nb} = 5,06 \pm 0,2$ und $\log K_{III Ta} = 7,10 \pm 0,2$ ermittelt. Hieraus lassen sich sofort die freien Energien der Reaktion II berechnen, da ja die Autoprotolysenkonstante des Methanols K_M , die Konstanten der Methoxokomplexbildung (K_{b5} und K_{b6}) sowie die Aciditätskonstante des Acetylacetons K_{aa} bekannt sind [1]:

$$K_{II} = \frac{[M aa(OR)_4]}{[M(OR)_5] [Haa]} = \frac{K_{aa} \cdot K_{b6}}{K_{III} \cdot K_M};$$

$$K_M = [H^+] [OR^-] = 10^{-16,60}; \quad K_{aa} = \frac{[H^+] [aa^-]}{[Haa]} = 10^{-11,81};$$

$$K_{b5} = \frac{[M(OR)_5]}{[M(OR)_4^+] [OR^-]}; \quad K_{b6} = \frac{[M(OR)_6^-]}{[M(OR)_5] [OR^-]};$$

$$\log K_{b5 Nb} = 10,45; \quad \log K_{b5 Ta} = 11,47;$$

$$\log K_{b6 Nb} = 5,45; \quad \log K_{b6 Ta} = 6,67.$$

Daraus errechnen sich die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion II zu $\log K_{\text{IINb}} = 5,18$ und $\log K_{\text{IITa}} = 4,36$.

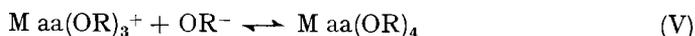
Ebenso lassen sich die Konstanten für die Anlagerung von aa^- an $\text{M}(\text{OR})_4^+$ berechnen:



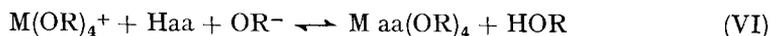
$$K_{\text{IV}} = \frac{[\text{M aa}(\text{OR})_4]}{[\text{M}(\text{OR})_4^+][\text{aa}^-]} = \frac{K_{\text{b5}} \cdot K_{\text{b6}}}{K_{\text{III}}};$$

$$\log K_{\text{IVNb}} = 10,84; \quad \log K_{\text{IVTa}} = 11,04.$$

Bei der Titration C von $\text{M aa}(\text{OR})_3\text{Cl}$ tritt im sauren Gebiet bei $\text{pH} \sim 4$ erst ein einprotoniges Puffergebiet auf (Fig.), bei weiterer OR^- -Zugabe verläuft die Titrationskurve gemäss der Reaktion III. Die Lage dieses einprotonigen Puffergebietes ist konzentrationsunabhängig, so dass es sich nur um die Reaktion



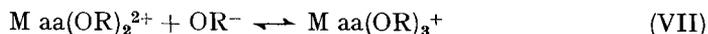
und nicht um die Reaktion



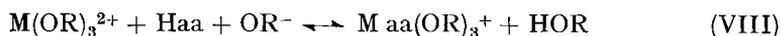
handeln kann. Beim Auflösen von $\text{M aa}(\text{OR})_3\text{Cl}$ in Methanol bleibt also das Acetylaceton am Metall.

$$K_{\text{V}} = \frac{[\text{Maa}(\text{OR})_4]}{[\text{Maa}(\text{OR})_3^+][\text{OR}^-]}; \quad \log K_{\text{V Nb}} = 12,40 \pm 0,1; \quad \log K_{\text{V Ta}} = 12,95 \pm 0,1.$$

Bei der Titration D der Lösung von $\text{M aa}(\text{OR})_2\text{Cl}_2$ findet sich nochmals ein zusätzliches einprotoniges Puffergebiet (Fig.), welches aber derart sauer liegt, dass eine genaue Auswertung nicht mehr möglich ist. Doch verläuft wenigstens beim Niob dieses Kurvenstück deutlich alkalischer als die Kurve für die äquivalente Menge an Salzsäure. Es kann aus der Titration nicht entschieden werden, ob in diesem Puffergebiet die Reaktion VII²⁾ abläuft, oder ob beim Auflösen von $\text{M aa}(\text{OR})_2\text{Cl}_2$ in



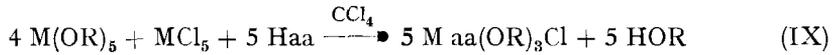
Methanol das Acetylaceton abgespalten wird und dann bei der Titration die Reaktion VIII durchlaufen wird. Die Frage, ob in so saurer Lösung das Acetylaceton noch an



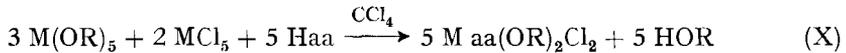
das Metall gebunden ist, könnte durch Aufnahme des IR.-Spektrums abgeklärt werden, welches z. B. bei festem $\text{Nb aa}(\text{OR})_2\text{Cl}_2$ die Nb–O «stretch»-Frequenz bei 470 cm^{-1} [3] zeigt. Leider absorbiert Methanol in diesem Frequenzbereich sehr stark, so dass diese Möglichkeit nicht zugänglich ist. Ein Hinweis darauf, dass das Acetylaceton hier bereits an das Metall gebunden ist, ergibt sich aus der Farbe der methanolischen $\text{Nb aa}(\text{OR})_2\text{Cl}_2$ -Lösung. Die Verbindung $\text{Nb aa}(\text{OR})_2\text{Cl}_2$ ist zitronengelb, und beim Eingeben von Haa in eine farblose methanolische Lösung von NbCl_5 wird die Lösung sofort gelb gefärbt. Es ist deshalb anzunehmen, dass dieses Puffergebiet der Titration D der Reaktion VII zuzuschreiben ist.

²⁾ Die Reaktionen sind ohne Berücksichtigung von allfälligen Chlorokomplexen formuliert, da über die Zahl der beteiligten Chloridliganden keine Aussage gemacht werden kann.

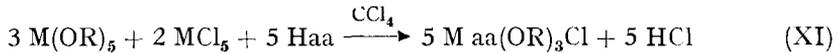
Diese Titrations zeigen die Existenz der Teilchen $Maa(OR)_3^+$ und $Maa(OR)_4$, und es gelang dann auch, die entsprechenden Verbindungen $Maa(OR)_3Cl$ und $Maa(OR)_4$ präparativ herzustellen. Die farblosen Verbindungen $Maa(OR)_4$ wurden gemäss Reaktion III aus methanolischen Lösungen hergestellt. Die ebenfalls farblosen Verbindungen $Maa(OR)_3Cl$ lassen sich entweder durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von $Maa(OR)_2Cl_2$ und $Maa(OR)_4$ gewinnen oder aber gemäss Reaktion IX.



Sie sind aus Methanol unzersetzt umkristallisierbar. Die Verbindungen $Maa(OR)_2Cl_2$ lassen sich aus MCl_5 und Haa in CH_3OH nach FUNK [2] herstellen, oder aber aus $M(OR)_5$, MCl_5 und Haa gemäss der Reaktion X.



Aus den Titrationsergebnissen geht hervor, dass die alternative Reaktion XI nicht ablaufen kann.

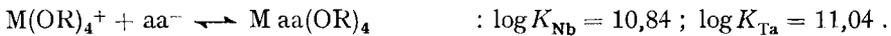


Das folgende Schema fasst die Resultate zusammen:



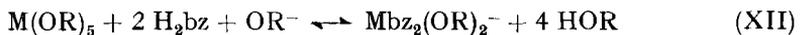
$$\log K_{Nb} = 12,40; \quad \log K_{Nb} = 5,06;$$

$$\log K_{Ta} = 12,95; \quad \log K_{Ta} = 7,10;$$



III. Brenzcatechinkomplexe. – Von den Brenzcatechinkomplexen des Niobs und des Tantal sind aus nichtwässrigen Lösungsmitteln bisher lediglich die Verbindungen $M(Hbz)_5$ und M_2bz_5 [4] hergestellt worden, ohne dass über Eigenschaften und Komplexbildung Näheres bekannt ist. Zur Abklärung der Komplexbildung zwischen Metallpentamethylat und Brenzcatechin sind z. B. Gemische von einem (Titration E), zwei (Titration F) und 3,32 (Titration G) Molen Brenzcatechin pro Mol $Ta(OR)_5$ mit Lithiummethylat titriert worden. Bei den Titrations E und F wird je ein OR^- pro Tantal verbraucht, bei der Titration G in zwei getrennten Puffergebieten total zwei OR^- pro Tantal (Fig.). Der Mehrverbrauch an OR^- im alkalischen pH-Gebiet der Titration G rührt von der Deprotonierung des über die Menge von drei H_2bz pro Ta vorhandenen Brenzcatechins her.

Den Schlüssel zum Verständnis dieser stöchiometrischen Verhältnisse liefert die Titration F. Das Fehlen eines Puffergebietes bei $pH \sim 13$ ($pK_2(H_2bz) = 13,15$) zeigt, dass hier kein freies H_2bz vorliegen kann [1]. Der am Ende dieser Titration vorliegende Komplex muss demnach zwei bz^{2-} pro M enthalten. Der Titrationsverlauf entspricht aber nicht der Reaktion von einem Mol $M(OR)_5$ mit zwei Molen H_2bz in einem Schritt gemäss XII, denn aus den experimentellen Daten ergibt sich für den Massenwirkungs-



ausdruck kein konstanter Wert. Vielmehr handelt es sich um eine Reaktion, an welcher ein Mol $M(OR)_3$, ein Mol H_2bz und ein Mol-Äq. OR^- beteiligt sind. Daraus folgt, dass zu Beginn der Titration F bei $pH \sim 3$ ein Komplex vorliegen muss, welcher bereits ein Brenzcatechin pro Metall enthält, nämlich das Teilchen $Mbz(OR)_3$. Damit

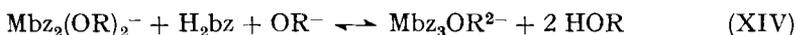


lässt sich dem Puffergebiet der Titration F die Reaktion XIII zuordnen mit den Konstanten:

$$K_{XIII} = \frac{[Mbz_2(OR)_2^-]}{[Mbz(OR)_3][H_2bz][OR^-]};$$

$$\log K_{XIII Nb} = 13,87 \pm 0,1; \quad \log K_{XIII Ta} = 14,20 \pm 0,1.$$

Bei der Titration G entspricht der Verbrauch des ersten Methylates ebenfalls der Reaktion XIII mit $\log K_{XIII Ta} = 14,17 \pm 0,1$. Bei dem sich bei dieser Titration bei $pH \sim 10$ anschliessenden Puffergebiet kann es sich nur um eine Reaktion handeln, bei welcher ein drittes Brenzcatechin angelagert wird, denn ein entsprechendes Puffergebiet fehlt bei der Titration F.



$$K_{XIV} = \frac{[Mbz_3OR^{2-}]}{[Mbz_2(OR)_2^-][H_2bz][OR^-]};$$

$$\log K_{XIV Nb} = 6,98 \pm 0,1; \quad \log K_{XIV Ta} = 7,85 \pm 0,1.$$

Dem Metall im Teilchen Mbz_3OR^{2-} muss erstaunlicherweise die Koordinationszahl $KZ = 7$ zugeordnet werden.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass zu Beginn der Titration E ($Ta(OR)_3 : H_2bz = 1 : 1$) ein Komplex vorliegen muss, in welchem Brenzcatechin bereits im Verhältnis 1 : 1 an das Metall gebunden ist. Ein Komplex mit zwei Brenzcatechin pro Metall kann nicht vorliegen, denn dann müsste noch $M(OR)_3$ frei sein und das Puffergebiet der Reaktion I in Erscheinung treten, was nicht der Fall ist. Es kann sich daher beim Puffergebiet der Titration E nur um die Anlagerung von OR^- an $Mbz(OR)_3$ handeln:



Die abnorm grosse Steilheit dieses Puffergebietes zeigt aber, dass es sich nicht um eine einfache OR^- -Anlagerung handeln kann. Kurven dieses steilen Verlaufes treten auf, wenn während der Titration aus Edukt und Produkt intermediär ein binucleares Teilchen gebildet wird, welches gegen Ende des Puffergebietes wieder verschwindet. Beispielsweise kann das durch die Reaktion XV entstandene $Mbz(OR)_4^-$



mit $Mbz(OR)_3$ gemäss XVI reagieren und intermediär $M_2bz_2(OR)_7^-$ bilden. Der Mittelpunkt eines solchen Puffergebietes ist trotz der Komplikation der Überlagerung von XV mit Reaktion XVI von der Konzentration an vorgelegtem $Mbz(OR)_3$ und von der

Konstanten K_{XVI} unabhängig. Er ist lediglich durch das Gleichgewicht XV bestimmt, so dass sich die entsprechenden Konstanten sofort angeben lassen:

$$K_{XV} = \frac{[\text{Mbz}(\text{OR})_4^-]}{[\text{Mbz}(\text{OR})_3][\text{OR}^-]}; \quad \log K_{XV\text{Nb}} = 7,89; \quad \log K_{XV\text{Ta}} = 9,04.$$

Die Konstante der Reaktion XVI wirkt sich nicht auf den Mittelpunkt des Puffergebietes, sondern nur auf dessen Steilheit aus. Daraus ergaben sich die Werte:

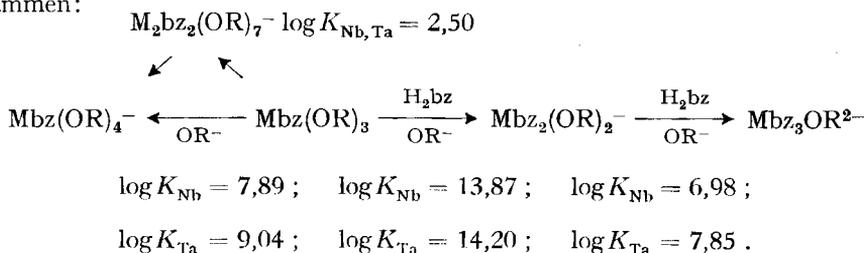
$$K_{XVI} = \frac{[\text{M}_2\text{bz}_2(\text{OR})_7^-]}{[\text{Mbz}(\text{OR})_4^-][\text{Mbz}(\text{OR})_3]}; \quad \log K_{XVI\text{Nb,Ta}} = 2,50 \pm 0,2.$$

Die freie Energie der Bildung der Binuclearen ist also recht klein.

Über die freie Energie der Anlagerung des ersten Brenzcatechins an das Metall geben weder die Titrations ausgehend von $\text{Ta}(\text{OR})_5$, noch diejenigen ausgehend von TaCl_5 , Aufschluss. Im Gemisch $\text{TaCl}_5 : \text{H}_2\text{bz} = 1 : 3$ ($[\text{Ta}]_t = 1,32 \cdot 10^{-2}$) liegen schon vor Zugabe von Methylat 4,33 Äquivalente freies Wasserstoff-Ion H_2OR^+ pro Metall vor. Wir sind also mitten im Puffergebiet des Verbrauchs des fünften OR^- , welches wegen seiner tiefen Lage um $\text{pH} \sim 1,8$ nicht mehr exakt mathematisch ausgewertet werden kann. Im weiteren Verlauf entspricht diese Titration der Titration G.

Aus diesen Titrations geht hervor, dass in methanolischer Lösung Teilchen der Zusammensetzung $\text{Mbz}(\text{OR})_3$, $\text{Mbz}(\text{OR})_4^-$, $\text{Mb}_2(\text{OR})_2^-$ und $\text{Mb}_3\text{OR}^{2-}$ existieren. Es gelang, $\text{Tabz}(\text{OR})_3$, wie auch die Kaliumsalze der anderen Tantal Komplexe, präparativ herzustellen. Diese Tantalverbindungen sind, mit Ausnahme des gelben $\text{K}_2\text{Tab}_3\text{OR}$, alle farblos, was gegenüber den gefärbten Niobverbindungen eine einfache Kontrolle der Reinheit erlaubt. $\text{Tabz}(\text{OR})_3$ kristallisiert aus der Schmelze äquivalenter Mengen von $\text{Ta}(\text{OR})_5$, und H_2bz . $\text{KTabz}(\text{OR})_4$ wurde aus einer methanolischen Lösung von $\text{Ta}(\text{OR})_5$, H_2bz und KOR hergestellt, ebenso $\text{KTab}_2(\text{OR})_2$, während $\text{K}_2\text{Tab}_3\text{OR}$ aus $\text{KTa}(\text{OR})_6$ und $\text{KHbz}, 2\text{H}_2\text{bz}$ gewonnen wurde. Diese Verbindungen, die zum Teil noch Lösungsmittelmolekeln enthalten, sind im experimentellen Teil näher beschrieben.

Das folgende Schema fasst die Resultate der Komplexbildung mit Brenzcatechin zusammen:



IV. Experimentelles. – Die Messtechnik und die Herstellung des Lösungsmittels sind bereits früher eingehend beschrieben worden, ebenso die Darstellung von $\text{M}(\text{OR})_5$ und $\text{KTa}(\text{OR})_6$ [1]. Sämtliche präparativen Arbeiten sind in geschlossenen Apparaturen unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff ausgeführt worden. Zum Umfüllen diente ein Argon-gefüllter Trockenkasten.

Acetylacetonkomplexe. – $\text{Maa}(\text{OR})_4$: Kristallisiert aus der heissen methanolischen Lösung äquimolarer Mengen von $\text{M}(\text{OR})_5$ und Haa (Reaktion 11). Farblose, nadelig prismatische Kristalle. Smd.

(M = Nb): 92°; Smp. (M = Ta): 89,5°. Sublimiert bei 80° (10⁻³ Torr), Sdp. 0,5 Torr/115° unter leichter Zersetzung, krackt bei höheren Temperaturen. Relativ schwerlöslich in Petroläther, mässig löslich in Methanol, gut löslich in Benzol. Molgewicht des Ta aa(OR)₄ in Benzol, kryoskopisch (*c* ~ 1,1 Formol): MG = 404 ber., 363 gef.

Nb aa(OR) ₄	Ber. Nb 29,34%	Gef. Nb 29,30; 28,98%
Ta aa(OR) ₄	„ Ta 44,77%	„ Ta 44,52; 44,93%

Maa(OR)₃Cl: Hergestellt gemäss Reaktion IX oder durch Zusammenschmelzen äquimolarer Mengen von Maa(OR)₂Cl₂ und Maa(OR)₄. Farblose prismatische Kristalle, die sich aus Methanol unzersetzt umkristallisieren lassen. Smp. (M = Nb): 97°; Smp. (M = Ta): 95,5°. Nur unter leichter Zersetzung sublimierbar (85°/10⁻³ Torr). Längere Lichteinwirkung bewirkt Gelbfärbung. Dass es sich hier tatsächlich um neue Verbindungen und nicht um ein Gemenge von Maa(OR)₄ und Maa(OR)₂Cl₂ handelt, geht aus der Farbe des Niobkomplexes hervor. Nb aa(OR)₃Cl ist farblos, während Nb aa(OR)₂Cl₂ zitronengelb gefärbt ist.

Nb aa(OR) ₃ Cl	Ber. Nb 29,02	Cl 11,08%	Gef. Nb 29,45; 29,54	Cl 11,50; 11,52%
Ta aa(OR) ₃ Cl	„ Ta 44,28	Cl 8,68%	„ Ta 44,45; 44,56	„ 8,75; 8,72%

Maa(OR)₂Cl₂: Diese Verbindungen lassen sich entweder nach FUNK [2] aus einer methanolischen Lösung von MCl₅ und Haa gewinnen, oder aber gemäss Reaktion X. Die neu bestimmten Smp. (Smp. (M = Nb): 135°; Smp. (M = Ta): 127°) liegen merklich höher als die in der Literatur angegebenen Werte [2] [3]

Nb aa(OR) ₂ Cl ₂	Ber. Nb 28,59	Cl 21,82%	Gef. Nb 28,49; 28,92	Cl 21,72; 21,74%
Ta aa(OR) ₂ Cl ₂	„ Ta 43,81	„ 17,17%	„ Ta 43,75; 44,10	„ 17,17; 16,92%

Brenzcatechinkomplexe. – *Tabz(OR)₃*: Hergestellt durch Zusammenschmelzen äquimolarer Mengen von Ta(OR)₅ und H₂bz. Aus der Schmelze kristallisiert die Verbindung Tabz(OR)₃, HOR in farblosen würfelförmigen Kristallen. Sie ist sehr gut löslich in CCl₄ und kann aus Methanol umkristallisiert werden. Relativ schwerlöslich in Petroläther. Die Kristalle schmelzen bei 70° im Kristallmethanol. Das Kristallmethanol lässt sich bei 60° im Ölvakuum abpumpen, wobei die lösungsmittelfreie Verbindung Tabz(OR)₃ glasig anfällt. Diese ist löslich in Benzol; Smp. ca. 170° (Zers.) jedoch ohne zu sublimieren (0,1 Torr).

Tabz(OR)₃, HOR Ber. Ta 43,65 HOR 7,73% Gef. Ta 43,60; 44,00 HOR (Trockenverlust) 7,83%

KTabz(OR)₄: Kristallisiert beim Eindampfen einer methanolischen Lösung äquimolarer Mengen von KTa(OR)₆ und H₂bz. Die farblosen lösungsmittelfreien Kristalle sind äusserst methanol-löslich.

KTabz(OR) ₄	Ber. Ta 39,92	K 8,63%	Gef. Ta 40,40; 40,97	K 8,42; 8,89%
------------------------	---------------	---------	----------------------	---------------

KTabz₂(OR)₂ wurde aus einer methanolischen Lösung entsprechender Mengen an KTa(OR)₆ und H₂bz gewonnen. Die Verbindung ist extrem methanol-löslich und kristallisiert aus der konzentrierten Lösung langsam in büschelförmigen Nadeln. Die gelbliche Farbe dürfte auf Verunreinigungen zurückzuführen sein. Die durch Zugabe von viel Äther völlig ausgefällte Substanz wurde bei 100°/0,01 Torr getrocknet. Leicht löslich in CH₃CN und Aceton; unlöslich in Äther, Benzol und CCl₄. Bei Umkristallisationsversuchen, z. B. aus Methanol-Benzol, bilden sich stets zwei flüssige Phasen.

KTabz ₂ (OR) ₂	Ber. Ta 36,17	K 7,81%	Gef. Ta 36,78; 36,65	K 7,99; 8,09%
--------------------------------------	---------------	---------	----------------------	---------------

K₂Tabz₃OR: Aus der methanolischen Lösung von je einem Formelgewicht KTa(OR)₆ und KHzb 2 H₂bz [5] bilden sich beim Eindampfen mässig lösliche gelbe Nadeln der Zusammensetzung K₂Tabz₃OR 5 CH₃OH. Das Kristallmethanol wird bereits bei ungefähr 4 Torr (20°) abgegeben. Auffallenderweise unterscheiden sich die lösungsmittelfreien Kristalle mikroskopisch nicht von den methanolhaltigen Kristallen.

K ₂ Tabz ₃ OR, 5 HOR	Ber. 5 HOR 20,68%	Gef. HOR (Trockenverlust) 19,50%
K ₂ Tabz ₃ OR	„ Ta 29,44 K 12,73%	„ Ta 29,78; 29,78 K 12,84; 13,03%

Chloromethylate. Im Verlauf dieser Untersuchungen wurden die Puffergebiete M(OR)₄⁺ + OR⁻ ↔ M(OR)₅ durch Titration der Verbindungen M(OR)₄Cl mit Lithiummethylat nochmals vermessen. Diese Chloromethylate sind nach Angaben von KOLDITZ [6] hergestellt worden.

$M(OR)_4Cl$: Die Chloromethylate sind nach der Reaktion $MCl_5 + 4 M(OR)_5 \xrightarrow{CCl_4} 5 M(OR)_4Cl$ unter Rückfluss hergestellt worden [6]. Beim Abkühlen der Lösung fallen die mässig löslichen Verbindungen $M(OR)_4Cl$, CCl_4 in farblosen Prismen aus. Das CCl_4 wird bereits bei einem Druck von ungefähr 60 Torr (20°) abgegeben, wobei die Kristalle undurchsichtig weiss werden. Die bei 100° im Vakuum (0,01 Torr) von CCl_4 befreiten Verbindungen lassen sich aus Methanol oder Acetonitril umkristallisieren, wobei die lösungsmittelfreien Chloromethylate erhalten werden. Smp. $\sim 150^\circ$ unter Zersetzung: Die Substanzen sind auch im Ölpumpen-Vakuum nicht sublimierbar. Aus benzolischer Lösung erhält man schöne Prismen, welche noch $\frac{1}{2}$ Benzol pro Metall enthalten: $M(OR)_4Cl$, $0,5 C_6H_6$. Das Benzol wird bei Raumtemperatur bei ca. 0,4 Torr abgegeben.

$Nb(OR)_4Cl$	Ber.	Nb 36,80	Cl 14,04	Gef.	36,68; 37,40	Cl 14,11; 13,95%
$Ta(OR)_4Cl$	„	Ta 53,14	„ 10,41	„	52,92; 53,16	„ 10,52; 10,48%

Analytisches. Niob und Tantal wurden als Oxide bestimmt, nach Zerstörung der Brenzcatechinkomplexe mit heisser konzentrierter Schwefelsäure unter körnchenweiser Zugabe von KNO_3 . Bei der Bestimmung des Kaliums wurde jeweils das Niob oder Tantal durch Zugabe von Fluorid getarnt.

Der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit sowie für die Überlassung von $NbCl_5$ und $TaCl_5$. Herrn Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH danken wir für sein Interesse an dieser Arbeit. Herrn W. PERRON, dipl. Ing.-Chem., danken wir für die Herstellung der Verbindungen $KTabz_2(OR)_2$ und K_2Tabz_3OR .

SUMMARY

pH-titrations in methanolic solutions ($\mu = 1$, $N(CH_3)_4Cl$, $20,0^\circ$) demonstrate that only 1:1 complexes are formed between Nb^V or Ta^V and acetylacetone (aa). The complexes $Maa(OR)_2^{2+}$, $Maa(OR)_3^+$ and $Maa(OR)_4$ ($M = Nb, Ta$; $R = CH_3$) are shown to exist. Stepwise complex formation takes place with pyrocatechol (bz), and the existence of the complexes $Mbz(OR)_3$, $Mbz(OR)_4^-$, $M_2bz_2(OR)_7^-$, $Mbz_2(OR)_2^-$ and Mbz_3OR^{2-} is established. The equilibrium constants of some of the complex forming reactions are evaluated. The new compounds $Maa(OR)_4$, $Maa(OR)_3Cl$, $Tabz(OR)_3$, $KTabz(OR)_4$, $KTabz_2(OR)_2$, K_2Tabz_3OR and $M(OR)_4Cl$ have been prepared.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. GUT, *Helv.* **47**, 2262 (1964).
- [2] H. FUNK, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* **67**, 1801 (1934).
- [3] C. DJORDJEVIĆ & V. KATOVIĆ, *J. inorg. Nucl. Chemistry* **25**, 1099 (1963).
- [4] H. FUNK, W. WEISS & K. P. ROETHE, *Z. anorg. allg. Chem.* **301**, 271 (1959).
- [5] R. F. WEINLAND & W. DENZEL, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* **47**, 749 (1914).
- [6] L. KOLDITZ, private Mitteilung.