

**Das polarographische Verhalten von Übergangsmetallverbindungen in Dimethylsulfoxid und N,N-Dimethylformamid,
4. Mitt.***

Niob-, Tantal-, Molybdän- und Wolframhalogenide

Von

V. Gutmann und M. Michlmayr**

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Oktober 1967)

Die wasserfr. Chloride von Niob(V), Tantal(V), Molybdän(V) und Wolfram(VI) wurden in Dimethylsulfoxid und N,N-Dimethylformamid polarographisch untersucht. Die Lage der Halbwellenpotentiale (bez. auf die gesätt. wäßr. Kalomelektrode), die Art der auftretenden Grenzströme und der Abscheidungsvorgänge sowie der Einfluß von Wasser wurden bei 25,0° in 0,1 *M*-Lösungen von Tetraäthylammoniumperchlorat angegeben. Alle untersuchten Verbindungen werden irreversibel zur Oxydationsstufe III reduziert.

Polarographic investigations on the anhydrous chlorides of niobium(V), tantalum(V), molybdenum(V) and tungsten(VI) have been carried out in dimethylsulfoxide and N,N-dimethylformamide. The half-wave potentials (vs. aqueous saturated calomel electrode), the nature of the limiting currents, the reversibility or irreversibility of the electrode processes and the influence of water have been determined in 0,1 *M*-solutions of tetraethylammonium perchlorate at 25,0°. For all compounds investigated irreversible reductions to the oxidation state III have been found.

* 3. Mitt.: *M. Michlmayr* und *V. Gutmann*, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.

** Derzeitige Adresse: Department of Chemistry, University of California, Riverside (Cal.) 92502 (USA).

Einleitung

In Fortsetzung polarographischer Studien in Dimethylsulfoxid (*DMSO*) und *N,N*-Dimethylformamid (*DMF*)¹⁻⁷ wird im folgenden über das Verhalten von NbCl_5 , TaCl_5 , MoCl_5 und WCl_6 berichtet.

Bei der polarographischen Reduktion von Niob- und Tantalverbindungen in wäßriger Lösung⁸⁻¹⁷ wurden keine eindeutigen Ergebnisse erhalten, da katalytische Effekte auftreten. Tantal erwies sich nur in gesättigter NaF -Lösung¹⁸ als polarographisch aktiv. In Äthylendiamin¹⁹ gibt NbCl_5 eine schlecht ausgebildete Stufe bei $-0,62$ V mit zahlreichen nicht unterdrückbaren Maxima, wobei die Pentachloride heftig mit Äthylendiamin reagieren und uneinheitliche Produkte bilden²⁰. In Acetonitril mit $0,1N\text{-Me}_4\text{NClO}_4$ als Leitsalz zeigt TaCl_5 eine und NbCl_5 zwei Stufen, deren Halbwellenpotentiale bei $-1,17$ V [$\text{Ta(V)} - \text{Ta(II)}$] bzw. $-0,52$ V [$\text{Nb(V)} - \text{Nb(IV)}$] und $-0,88$ V [$\text{Nb(IV)} - \text{Nb(II)}$] gegen Bodenquecksilber liegen²⁰. NbCl_4 gab in *DMF* (KCl als Leitsalz) eine flache Welle bei $-0,89$ V gegen Bodenquecksilber²⁰, die dem irreversiblen Vorgang $\text{Nb(IV)} - \text{Nb(II)}$ entsprechen soll.

Die polarographische Reduktion einer Molybdän(V)-verbindung wurde bisher nicht beschrieben. Das Verhalten von Molybdat-, Polymolybdat-

¹ G. Gritzner, V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **96**, 1056 (1965).

² G. Gritzner, V. Gutmann und R. Schmid, Electrochim. Acta, im Druck.

³ G. Gritzner, V. Gutmann und M. Michlmayr, Z. anal. Chem. **224**, 245 (1967).

⁴ M. Michlmayr, G. Gritzner und V. Gutmann, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 227 (1966).

⁵ V. Gutmann und M. Michlmayr, Mh. Chem., **99**, 316 (1968).

⁶ M. Michlmayr und V. Gutmann, Electrochim. Acta, im Druck.

⁷ M. Michlmayr und V. Gutmann, Inorg. Chim. Acta, im Druck.

⁸ S. Zeltzer, Coll. Czech. Chem. Comm. **4**, 319 (1932).

⁹ A. G. Stromberg und L. M. Reinus, Zhur. Fiz. Khim. **20**, 693 (1946); Chem. Abstr. **41**, 343 h (1947).

¹⁰ S. K. Dhar, Anal. Chim. Acta **11**, 289 (1954).

¹¹ E. I. Krylov, V. S. Kolevatova und V. A. Samarina, Dokl. Akad. Nauk SSSR **98**, 593 (1954).

¹² E. I. Krylov und V. S. Kolevatova, Zhur. Anal. Khim. **11**, 144 (1956); J. Anal. Chem. USSR **11**, 147 (1956).

¹³ D. Cozzi und S. Vivarelli, Z. Elektrochem. **57**, 406 (1953); **58**, 177, 359 (1954).

¹⁴ R. E. Elson, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4193 (1953).

¹⁵ D. J. Ferret und G. W. C. Milner, Nature **175**, 477 (1955); J. Chem. Soc. **1956**, 1186.

¹⁶ P. R. Subbaraman, P. S. Shetty und J. Gupta, Anal. Chim. Acta **26**, 179 (1962).

¹⁷ B. E. Gordon und R. M. Tanklevskaya, Ukr. Khim. Zhur. **29**, 1310 (1963).

¹⁸ A. A. Vlček, Chem. Listý **49**, 260 (1955).

¹⁹ V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **88**, 206 (1957).

²⁰ R. Gut, Helv. Chim. Acta **4**, 830 (1960).

und Heteromolybdationen wurde jedoch häufig untersucht²¹⁻³³; man fand meist zwei Wellen, die den Elektrodenprozessen Mo(VI)—Mo(V)—Mo(III) zugeordnet wurden. Bei polarographischen Studien an Molybdän-(VI)-oxychlorid³⁴ fanden sich im allgemeinen auch diese beiden Wellen, nur in 0,1M-HCl traten drei Wellen auf, die den Vorgängen Mo(VI)—Mo(V)—Mo(IV)—Mo(III) entsprechen sollen. Bei Wolfram existieren Untersuchungen an Wolframaten, wobei meist 2 Wellen auftreten, die den Reduktionen W(VI) — W(V) — W(III) zugehören³⁵⁻⁴¹. Für Mo(IV), Mo(III), Mo(0) sowie W(0) wurden nur anodische Oxydationswellen gefunden^{42, 43}.

Die Oxide MoO₃ und WO₃ wurden zwar schon wiederholt in nicht-wäßrigen Salzschnmelzen untersucht⁴⁴⁻⁴⁷, aber es sind noch keine nicht-

²¹ F. A. Uhl, Z. Anal. Chem. **110**, 102 (1937).

²² R. Hoeltje und R. Geyer, Z. anorg. Chem. **246**, 258 (1941).

²³ J. W. Grenier und L. Meites, Anal. Chim. Acta **14**, 482 (1956).

²⁴ S. I. Singabova und M. I. Glinkina, J. Anal. Chem. USSR **11**, 581 (1956).

²⁵ S. I. Singabova und M. I. Glinkina, Zhur. Anal. Khim. **13**, 186 (1958); Chem. Abstr. **54**, 9557 e (1960).

²⁶ V. I. Gorokhovskaya, Trudy Kazan. Khim. Tehnol. Inst. im. S. M. Ki-rova **1956**, Nr. 21, 113.

²⁷ M. G. Johnson und R. I. Robinson, Anal. Chem. **24**, 336 (1952).

²⁸ A. T. Violanda und W. D. Cooke, Anal. Chem. **36**, 2287 (1964).

²⁹ I. M. Kolthoff und I. Hodara, J. Electroanal. Chem. **4**, 369 (1962).

³⁰ E. F. Speranskaya und M. T. Kozlovskii, Zavodsk. Lab. **30**, 403 (1964).

³¹ G. P. Haight, Jr., J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 673 (1963).

³² J. J. Wittick und G. A. Rechnitz, Anal. Chem. **37**, 816 (1965).

³³ L. B. Reznik und P. N. Kovalenko, Zhur. Fiz. Khim. **38**, 1635 (1964); Chem. Abstr. **63**, 5239 h (1965).

³⁴ H. K. El-Shamy und M. F. Barakat, Egypt. J. Chem. **2**, 101 (1959).

³⁵ P. Souchay, Proc. of the 1st Internat. Polarogr. Congr., Prag **1951**, 327.

³⁶ J. Čihalík, J. Doležal, V. Simon und J. Zyka, Chem. Listý **48**, 28 (1954).

³⁷ P. Beran, J. Čihalík, J. Doležal, V. Simon und J. Zyka, Chem. Listý **47**, 1315 (1953).

³⁸ H. A. Laitinen, K. H. Oldham und W. A. Ziegler, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3048 (1953).

³⁹ J. J. Lingane und L. A. Small, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 973 (1949).

⁴⁰ P. N. Kovalenko und G. P. Protsenko, Elektrochim. i Optičkn. Metody Analiza Sb. **1963**, 120.

⁴¹ R. Geyer, G. Henze und F. Sobock, Wiss. Z. Techn. Hochsch. Chem., Leuna-Merseburg **6** (3/4), 247 (1964).

⁴² I. M. Kolthoff und J. J. Lingane, Polarography, 2. Aufl., New York 1952, 2. Bd., S. 458.

⁴³ J. Mašek, Coll. Czech. Chem. Comm. **30**, 4117 (1965).

⁴⁴ T. N. Kaptsova und K. Delimarskii, Ukr. Khim. Zhur. **29**, 714 (1963).

⁴⁵ Yu. K. Delimarskii und S. S. Ognyanik, Ukr. Khim. Zhur. **29**, 932 (1963).

⁴⁶ G. V. Shilina und N. V. Ulko, Ukr. Khim. Zhur. **28**, 172 (1962).

⁴⁷ R. D. Caton und H. Freund, Anal. Chem. **35**, 2103 (1963).

wäßrigen organischen Lösungsmittel für die Polarographie von Molybdän- und Wolframverbindungen herangezogen worden.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Zellen und Geräte wurden schon beschrieben^{3, 5, 7}. Die Messungen erfolgten bei 25,0° in 0,1M-Lösungen von Tetraäthylammoniumperchlorat in *DMF* und *DMSO*. Die Reinigung der Lösungsmittel, Darstellung des Leitsalzes und Herstellung der Grundlösungen erfolgten wie vor kurzem beschrieben^{3, 5, 7}.

NbCl₅ und TaCl₅ wurden durch Chlorierung der Metalle bei 300° erhalten⁴⁸. Beim Auflösen in *DMSO* werden rasch Oxychloride gebildet⁴⁹, während in *DMF* die Veränderung der Lösung langsam vor sich geht.

Niob(V)-oxychlorid wurde durch Reaktion von Niob(V)-oxid mit Thionylchlorid im Bombenrohr hergestellt⁵⁰; die Reinigung von entstandenem NbCl₅ erfolgte durch Sublimation im Vak. NbOCl₃ gibt stabile, farblose Lösungen in *DMF* und *DMSO*.

Auch MoCl₅ (Schuchardt, puriss., Cl ber. 64,9%, gef. 64,4) reagiert mit *DMF* bzw. *DMSO*⁴⁹ und gibt grüne Lösungen. Molybdän(III)-chlorid wurde durch Reduktion von MoCl₅ mit H₂ dargestellt⁵⁰, war aber nicht einmal für polarographische Zwecke genügend löslich.

Wolfram(VI)-chlorid wurde durch Chlorierung des Metallpulvers bei 600° gewonnen⁵¹. Auch WCl₆ reagiert heftig mit *DMSO* und *DMF* unter Bildung verschiedener Oxychloride.

Ergebnisse

a) In Dimethylsulfoxid

NbCl₅ und TaCl₅ liegen in Lösung als NbOCl₃ und TaOCl₃ vor, wie sich aus dem analogen polarographischen Verhalten der Oxychloride ergibt. Es wurde jeweils eine Welle bei — 0,97 V bzw. — 0,99 V gefunden (bei $c = 0,14$ mM/l), die bei $c = 0,65$ bei — 0,99 bzw. — 1,01 V liegt. Aus der *Tomeš*-Beziehung erhält man — 0,082 bzw. — 0,13 V, der Temperaturkoeffizient des Halbwellenpotentials beträgt 2,6 bzw. 3,3 mV/°C. Die Grenzströme sind von $c = 5 \cdot 10^{-5}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ M/l diffusionsbedingt, wie auch die Temperaturkoeffizienten von 1,6 bzw. 1,0%/°C bestätigen. Untersuchungen mittels *Kalousek*-Umschalter zeigten keine anodische Welle im gesamten Potentialbereich (bis zur Chloridwelle), es handelt sich also um einen vollkommen irreversiblen Elektrodenprozeß.

Aus Stufenhöhenvergleichen mit K⁺, Tl⁺, UO₂²⁺ und Pb²⁺-Ionen wurden Werte zwischen 2 und 3 Elektronen erhalten, da die Diffusionsstromkonstanten der beiden Verbindungen nicht vollkommen gleich sind. Bis zu 0,5% Wasser zeigt sich keine Veränderung der Polarogramme, bei weiterem Wasserzusatz wird der Grenzstrom zusehends kleiner.

⁴⁸ F. Fairbrother, A. H. Cowley und N. Scott, J. Less Comm. Met. 1, 206 (1959).

⁴⁹ F. A. Cotton und G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience 1966, S. 924, 948.

⁵⁰ G. Brauer, Handb. präp. anorg. Chem., 2. Aufl., II. Bd., Stuttgart 1962, S. 1144.

⁵¹ G. W. A. Fowles und B. P. Osborne, J. Chem. Soc. 1959, 2275.

Man findet überdies eine Welle bei $-2,15$ V (*Tomeš*-Anstieg $-0,125$ V), die teils adsorptionsbedingten, teils diffusionsbedingten Charakter hat (Abb. 2), bei Wasserzusätzen verschwindet und Reaktionsprodukten, die beim Lösevorgang entstehen, zugeordnet werden kann; sie tritt nämlich bei der Untersuchung von NbOCl_3 in *DMSO* nicht auf, während sonst kein Unterschied im polarographischen Verhalten zu finden ist.

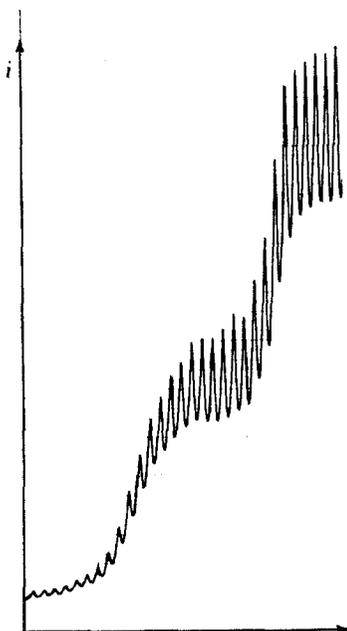


Abb. 1. MoCl_5 in *DMSO*

MoCl_5 gibt eine Welle bei $-0,60$ V, deren Differenz von Dreiviertel- und Einviertelwellenpotential $-0,085$ V beträgt, und deren Halbwellenpotential einen Temperaturkoeffizienten von $3,1$ $\text{mV}/^\circ\text{C}$ aufweist. Nach einiger Zeit hat sich bei $-0,96$ V auf Kosten der ersten Welle eine gleich hohe Stufe mit einem Anstieg von $-0,047$ V ausgebildet (Abb. 1), die allerdings nach weiterer Zugabe von MoCl_5 -Stammlösung am nächsten Polarogramm wieder verschwunden ist. Der diffusionsbedingte Grenzstrom (Abb. 2) wurde von $c = 5 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ M/l nachgewiesen (Temperaturkoeffizient der Wellenhöhe $-1,6\%$ $^\circ\text{C}$). Stufenhöhenvergleiche mit Vanadyl(IV)-, Uranyl(VI)- und Blei(II)ionen ergaben Werte zwischen 2 und 3 für die Zahl der am Elektrodenprozeß beteiligten Elektronen. Bei Wasserzusatz wird der Grenzstrom ab 1% Wasser kleiner. Wie bei NbCl_5 und TaCl_5 tritt wiederum eine niedrige Welle bei etwa $-2,1$ V auf, die durch Reaktionsprodukte von MoCl_5 mit *DMSO* verursacht sein dürfte.

WCl_6 gibt mit *DMSO* und anderen Sauerstoffdonoren WOCl_4 und WO_2Cl_2 . Man findet eine Welle bei $-1,07$ V (für $c = 0,058$ mM/l), die sich mit höheren Konzentrationen zu positiveren Werten verschiebt: $-1,03$ V ($c = 0,285$ mM/l) bzw. $-0,98$ V ($c = 0,588$ mM/l). Die *Tomeš*-Beziehung ergibt $-0,13$ V, der Temperaturkoeffizient des Halbwellenpotentials beträgt $1,8$ $\text{mV}/^\circ\text{C}$. Durch ein Maximum am Ende der Welle wird die genaue Auswertung erschwert. Die Stufenhöhe ist von $c = 5 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ M/l der Konzentration direkt proportional; aus der $i-\sqrt{h}$ -Beziehung (Abb. 2) sieht man, daß der Grenzstrom nicht allein durch Diffusion bedingt ist, sondern einen kinetischen Anteil aufweist, obwohl der mittlere Temperaturkoeffizient der Wellenhöhe ($1,4\%$ $^\circ\text{C}$) eher dagegen spricht. Stufenhöhenvergleiche lassen auf 3 bis 4 Elektronen schließen, doch sind durch den kinetischen Anteil möglicherweise die Werte zu hoch. Bei etwa $-2,2$ V zeigt sich eine kleine Welle, deren Entstehung wie bei den oben beschriebenen Pentachloriden zu deuten sein dürfte.

b) In Dimethylformamid

In *DMF* zeigen die untersuchten Halogenide erst nach Stunden bzw. Tagen konstantes polarographisches Verhalten. NbCl_5 gibt dann eine Welle bei $-1,27$ V ($c = 0,16$ mM/l), Anstieg $-0,16$ V bzw. $-1,29$ V ($c = 0,40$ mM/l)

mit einem *Tomeš*-Anstieg von $-0,12$ V. Der Temperaturkoeffizient des Halbwellenpotentials beträgt $3,0$ mV/°C. Auf Grund von i - c - und i - h -Beziehungen sowie des Temperaturkoeffizienten der Wellenhöhe von $0,75\%/^{\circ}\text{C}$ wurde im Bereich von $5 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ M/l der diffusionsbedingte Grenzstrom nachgewiesen. *Kalousek*-Polarogramme beweisen den vollkommen irreversiblen Elektrodenprozeß.

Eine Welle bei $-1,86$ V (für $c = 0,16$ mM/l) bzw. $-1,84$ V (für $c = 0,40$ mM/l), *Tomeš*-Anstieg $-0,055$ V, ist teils durch Diffusion, teils kinetisch bedingt (Abb. 2). Der Temperaturkoeffizient der Wellenhöhe be-

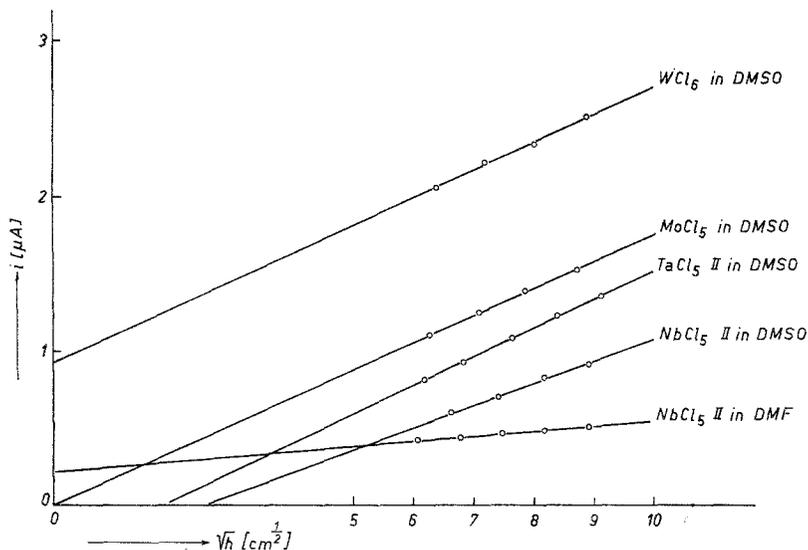


Abb. 2. Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Wurzel aus der Quecksilberhöhe

trägt $1,0\%/^{\circ}\text{C}$, der des Halbwellenpotentials $5,0$ mV/°C. Die Höhe dieser Welle macht etwa ein Sechstel des Gesamtstromes aus. Bei Wasserzusatz erhöht sie sich auf Kosten der positiveren Stufe, und die Welle verschiebt sich zu positiveren Potentialwerten.

NbOCl_3 zeigt nur eine Welle bei $-1,28$ V mit einem Anstieg von $-0,15$ V und Temperaturkoeffizienten von $2,9$ mV/°C bzw. $0,8\%/^{\circ}\text{C}$.

TaCl_5 ändert sein polarographisches Verhalten in *DMF* sehr langsam; nach mehrstündigem Stickstoffspülen verbleibt nur mehr eine Welle bei $-1,33$ V und ein Maximum bei $-2,2$ V (Abb. 3). Der Grenzstrom ist bis $1 \cdot 10^{-3}$ M/l diffusionsbedingt, die Temperaturkoeffizienten betragen $0,9\%/^{\circ}\text{C}$ bzw. $2,5$ mV/°C. Ab 2% Wasser wird die Stufenhöhe kleiner. Die irreversible Durchtrittsreaktion wurde aus der *Tomeš*-Beziehung ($-0,10$ V) und mittels *Kalousek*-Umschalters (keine anodische Welle) erhalten.

Die Diffusionsstromkonstanten der Gesamtwellenhöhe sind für TaCl_5 und NbCl_5 gleich und geben bei Stufenhöhenvergleichen mit Pb^{2+} -Ionen einen Dreielektronenübergang, während aus Dauerelektrolysen n -Werte zwischen 2 und 3 erhalten wurden.

MoCl_5 zeigt 2 Wellen bei $-0,62$ und $-0,81$ V mit einem Stufenhöhenverhältnis von 1 : 1. Beide Wellen sind irreversibel (*Tomeš*-Steigungen $-0,079$

bzw. $-0,075$ V) und werden erst nach längerem Stickstoffspülen ähnlich wie bei MoCl_5 in *DMSO* gut abgesetzt. Die Halbwellenpotentiale verschieben sich mit zunehmender Temperatur um $2,8$ bzw. $2,0$ $\text{mV}/^\circ\text{C}$ zu positiveren Werten, die Stufenhöhen wachsen um $0,85$ bzw. $1,35\%/^\circ\text{C}$. Die Grenzströme sind von

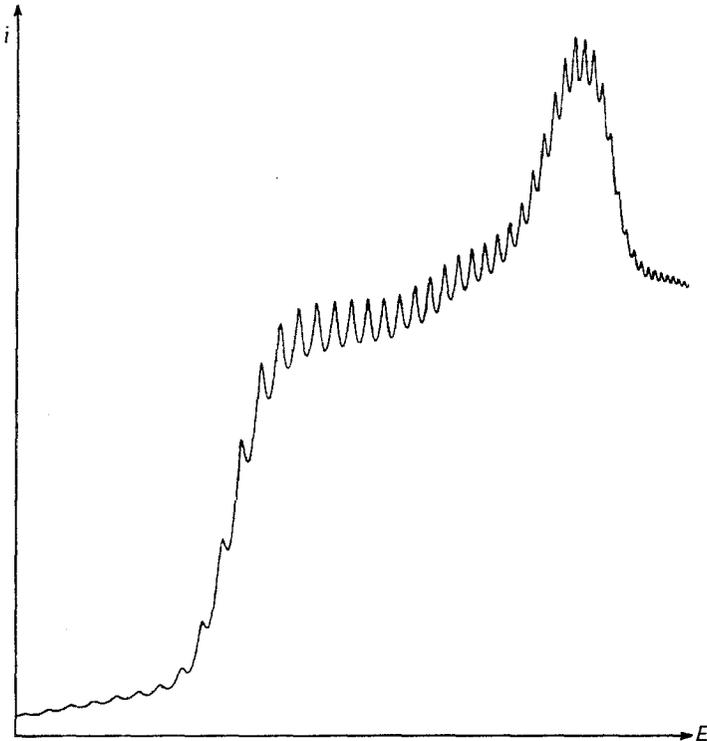


Abb. 3. TaCl_5 in *DMF*

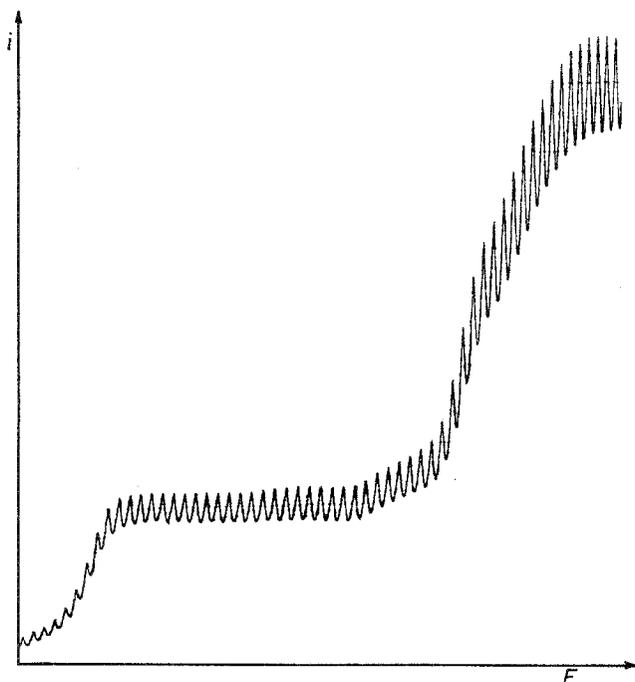
$5 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ *M/l* diffusionsbedingt und Stufenhöhenvergleiche mit Pb^{2+} geben 2 Elektronen für die Gesamtwellenhöhe. Wasser verschiebt die Wellen stark nach negativeren Werten bei 2% Wasser $-1,27$ bzw. $-1,56$ V.

WCl_6 zeigt bei geringer Konzentration ($c = 0,077$ *mM/l*) zwei deutliche Wellen bei $-0,16$ und $-1,20$ V mit *Tomeš*-Anstiegen von $-0,059$ bzw. $-0,086$ V (Abb. 4); bei $c = 0,38$ *mM/l* betragen die Anstiege $-0,068$ bzw. $-0,17$ V. Das Stufenhöhenverhältnis liegt bei 1 : 3 und zwischen $5 \cdot 10^{-5}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ *M/l* sind die Grenzströme durch Diffusion bedingt. Die Lösungen sind nicht stabil, die Welle bei $-1,20$ V verschiebt sich im Verlauf von 2 Tagen zu $-1,58$ V. Die Gesamtzahl der am Reduktionsvorgang an der Elektrode beteiligten Elektronen wurde aus Stufenhöhenvergleichen sowie aus mikro-coulometrischen Bestimmungen zu etwa drei ermittelt.

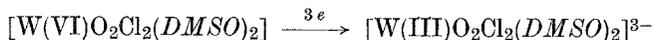
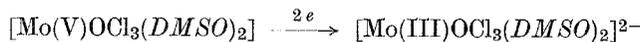
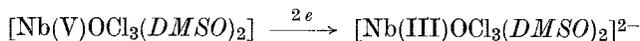
Diskussion

Die untersuchten Halogenide reagieren mit *DMSO* und *DMF* und zeigen in den beiden Lösungsmitteln verschiedenes polarographisches

Verhalten: in *DMSO* entstehen definierte Reaktionsprodukte, deren Reduktionsverhalten an der Quecksilbertropfenelektrode geklärt wurde, während in *DMF* die Reaktionen langsamer zu uneinheitlichen Produkten ablaufen. Erst nach Alterung der Lösungen können in *DMF* reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden.

Abb. 4. WCl_6 in *DMF*

In *DMSO* liegen in Lösung die Oxychloride $NbOCl_3$, $TaOCl_3$, $MoOCl_3$ und WO_2Cl_2 vor⁴⁹, die jeweils zu Verbindungen des dreiwertigen Metalles reduziert werden. Die Elektrodenvorgänge können durch folgende Gleichungen beschrieben werden:



Bei $MoOCl_3$ kommt es zu einer zeitbedingten Aufspaltung der Reduktionswelle, die möglicherweise durch Stabilisierung einer $Mo(IV)$ -Form zu-

stande kommt. Es wäre auch eine Reduktion zweier Mo(V)-Komplexe, die in der Lösung nicht im mobilen Gleichgewicht vorliegen, möglich.

In *DMF* stellen sich konstante Verhältnisse erst nach längerer Zeit ein und es verbleibt für NbCl_5 und TaCl_5 schließlich je eine Welle bei etwa $-1,3$ V, offenbar bedingt durch die Reduktion von NbOCl_3 bzw. TaOCl_3 . Für beide Verbindungen findet man in *DMF* eine Stufenhöhe, die einem Dreielektronenübergang entspricht; der Wert kann allerdings — durch kinetische Anteile bedingt — zu hoch liegen. Nimmt man einen Vorgang $\text{M(V)} - \text{M(II)}$ an, so würde das mit den Ergebnissen von *Gut*²⁰, der NbCl_4 in *DMF* studierte, übereinstimmen; andererseits ist kaum zu erwarten, daß *DMF* Nb(II) bzw. Ta(II) derart stabilisieren könnte, daß im gesamten Potentialbereich keine Weiterreduktion erfolgen würde. Es dürfte sich also auch hier um die Vorgänge $\text{M(V)} - \text{M(III)}$ ($\text{M} = \text{Nb}$ bzw. Ta) handeln.

Molybdän(V) als Oxychlorid wird in *DMF* in zwei Stufen reduziert, analog den Verhältnissen in *DMSO*.

Wolfram(VI)chlorid befindet sich zum Großteil als WO_2Cl_2 in Lösung und wird in zwei Stufen zur dreiwertigen Form reduziert, was der in wäßriger Lösung gefundenen stufenweisen Reduktion $\text{W(VI)} - \text{W(V)} - \text{W(III)}$ entspricht.

Herrn Dr. *J. Mašek*, Polarographisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag, wird für wertvolle Hinweise und Ratschläge herzlich gedankt.