

PRÄPARATION UND CHEMISCHE REAKTIONEN DES $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$

R. GUT UND WERNER PERRON¹

Laboratorium für anorg. Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich, (Schweiz)

(Eingegangen am 14. Oktober 1971)

ZUSAMMENFASSUNG

Das Redoxpotential des Systems NbCl_5 – NbCl_4 wurde in Acetonitril als Lösungsmittel ermittelt. NbCl_5 ist ein recht starkes Oxidationsmittel und lässt sich in CH_3CN durch unedle Metalle wie z.B. Aluminium leicht zu Nb^{IV} reduzieren. Hierauf gründet sich eine einfache präparative Methode zur Darstellung von $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$. Da in dieser Verbindung Nb^{IV} durch CH_3CN nur schwach koordiniert wird, eignet sie sich als Ausgangsmaterial zur Darstellung weiterer Nb^{IV} -Verbindungen. Die Komplexe $\text{NbCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, $\text{NbCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{NbCl}_4 \cdot 1,2$ -Bis-diphenylphosphinoäthan, $\text{NbCl}_4 \cdot 2\text{DMF}$, $\text{NbCl}_2(\text{acetylacetonat})_2$, $\text{NbCl}_3\text{F} \cdot x\text{CH}_3\text{CN}$, $\text{Nb}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Nb}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_5]$ und $\text{K}[\text{Nb}_2(\text{OCH}_3)_9]$ sind aus $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ durch Ligandaustauschreaktionen hergestellt worden. Ausgehend von $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ und Acetylaceton bildet sich in CH_3CN nur der Komplex $\text{NbCl}_2(\text{aa})_2$.

SUMMARY

The redox potential of the system NbCl_5 – NbCl_4 has been determined in acetonitrile solution. NbCl_5 is quite a strong oxidizing agent and in CH_3CN is easily reduced by base metals (e.g. aluminium) to Nb^{IV} . This leads to a convenient procedure for the preparation of solid $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$. Since Nb^{IV} in this compound is only weakly coordinated by CH_3CN it can be used as an intermediate in the preparation of other Nb^{IV} compounds. The complexes $\text{NbCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, $\text{NbCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{NbCl}_4 \cdot 1,2$ bis-diphenylphosphinoethane $\text{NbCl}_4 \cdot 2\text{DMF}$, $\text{NbCl}_2(\text{acetylacetonate})_2$, $\text{NbCl}_3\text{F} \cdot x\text{CH}_3\text{CN}$, $\text{Nb}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Nb}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_5]$ and $\text{K}[\text{Nb}_2(\text{OCH}_3)_9]$ have been prepared from $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ by ligand exchange reactions. Starting from $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ and acetylacetone the complex $\text{Nb}(\text{aa})_2\text{Cl}_2$ is the only one formed in CH_3CN as a solvent.

EINFÜHRUNG

Zur Darstellung von Komplexen die sich formal von NbCl_4 ableiten kennt man bisher als präparative Möglichkeiten den direkten Umsatz von Ligand mit NbCl_4 , die elektrolytische Reduktion von NbCl_5 zu Nb^{IV} in alkoholischem Chlorwasserstoff und die simultane Reduktion von NbCl_5 mit überschüssigem Ligand.

Das für direkte Umsätze benötigte NbCl_4 ist nach Schäfer *et al.*² aus der lösungsmittelfreien Reduktion von NbCl_5 mit unedlen Metallen erhältlich und lässt sich unter einem genügend hohen Partialdruck an NbCl_5 sublimieren²⁻⁴. Diese in Details vielfach variierte Methode ergibt ein recht reines NbCl_4 , ist jedoch etwas langwierig und liefert nur relativ kleine Mengen pro Ansatz. Nach dem Schema $\text{NbCl}_4 + x\text{L} \rightarrow \text{NbCl}_4 \cdot x\text{L}$, wobei der Ligand L meist auch gerade als Lösungsmittel diene, sind die folgende Komplexe hergestellt worden: $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{L}$ mit $\text{L} = \text{Acetonitril}$ ^{4,5}; $\text{NbCl}_4 \cdot 2\text{L}$ mit $\text{L} = \text{Acetonitril}$ ^{4,5}, Pyridin, Acrylonitril⁶, Diarsin⁷, Tetrahydrofuran⁵, Tetrahydropyran⁵, 1,4-Dioxan⁵, $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ ⁸, $\text{S}(\text{CH}_2)_4$ ⁸, 1,2-dimethylthioäthan⁹; $\text{NbCl}_4 \cdot \text{L}$ mit $\text{L} = N,N,N',N'$ -Tetramethylethylendiamin¹⁸, $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ ^{8,11}, $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ⁸.

Unter gleichzeitiger Zugabe von Basen, wie Triäthylamin, lassen sich Komplexe mit anionischen Liganden herstellen, wobei die Base die bei der Komplexbildung entstehenden Protonen übernimmt. Derart sind unter Verwendung der Lösungsmittel CH_3CN oder Toluol Komplexe der Zusammensetzung NbL_4 mit HL gleich Benzotrifluoroacetone, Theonyltrifluoroacetone, Dibenzoylmethan, 8-Hydroxichinolin und Tropolon gewonnen worden¹². Aus Lösungen von NbCl_4 in CH_3CN sind auch Diarsinkomplexe $(\text{NbCl}_4 \cdot 2\text{L})^{13}$ hergestellt worden, ebenso das Nb^{IV} -tetrakis- N,N -diäthylthiocarbamat¹⁴ und in Dioxan als Lösungsmittel liess sich NbCl_4 mit Tlaa zu $\text{Nb}(\text{aa})_4$ umsetzen¹². (Haa = Acetylaceton.) Alle diese Präparationen gehen von NbCl_4 aus.

Aus Nb^{IV} in alkoholischem Chlorwasserstoff sind Verbindungen des Typs $(\text{BH})_2\text{Nb}(\text{OR})\text{Cl}_5$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $i\text{-C}_3\text{H}_7$ und $\text{B} = \text{Amine}$, Pyridin, Chinolin etc.), $[\text{NbCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{py}]_2$ ^{15,16} und neulich auch $[\text{Nb}_2\text{Cl}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_3(\text{bipyridyl})_2]$ ¹⁷ erhalten worden. Unter simultaner Reduktion von NbCl_5 durch überschüssigen Liganden bei erhöhter Temperatur sind Nb^{IV} Komplexe des Pyridins^{18,19}, Picolins¹⁹, Bipyridyls¹⁹, 1:10-Phenanthrolins¹⁹, Diarsins⁷ und die Tetrakis-dialkylamide²⁰ hergestellt worden. Die durch die Oxidation des Liganden entstehenden Nebenprodukte sind oft nur schwer von den erhaltenen Niobkomplexen abzutrennen.

Wir haben auf Grund unserer Bestimmung des Redoxpotentials NbCl_5 – NbCl_4 in CH_3CN nun gefunden, dass sich NbCl_5 , welches nach Kepert und Nyholm²¹ das in CH_3CN gut lösliche Addukt $\text{NbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Löslichkeit: 18,5 g $\text{NbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ pro 100 ml, 20°C) bildet, mit Hilfe unedler Metalle zur vierwertigen Stufe reduzieren lässt. Aus solchen Lösungen lässt sich die aus NbCl_4 und CH_3CN hergestellte und von Torp⁴ eingehend beschriebene Verbindung $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ durch fraktionierte Kristallisation bequem gewinnen. Diese in Acetonitril gut lösliche Substanz (Löslichkeit 9,62 g $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ pro 100 ml 20°C) erwies sich unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss als unbegrenzt haltbar. Das Acetonitril ist hier ein offensichtlich nur schwacher Ligand eine CH_3CN -Molekel wird bereits am Vakuum abgegeben, welcher sich in Ligandaustauschreaktionen oft durch andere Liganden ersetzen lässt, nach welcher Methode schon die Diketonat¹² und die Diarsin¹³-Komplexe erhalten worden sind. $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ erweist sich damit als sehr gut geeignetes Ausgangsmaterial für die Darstellung von Komplexen des Nb^{IV} .

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Redoxpotentiale NbCl_5 – NbCl_4 und CuCl_2 – CuCl in Acetonitril

Potentialsangaben für die elektrochemische Reduktion von Nb^{V} zu niederen

Valenzstufen entstammen zur Hauptsache polarographischen Studien, wobei weder die Koordinationsverhältnisse noch die jeweils erreichten Valenzzustände der beteiligten Niobspezies mit Sicherheit bekannt sind²². Auch die von Gut²³ für NbCl_5 in CH_3CN polarographisch ermittelte zweistufige Reduktion $\text{Nb}^{\text{V}} \rightarrow \text{Nb}^{\text{IV}}$ und $\text{Nb}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Nb}^{\text{II}}$ dürfte einer genauen Kontrolle nicht standhalten, da das damals verwendete Lösungsmittel kaum in genügender Weise wasserfrei war.

In Acetonitril sind aber nun die Addukte $\text{NbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ^{21,24,25} und $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ ⁴ mononuklear löslich, sodass sich die klassische Methode der Redoxpotentialbestimmung in Lösungen, welche Nb in beiden Oxidationsstufen enthalten, anwenden lässt. Zur Erzielung einer genügenden elektrischen Leitfähigkeit wurden solche Lösungen mit LiCl, welches in CH_3CN eine Löslichkeit von 0,0321 Mol/l (20°C) aufweist, gesättigt. In welchem Ausmass durch das eingebrachte Chlorid Chlorokomplexbildung auftritt, ist nicht bekannt.

Ermittelt wurden die Potentiale der Anordnung:

$$\text{Au}/[\text{Nb}^{\text{IV}}] = c_1, [\text{Nb}^{\text{V}}] = c_2, \text{LiCl}(\text{ges})//[\text{AgNO}_3] = 0,1/\text{Ag}$$

wobei das Phasengrenzpotential unbekannt ist. Die Resultate sind in Abb. 1 aufgetragen.

Der Potentialverlauf gehorcht der Nernst'schen Beziehung für einen Einelektronenübergang recht gut. Das formale Redoxpotential bezogen auf den extrapolierten Standard $E^\circ_{([\text{AgNO}_3] \text{ in } \text{CH}_3\text{CN} = 1/\text{Ag})} \equiv 0$ beträgt $E^\circ_{\text{NbCl}_5/\text{NbCl}_4} = +0,105 \text{ V}$ (LiCl, ges., 20°C). In CH_3CN ist Niobpentachlorid somit ein erstaunlich kräftiges Oxidationsmittel, welches schon durch Silber zu Nb^{IV} reduziert werden sollte.

Im gleichen Medium wurde in analoger Weise auch das formale Standardreduktionspotential $\text{CuCl}_2\text{--CuCl}$ ermittelt, wobei Cu^{II} und Cu^{I} in Form der festen

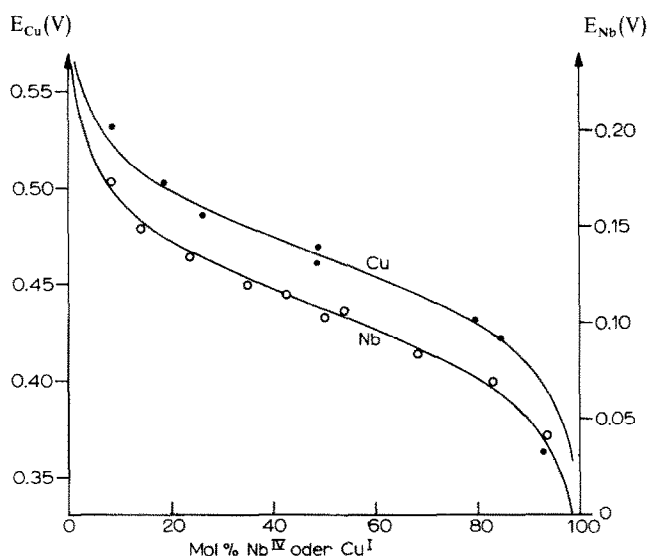


Abb. 1. Redoxpotentiale $\text{NbCl}_5\text{--NbCl}_4$ und $\text{CuCl}_2\text{--CuCl}$. Acetonitril, gesättigt mit LiCl, 20°C, bezogen auf $E^\circ_{([\text{AgNO}_3] \text{ in } \text{CH}_3\text{CN} = 1/\text{Ag})} \equiv 0 \text{ V}$.

Ausgezogene Linien: Theoretischer Potentialverlauf für Einelektronenübergänge.

Addukte, $\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ und $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ eingebracht wurden^{26,27}. Nach dem erhaltenen Wert für $E^\circ_{\text{CuCl}_2/\text{CuCl}} = +0,466 \text{ V}$ (LiCl , ges., 20°C) ist CuCl_2 in CH_3CN ein sehr starkes Oxidationsmittel, was sich mit den Angaben von Schneider und Zelewsky²⁸ deckt, wonach CuBr_2 in CH_3CN spontan Cu^I und Brom bildet. In Versuchen zur Bestimmung von Potentialen im System $\text{SnCl}_4\text{--SnCl}_2$ ergaben sich auch nach langen Einstellzeiten keine stabilen Werte.

Darstellung von $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ durch Reduktion von NbCl_5 in CH_3CN mit Hilfe unedler Metalle

Versuche zur Reduktion von NbCl_5 sind nur in CH_3CN als Lösungsmittel unternommen worden. Lösungsmittel wie CCl_4 , CHCl_3 , C_6H_6 , CH_2Cl_2 , Toluol und Äthyläther sind nicht in Betracht gezogen worden, da NbCl_4 in diesen Solventien schwerlöslich ist, während NbCl_5 mit Dimethylsulfoxid und *N,N*-Dimethylformamid solvolytische Reaktionen eingeht. Unter dem Einfluss von NbCl_5 zeigt CH_3CN weder Oxidations- noch Kondensations-Reaktionen, jedoch treten unter der Einwirkung stark reduzierender Metalle wie Magnesium und Natriumamalgam, besonders bei erhöhter Temperatur, Kondensationsreaktionen des Lösungsmittels auf. Die nicht näher untersuchten Kondensationsprodukte fallen in Form schwerlöslicher farbloser Nadeln an, enthalten aber keine Metallionen.

Von den verschiedenen in Reduktionsversuchen angewandten Metallen sind Blei und Niob zu wenig reaktiv, ebenso Cadmium, welches sich oberflächlich mit schwerlöslichem $\text{CdCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ²⁹ überzieht. Natriumamalgam und Magnesium reagieren schon bei tiefen Temperaturen sehr heftig unter Bildung von Niob in niederen Valenzzuständen unter gleichzeitiger Bildung der oben erwähnten Kondensationsprodukte des CH_3CN .

Zur kontrollierbaren Reduktion geeignet sind die Metalle Zinn, Zink und Aluminium. In der Reaktion mit Sn entsteht das solvatfreie SnCl_2 , mit ähnlicher Löslichkeit wie $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$, welches sich mit $\text{CHCl}_3\text{--CCl}_4$ (2:1) selektiv aus dem Eindampfrückstand herauslösen lässt. Das Abfiltrieren solcher Lösungen erwies sich jedoch infolge Verstopfung der Filterfritten als ungangbar.

Bei der Reduktion mit Zn fällt dieses im Eindampfrückstand als $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ³⁰ an, welches ebenfalls ähnliche Löslichkeit wie $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ aufweist, und sich weder durch fraktionierte Kristallisation noch durch selektive Extraktion mit CHCl_3 , CH_2Cl_2 oder CCl_4 oder deren Gemische abtrennen lässt.

Mit Aluminium verlaufen die Reduktionen bei $0\text{--}30^\circ\text{C}$ rasch und gut kontrollierbar, während bei $40\text{--}80^\circ\text{C}$ in sehr heftigem Reaktionsverlauf auch Kondensationsprodukte des CH_3CN gebildet werden. Aus dem Eindampfrückstand, dem Gemisch von $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ und $\text{AlCl}_3 \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ ($n = 1; 1,5; 2$)³¹ lassen sich durch zweimaliges Umkristallisieren aus CH_3CN die leichter löslichen AlCl_3 -Addukte praktisch quantitativ abtrennen und aus dem Rückstand rubinrotes $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ in bis zu 5 mm grossen Kristallen gewinnen, welches dann am Vakuum bis zur oberflächlich eintretenden Verfärbung nach orangerot getrocknet wird. Nach dieser Methode sind in Ansätzen von 50–100 g NbCl_5 insgesamt über 1000 g $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ hergestellt worden. Eingeschleppte Spuren von Hydrolyseprodukten des NbCl_5 , z.B. in Form von NbOCl_3 sind nie störend in Erscheinung getreten. Vermutlich wird NbOCl_3 , welches mit CH_3CN ein kristallines Solvat der Zusammensetzung $\text{NbOCl}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ bildet nicht reduziert, und dann mit den Aluminiumchlorid-Solvaten abgetrennt.

Analoge Versuche zur Reduktion von TaCl_5 mit Hilfe der erwähnten Metalle ergaben, dass die Oxidationsstufe Ta^{IV} viel schwerer zu erreichen ist und Tantal eher zur Bildung von Ta^{III} neigt. Aus Reduktionsversuchen mit Zn konnte neben grossen Mengen an Kondensationsprodukten des Acetonitrils ein Produkt der Zusammensetzung $\text{TaCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ isoliert werden.

Ligandersatzreaktionen des $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$

In Ligandaustauschreaktionen wurden Lösungen des $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ in CH_3CN oder CH_3OH mit stöchiometrischen oder überschüssigen Mengen der entsprechenden Liganden versetzt und falls die Produkte nicht direkt in schwerlöslicher Form anfielen, die kristallinen Eindampfrückstände der Lösung bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Umsätze in Acetonitril

Thiophen

Mit Thiophen tritt kein Ligandersatz auf. Offensichtlich wird CH_3CN stärker koordiniert als Thiophen was vermutlich für alle S-Liganden gilt. Aus den Lösungen kristallisiert beim Eindampfen unverändertes $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ aus.

Benzonitril

Beim Austausch mit Benzonitril vermag das schwerer flüchtige $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ das CH_3CN beim Eindampfen zu verdrängen. Als Eindampfrückstand erhält man $\text{NbCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$.

Triphenylphosphin

Mit Triphenylphosphin entsteht, auch bei überschüssig vorgelegtem Ligand, lediglich ein Komplex mit einem Phosphor pro Niob, das orange gefärbte $\text{NbCl}_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, dessen Koordinationsverhältnisse unbekannt sind.

1,2-Bis-diphenylphosphinoäthan

Mit diesem bidentaten P-Liganden entsteht das CH_3CN -freie, ebenfalls orange gefärbte $\text{NbCl}_4 \cdot \text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2$.

N,N-Dimethylformamid: (Lösungsmittelfrei)

In Dimethylformamid eingebracht, löst sich $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ erst mit brauner Farbe. Nach kurzer Zeit fallen rosarote Kristalle der Zusammensetzung $\text{NbCl}_4 \cdot 2\text{HOCN}(\text{CH}_3)_2$ aus.

Aethylendiamin

Nach Brown und Newton¹⁰ reagiert Aethylendiamin mit NbCl_4 unter solvolytischen Reaktionen und Bildung von Verbindungen undefinierter Zusammensetzung. In CH_3CN als Lösungsmittel entstehen bei $\text{Nb} : \text{en} = 1 : 2$ graubraune Kristalle, deren Zusammensetzung von Ansatz zu Ansatz variiert, die jedoch stets ein Verhältnis von $\text{Nb} : \text{Cl} = 1 : 4$ aufweisen und frei sind von CH_3CN , erkennbar am Fehlen der $\text{C} \equiv \text{N}$ Absorption bei ca. 2300 cm^{-1} .

Halogenid

NbCl_4 setzt sich in $\text{CHCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 9$ mit Tetraäthylammonchlorid nach längerem Kochen zum Hexachlorokomplexsalz $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_2[\text{NbCl}_6]$ um⁵. Dieses Komplexsalz fällt auch auf Zugabe von CH_3CN zu Gemischen von $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$ in der Kälte sofort aus. Wird jedoch die Halidionenkonzentration durch die Schwerlöslichkeit der Alkalihalide in CH_3CN begrenzt, so bilden sich nicht mehr die Hexahalidkomplexe, sondern es treten ohne Aenderung der Zahl koordinier-

ter Halide Halogenidionenaustausche auf. Derart bildet sich aus $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ bei heterogenem Umsatz in CH_3CN unter Vorlage von vier NaF pro Nb die Substanz $\text{NbCl}_3\text{F} \cdot x\text{CH}_3\text{CN}$ (Trocknung zur Gewichtskonstanz $x=2,56$). Mit KBr wird unter Austausch allen Chlorides die Substanz $\text{NbBr}_4 \cdot 2,65\text{CH}_3\text{CN}$ erhalten. Mit KJ ist kein Austausch beobachtet worden.

Dimethylsulfoxid

Auf Zugabe von $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ zu einer Lösung von $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ in CH_3CN tritt unter Oxidation zu Nb^{V} Zersetzung des DMSO ein und es fällt die bereits von Fairbrother *et al.*³² aus NbCl_5 und DMSO erhaltene Verbindung $\text{NbOCl}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ aus, welche auch durch Umsatz von DMSO mit $\text{NbOCl}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ in CH_3CN erhalten wurde.

Acetylaceton

Der Umsatz von $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ in CH_3CN mit Acetylaceton (Haa) ohne gleichzeitige Zugabe einer Base, führt unabhängig von den vorgelegten stöchiometrischen Verhältnissen stets zum relativ schwerlöslichen $\text{Nb}(\text{aa})_2\text{Cl}_2$ (Löslichkeit 0,286 g/100 ml, 20°C). Analog zusammengesetzte Acetylacetonatkomplexe der vierwertigen Elementen Si, Ti, Zr, Hf, Ge und Sn sind aus der Literatur bekannt. Das Spektrum des $\text{Nb}(\text{aa})_2\text{Cl}_2$ in CH_3CN (Abb. 2) zeigt ein Absorptionsmaximum mit $\epsilon=2400$ bei 568 $\text{m}\mu$, wo $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ keine Absorption aufweist. Das Lambert-Beer'sche Gesetz ist im untersuchten Bereich von 0,01–0,001 Mol/l erfüllt.

Mit Hilfe der Job'schen Methode der kontinuierlichen Veränderung konnte gezeigt werden, dass bei der Bildung dieses Komplexes direkt und maximal zwei Acetylacetonate in einem Schritt an das Niob angelagert werden (Abb. 3).

Aus Röntgenpräzessionsaufnahmen* der Null-Schichten an Einkristallen von $\text{Nb}(\text{aa})_2\text{Cl}_2$ ergab sich eine triklinische Zelle mit $a=7,40 \text{ \AA}$; $b=9,53 \text{ \AA}$; $c=8,15 \text{ \AA}$; $\alpha=134^\circ 45'$; $\beta=63^\circ$; $\gamma=121^\circ$. Die aus den Zelldimensionen ermittelte Röntgendichte beträgt für $z=11,737 \text{ g/cm}^3$ in guter Übereinstimmung mit der pyknometrischen Dichte von $1,70 \text{ g/cm}^3$. Aus Intensitätsverteilungen, speziell in der $hk0$ Projektion, ist

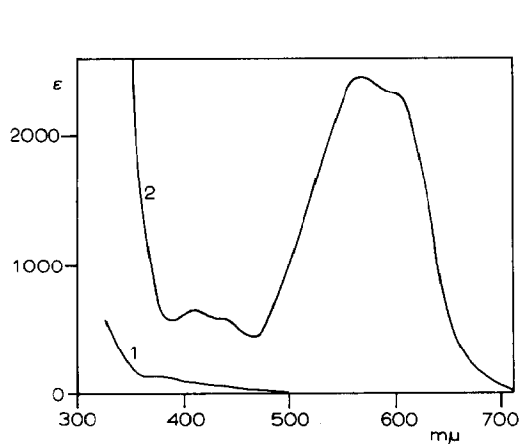


Abb. 2. Absorptionsspektren des $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (1) und des $\text{Nb}(\text{aa})_2\text{Cl}_2$ (2) in Acetonitril, 20°C.

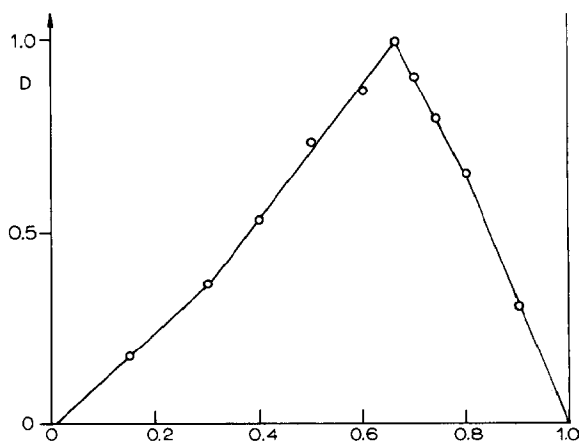


Abb. 3. Job-Kurve: $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ -Haa in Acetonitril: 568 $\text{m}\mu$, $[\text{Nb}^{\text{IV}}] + [\text{aa}] = 1,2 \times 10^{-2}$.

* Ausgeführt von Hr. Dr. P. Strickler, ETH Zürich.

die Vermutung gerechtfertigt, dass die Raumgruppe P_1 vorliegt, was bei nur einer Formeleinheit pro Einheitszelle gleichbedeutend ist mit der *trans*-Anordnung der Chloratome.

Um die allfällige Existenz eines Komplexes mit $\text{Nb}:\text{aa} = 1:3$ abzuklären, wurde versucht $\text{Nb}(\text{aa})_2\text{Cl}_2$ in CH_3CN mit Tlaa gemäss $\text{Nb}(\text{aa})_2\text{Cl}_2 + \text{Tlaa} \rightarrow \text{Nb}(\text{aa})_3\text{Cl} + \text{TiCl}$ umzusetzen. Hierbei fällt tatsächlich TiCl aus, doch zeigten Debeyogramme des kristallinen Eindampfrückstandes noch alle Reflexe des $\text{Nb}(\text{aa})_2\text{Cl}_2$, was belegt, dass es sich bei diesem Material nicht um $\text{Nb}(\text{aa})_3\text{Cl}$, sondern um ein Gemisch von $\text{Nb}(\text{aa})_2\text{Cl}_2$ und $\text{Nb}(\text{aa})_4$ ¹² handeln muss.

Umsätze in CH_3OH

Aus potentiometrischen Titrationen von NbCl_4 in chloridhaltiger methanolischer Lösung mit Methylat ist die Existenz von Teilchen mit zwei, drei und 4,5 koordinierten OCH_3^- pro Nb bekannt³³. Brubaker¹⁶ gelang die Darstellung von Komplexen des Typs $(\text{BH})_2[\text{NbCl}_5\text{OR}]$ durch Zufügen von Stickstoffbasen zu elektrolytisch hergestelltem Nb^{IV} in alkoholischer Salzsäure. Die analoge Verbindung $((\text{CH}_3)_4\text{N})_2[\text{NbCl}_5\text{OCH}_3]$ fällt auf Zugabe von $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ zu methanolischen Lösungen von $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ in Form rosaroter Kristalle aus. Im Gegensatz zur Bildung der Hexachloroniob(IV)-Komplexe in CH_3CN tritt hier also Methanolyse zum Penta-chloromethoxokomplex ein.

Der Methoxyierungsgrad lässt sich durch Eindampfen von methanolischen Lösungen des $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ am Wasserstrahlvakuum bis auf ungefähr 2OCH_3^- pro Niob erhöhen, erkennbar am Auftreten einer tiefvioletten Färbung. Aus solchen hochviskosen Eindampfrückständen fällt auf Zugabe von Methanol die tiefblau gefärbte Verbindung $\text{NbCl}_2(\text{OCH}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ aus. Ausgehend von $\text{NbCl}_2(\text{OCH}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ und KOCH_3 in methanolischer Lösung wurde erfolglos versucht Komplexe mit 3OCH_3^- pro Niob herzustellen, wie sie in $[\text{NbCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{py}]_2$ von Brubaker und Wentworth¹⁵ erhalten worden sind. Hingegen lässt sich mit methanolischem KOCH_3 alles Chlorid abfällen und aus den tiefblauen Lösungen das Komplexsalz $\text{K}[\text{Nb}_2-$

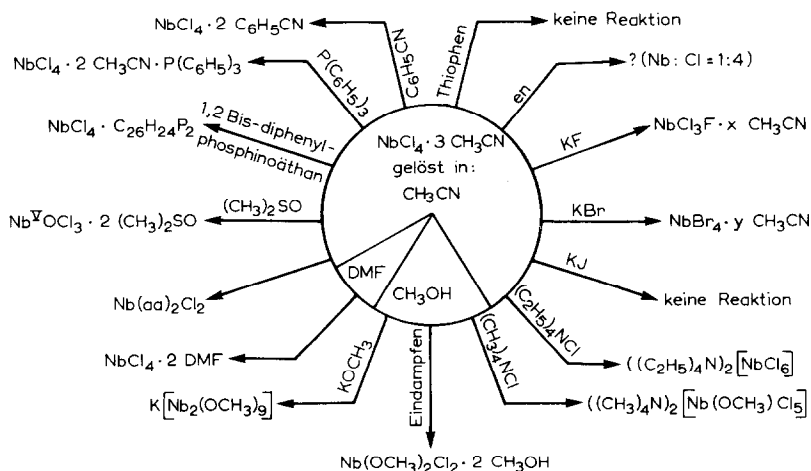


Abb. 4. Reaktionen des $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$.

$(\text{OCH}_3)_9]$ gewinnen. Versuche zur Darstellung des entsprechenden Tetramethylammoniumsalzes wie auch zur Darstellung von $\text{K}[\text{Nb}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_6]$ blieben erfolglos.

In Abb. 4 sind die beobachteten Reaktionen und die erhaltenen Produkte graphisch dargestellt.

EXPERIMENTELLES

Ausgangsmaterialien

Lösungsmittel und destillierbare Substanzen wurden zur Reinigung und Absolutierung über Molsieb A3, allenfalls auch über P_2O_5 vorgetrocknet und bei Normaldruck unter Argon destilliert. Methanol wurde mit Magnesiummetall absolutiert. Aethylendiamin wurde erst mit festem KOH getrocknet, dann über Na destilliert. NbCl_5 und TaCl_5 * wurden durch Sublimation am Hochvakuum gereinigt. Nioboxichlorid wurde aus der Reaktion von NbCl_5 mit kristallisierter Oxalsäure erhalten³⁴. CuCl_2 und CuCl wurde aus Kupfer(II)acetat mit Acetylchlorid in Essigsäure-Acetanhydrid hergestellt³⁵ und durch Umkristallisieren aus CH_3CN die Addukte $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ und $\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ gewonnen. Rohes Tetramethylammonchlorid wurde zweimal aus Aceton-Methanol, Tetraäthylammonchlorid aus Acetonitril-Aceton umkristallisiert und bei 50°C und 10^{-3} mmHg getrocknet. Thalliumacetylacetonat wurde nach Kurowski³⁶, 1,2-Bis-diphenylphosphinoäthan nach Chatt und Hart³⁷ dargestellt. Triphenylphosphin wurde aus Äthanol umkristallisiert.

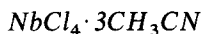
Analytisches

Niob wurde gravimetrisch als Nb_2O_5 bestimmt. Zur Bestimmung des Stickstoffs in Acetonitril-, Benzonitril- oder Dimethylformamid-haltigen Substanzen wurden Analysenproben während sechs Stunden in konzentrierter Schwefelsäure unter Rückfluss gekocht und dann der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Zur Phosphor-Bestimmung wurden Analysenproben in einem Nickeltiegel mit festem NaOH aufgeschlossen. Das Phosphat wurde zur Verhinderung der Bildung von Niob-Phosphato-Komplexen mit gesättigter NaCl-Lösung extrahiert. Vom ausgefallenen Niobhydroxid wird abfiltriert und das Phosphat als Magnesiumammonphosphat abgetrennt und dieses zur Reinigung einmal umgefällt.

Arbeitstechnik

Sämtliche Operationen und Reaktionen sind in geschlossenen Apparaturen unter rigorosem Ausschluss von Luftfeuchtigkeit und Luftsauerstoff unter Argon als Schutzgas oder im Vakuum ausgeführt worden. Umfülloperationen von Festsubstanzen erfolgten in einer mit Argon gefüllten und mit einer Analysenwaage ausgerüsteten Drybox. Umfülloperationen von Flüssigkeiten wurden meist mit Hilfe einer speziellen Ampullentechnik³⁴ vorgenommen. Um Verunreinigungen durch Fett zu vermeiden, wurden die üblichen Glashahnen durch eigens entwickelte fettfreie Ventilverschlüsse¹ ersetzt.

Präparate



NbCl_5 , 60 g (0,22 M), und Aluminiumspäne, 2,0 g (0,074 M), wurden in einen

* Der Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für die Überlassung von NbCl_5 und TaCl_5 .

mit einer Filterfritte versehenen 500 ml Rundkolben gegeben, evakuiert und unter stetiger Kühlung auf 0°C aus einem Vorratsgefäß 250 ml CH_3CN eingesogen. Nach Beendigung der Reaktion (1 Stunde) wird auf ca. 100 ml eingengt und das ausgeschiedene Gemisch von $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ und $\text{AlCl}_3 \cdot x\text{CH}_3\text{CN}$ abfiltriert. Zur völligen Entfernung der leichterlöslichen AlCl_3 -Solvate wird anschliessend zweimal aus ca. 200 ml CH_3CN umkristallisiert, wobei grosse rubinrote Kristalle in ca. 23 % Ausbeute anfallen, welche, um ein genau stöchiometrisches Produkt zu erhalten, am Vacuum bis zur oberflächlich eintretenden Verfärbung nach orangerot getrocknet werden. Analyse: $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$: ber.: Nb 25,9; Cl 39,7; N 11,7%; gef.: Nb 25,6; Cl 39,8; N 11,5%.

$\text{TaCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$

TaCl_5 wurde in CH_3CN unter anfänglicher Kühlung auf -78°C mit Zink reduziert, wobei Kondensationsprodukte des CH_3CN in grosser Menge anfallen. Aus dem dunkel-rotbraunen Filtrat kristallisiert beim Einengen das grüne $\text{TaCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$. Analyse: ber.: Ta 44,1; Cl 25,9%; gef.: Ta 44,3; Cl 26,0%.

$\text{NbCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$

$\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$, 2,42 g (6,8 mM), in 20 ml CH_3CN wurden mit einer Lösung von 20 ml Benzonitril in 50 ml CH_3CN versetzt. Beim Eindampfen fällt $\text{NbCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ in Form tief-rotbrauner Kristalle aus. Analyse: $\text{NbCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$: ber.: Nb 21,1; Cl 32,2; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ 46,7%; gef.: Nb 21,0; Cl 31,6; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ 47,4%.

$\text{NbCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$

Aus einer Lösung von 4,19 g (11,7 mM) $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ und 6,15 g (23,4 mM) Triphenylphosphin in 70 ml CH_3CN fallen nach kurzer Zeit feine orangefarbige Kristalle des Phosphinkomplexes aus. Analyse: $\text{NbCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$: ber.: Nb 16,0; Cl 24,4; CH_3CN 14,2; P 5,3%; gef.: Nb 15,8; Cl 23,4; CH_3CN 14,3; P 5,1%.

$\text{NbCl}_4 \cdot \text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2$

$\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$, 5,01 g (14,0 mM), und 1,2-Bisdiphenylphosphinoäthan, 5,58 g (14,0 mM), wurden bei 0°C in 100 ml CH_3CN gelöst. Nach kurzer Zeit bilden sich orange Kristalle von $\text{NbCl}_4 \cdot \text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2$. Analyse: ber.: Nb 14,7; Cl 22,4%; gef.: Nb 14,8; Cl 21,5%.

$\text{NbCl}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$

$\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$, 5 g, wurden in 60 ml Dimethylformamid gelöst und die Lösung dann für drei Stunden auf 70°C erwärmt, wobei rosarote, in Acetonitril schwerlösliche Kristalle von $\text{NbCl}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ausfallen. Analyse: Ber.: Nb 24,4; Cl 37,2; $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ 38,3%; gef.: Nb 24,4; Cl 36,7; $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ 38,5%.

$(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_2[\text{NbCl}_6]$

$\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$, 2,65 g (7,43 mM), und Tetraäthylammonchlorid, 2,48 g (15,0 mM), wurden in 120 ml CH_3CN gelöst, wobei sofort gelbes $(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_2[\text{NbCl}_6]$ (Löslichkeit: 0,5 g/100 ml CH_3CN , 20°C) ausfiel. Analyse: $(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_2[\text{NbCl}_6]$: ber.: Nb 16,4; Cl 37,6%; gef.: Nb 16,4; Cl 37,6%.

$\text{NbCl}_3\text{F} \cdot 2,56\text{CH}_3\text{CN}$

$\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$, 4,58 g (12,8 mM), und NaF, 2,15 g (51,2 mM), wurden in 130 ml CH_3CN bei 20°C während 80 Stunden gerührt. Die Lösung verfärbt sich dabei von rotbraun auf gelborange und es fällt sehr fein kristallines NaCl aus. Die beim Eindampfen des Filtrats ausfallenden bräunlichen Kristalle wurden bei 20°C am Vacuum zur Gewichtskonstanz getrocknet, welches Verfahren Ursache für den bruchteiligen CH_3CN -Gehalt der Substanz ist. Analyse: $\text{NbCl}_3\text{F} \cdot 2,56\text{CH}_3\text{CN}$: ber.: Nb 28,8; Cl 33,0; F 5,9; CH_3CN 32,8%; gef.: Nb 29,0; Cl 32,6; F 5,6; CH_3CN 32,8%.

NbBr₄·2,65CH₃CN

NbCl₄·3CH₃CN, 4,13 g (11,5 mM), und KBr, 5,49 g (46,2 mM), wurden in 130 ml CH₃CN während 75 Stunden gerührt. Beim Eindampfen des Filtrates fielen dunkelbraune feine Kristalle an, die am Vacuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden. Analyse: NbBr₄·2,65CH₃CN: ber.: Nb 17,8; Br 61,3; CH₃CN 20,9%; gef.: Nb 17,6; Br 61,3; CH₃CN 20,9%.

NbOCl₃·2(CH₃)₂SO

NbCl₄·3CH₃CN, 3,18 g (8,90 mM), in 50 ml CH₃CN wurden mit Dimethylsulfoxid, 1,26 ml (17,8 mM), in 30 ml CH₃CN versetzt. Die Lösung entfärbte sich schnell, beim Eindampfen fällt das kristalline NbCl₃·2(CH₃)₂SO aus. Analyse: ber.: Nb 25,0; Cl 28,7%; gef.: Nb 24,9; Cl 28,9%. Dieselbe Substanz wurde auch durch Umsatz von 4,94 g (16,1 mM) NbOCl₃·2CH₃CN mit 3,77 g (48,3 mM) Dimethylsulfoxid, in Acetonitril als Lösungsmittel gewonnen.

Nb(aa)₂Cl₂

NbCl₄·3CH₃CN, 5,75 g (15,6 mM), in 40 ml CH₃CN wurden mit 3,20 ml (31,2 mM) Acetylaceton in 20 ml CH₃CN versetzt. Die Lösung färbt sich sofort tiefviolett. Nach kurzer Zeit fallen violett-schwarze Kristalle aus, die aus CH₃CN umkristallisiert wurden. Analyse: Nb(C₅H₇O₂)₂Cl₂ ber.: Nb 25,7; Cl 19,6%; gef.: Nb 25,4; Cl 19,8%. Einkristalle von ca. 1 mm Grösse wurden durch langsames Auskühlen einer bei 80°C gesättigten CH₃CN-Lösung hergestellt.

(N(CH₃)₄)₂[NbCl₅OCH₃]

NbCl₄·3CH₃CN, 7,34 g (1,99 mM), wurden mit 50 ml einer methanolischen Lösung von N(CH₃)₄Cl (1 M) versetzt. Sofort fällt in Methanol gut lösliches, thioindigofarbiges (N(CH₃)₄)₂[NbCl₅OCH₃] aus. Analyse: ber.: Nb 20,7; Cl 39,5%; gef.: Nb 20,3; Cl 38,5%.

Nb(OCH₃)₂Cl₂·2CH₃OH

NbCl₄·3CH₃CN, 7,31 g, wurden bei 20°C in ca. 50 ml CH₃OH gelöst und die Lösung am Wasserstrahlvakuum sofort bis zur Bildung eines hochviskosen tiefviolett gefärbten Rückstandes eingedampft. Nach erneuter Zugabe von 40 ml Methanol fallen, ev. erst nach Abkühlen und Wiederwärmen, dunkelblaue Kristalle aus, die am Vakuum (0,2 mmHg) getrocknet wurden. Analyse: Nb(OCH₃)₂Cl₂·2CH₃OH: ber.: Nb 32,1; Cl 20,6%; gef.: Nb 32,2; Cl 20,5%.

K[Nb₂(OCH₃)₉]

Kalium, 3,61 g (92,3 mM), wurden in 20 ml CH₃OH gelöst, die Lösung mit 50 ml CH₃CN verdünnt und bei -78°C 7,34 g (20,5 mM) NbCl₄·3CH₃CN eingegeben. Beim Aufwärmen fällt unter Bildung einer tiefblauen Lösung feinstes KCl aus. Das aus dem Filtrat beim Eindampfen erhaltene Kristalline graublaue Rohprodukt wurde erst aus Benzol-Acetonitril 10:1, anschliessend aus Benzol-Methanol 6:1 umkristallisiert. Hellblaue Kristalle. In Lösung unbeständig. Analyse: K[Nb₂(OCH₃)₉]: ber.: Nb 36,8%; gef.: Nb 36,8%.

*Instrumentelle Messungen**Röntgenaufnahmen*

Einkristallaufnahmen von Nb(aa)₂Cl₂ wurden auf einer Burger Präzessionskamera ausgeführt.

Optische Messungen

Absorptionsspektren im sichtbaren Bereiche sind auf einem Cary 14 Spektro-

photometer aufgenommen worden. An die 1 mm Zelle wurde zur Verkleinerung von Hydrolyseeinflüssen und Einwaagefehlern ein 100 ml-Vorratsgefäß angeschmolzen. Gemische für das Job-Diagramm wurden wahlweise aus $\text{NbCl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$, Haa und $\text{Nb}(\text{aa})_2\text{Cl}_2$ zusammengefügt.

Potentialmessungen

Potentialmessungen wurden in einer thermostatisierten Zelle von 100 ml Volumen ausgeführt. Als Indikatorelektrode diente ein blanker Golddraht, als Referenzelektrode ein blanker Silberdraht, der in eine 0,1 N AgNO_3 -Lösung in CH_3CN eintauchte. Diese Lösung stand über eine feinporige Filterfritte mit der Messlösung in Verbindung. $[\text{Nb}]_i$ und $[\text{Cu}]_i$ bewegten sich je nach Vorlage des Redoxverhältnisses zwischen ca. 20–50 mM/l.

LITERATUR

- 1 W. PERRON, Diss., E.T.H. Zürich, 1969.
- 2 H. SCHÄFER, C. GÖSER UND L. BAYER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 265 (1951) 258.
- 3 R. E. MCCARLEY UND B. A. TORP, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 540.
- 4 B. A. TORP, Diss., Iowa State Univ., Ames, 1964.
- 5 G. W. A. FOWLES, D. J. TIDMARSH UND R. A. WALTON, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 631.
- 6 G. W. A. FOWLES UND K. F. GADD, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 2233.
- 7 R. J. H. CLARK, D. L. KEPERT, J. LEWIS UND R. S. NYHOLM, *J. Chem. Soc.*, (1965) 2865.
- 8 J. B. HAMILTON UND R. E. MCCARLEY, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1333.
- 9 J. B. HAMILTON UND R. E. MCCARLEY, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1339.
- 10 T. M. BROWN UND G. S. NEWTON, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1117.
- 11 G. W. A. FOWLES, D. J. TIDMARSH UND R. A. WALTON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 2373.
- 12 R. L. DEUTSCHER UND D. L. KEPERT, *Chem. Commun.*, (1969) 121.
- 13 R. L. DEUTSCHER UND D. L. KEPERT, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2305.
- 14 J. N. SMITH UND T. M. BROWN, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 6 (1970) 441.
- 15 C. H. BRUBAKER JR., *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 971.
- 16 R. A. D. WENTWORTH UND C. H. BRUBAKER JR., *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 551.
- 17 C. DJORDJEVIĆ UND V. KATOVIČ, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 3382.
- 18 R. E. MCCARLEY, B. G. HUGHES, J. C. BOATMAN UND B. A. TORP, *Advan. Chem. Ser.*, 37 (1963) 243.
- 19 M. ALLBUTT, K. FEENAN UND G. W. A. FOWLES, *J. Less-Common Metals*, 6 (1964) 299.
- 20 D. C. BRADLEY UND I. M. THOMAS, *Canad. J. Chem.*, 40 (1962) 449.
- 21 D. L. KEPERT UND R. S. NYHOLM, *J. Chem. Soc.*, (1965) 2871.
- 22 L. R. SHERMAN UND V. S. ARCHER, *Anal. Chem.*, 42 (1970) 1356.
- 23 R. GUT, *Helv. Chim. Acta*, 43 (1960) 830.
- 24 K. FEENAN UND G. W. A. FOWLES, *J. Chem. Soc.*, (1964) 2842.
- 25 A. MERBACH, J. C. BÜNZLI UND F. GNÄGI, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 5 (1969) 285.
- 26 A. NAUMANN, *Chem. Ber.*, 47 (1914) 247.
- 27 H. H. MORGAN, *J. Chem. Soc.*, (1923) 2901.
- 28 W. SCHNEIDER UND A. V. ZELEWSKY, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 1848.
- 29 J. REEDIJK UND W. L. GROENEVELD, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 87 (1968) 552.
- 30 I. V. ISAKOV UND Z. V. ZVONKOVA, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 145 (1962) 801.
- 31 C. D. SCHMULBACH, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 745.
- 32 D. B. COPLEY, F. FAIRBROTHER, K. H. GRUNDY UND A. THOMPSON, *J. Less-Common Metals*, 6 (1964) 407.
- 33 R. GUT, E. SCHMID UND J. SERRALLACH, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1970) 593.
- 34 R. GUT, *Helv. Chim. Acta*, 47 (1964) 2262.
- 35 G. BRAUER, *Handbuch der präp. anorg. Chemie*, Bd. II, (1962), 887–889.
- 36 E. KUROWSKI, *Chem. Ber.*, 43 (1910) 1078.
- 37 J. CHATT UND F. A. HART, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1378.