

NOTIZEN

Über einen Elementkomplex des Yttriums YDipy₃·3 THF

Von S. HERZOG und K. GUSTAV

Institut für Anorganische Chemie der
Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald

(Z. Naturforschg. 17 b, 62 [1962]; eingegangen am 23. Oktober 1961)

Nachdem in unserem Arbeitskreis Elementkomplexe des Typs [MeDipy₃] u. a. von Titan¹, Zirkon² und Scandium³ isoliert worden waren, lag es nahe, das Yttrium in dieser Richtung zu untersuchen.

Wir lösten wasserfreies Yttriumchlorid in Tetrahydrofuran (THF), fügten 3 Mole 2.2'-Dipyridyl (Dipy) hinzu und setzten die entstehende Suspension des Dipyridyl-Adduktes mit Li₂Dipy, gelöst in Tetrahydrofuran, um.

Nach Zugabe von drei Reduktionsäquivalenten resultierte eine weinrote Lösung, aus der sich schwarze Kristalle abschieden. Sie wurden aus Tetrahydrofuran umkristallisiert, waren chlorid- und lithiumfrei, lösten sich in Tetrahydrofuran, Dioxan, Benzol und Pyridin sowie spurenweise auch in Äther mit roter Farbe und zersetzten sich mit Wasser und Alkohol sowie an der

Luft sofort unter Tetrahydrofuran- und Dipyridyl-Abspaltung.

Analyse

YDipy₃·3 THF

Ber.	Y 11,49	N 10,86	C 65,19	H 6,25.
Gef. (Mittel)	Y 11,52	N 10,99	C 65,47	H 6,33.

Milde thermische Behandlung führte zur Abspaltung von 2,8 Molen Tetrahydrofuran.

Die anaerobe Jodierung ergab unter Verbrauch von 2,92 Grammatomen Jod pro Mol Komplex die Y(3+)-Stufe, die Verbindung darf also formal als Komplex der bisher unbekanntesten Oxydationsstufe Null des Yttriums angesprochen werden. Sie zeigt in Tetrahydrofuran praktisch keine Leitfähigkeit und zersetzt sich beim Sublimationsversuch im Hochvakuum (10⁻⁵ Torr, ca. 300° Badtemperatur).

Die Verbindung scheint stärker paramagnetisch als das [ScDipy₃] zu sein; eine erste orientierende Messung ergab $\mu_B = 3,59$ Bohr'sche Magnetonen bei Zimmertemperatur.

Wir sind zur Zeit mit der näheren Untersuchung dieser und bei Variation der Versuchsbedingungen entstehender anderer Verbindungen beschäftigt.

¹ S. HERZOG u. R. TAUBE, Z. anorg. allg. Chem. 306, 159 [1960].

² S. HERZOG u. H. ZÜHLKE, Z. Naturforschg. 15 b, 466 [1960].

³ S. HERZOG, G. BYHAN u. P. WULFERT, Z. Chem., im Druck.

Über einen Elementkomplex des Niobs: Tris-2.2'-Dipyridyl-Niob(0) [NbDipy₃]

Von S. HERZOG und R. SCHUSTER

Institut für Anorganische Chemie der
Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald

(Z. Naturforschg. 17 b, 62 [1962]; eingegangen am 24. Oktober 1961)

Die von uns nachgewiesene Existenz von Elementkomplexen des 2.2'-Dipyridyls mit einigen Metallen der 3d- und 4d-Reihe, u. a. auch des Vanadins¹, des Yttriums² und des Zirkons³ hatte uns veranlaßt, nach der Oxydationsstufe Null bei Niobverbindungen zu suchen. Hierzu lösten wir solvatfreies Niobpentachlorid unter Kühlung in Tetrahydrofuran, versetzten die kristalline Additionsverbindung mit 3 Molen 2.2'-Dipyridyl und reduzierten anschließend mit Dilithium-Dipyridyl in Tetrahydrofuran. Nach Zugabe von 5 Reduktionsäquivalenten fielen aus der intensiv blau gewordenen Lösung violette Kriställchen aus, die abfiltriert und aus Benzol umkristallisiert wurden. Sie erwiesen sich als halogen- und lithiumfrei.

Analyse

Für [NbDipy₃]

Ber.	Nb 16,55	N 14,97	C 64,18	H 4,31.
Gef. (Mittel)	Nb 16,70	N 14,93	C 63,97	H 4,27.

Die Kristalle zersetzen sich an der Luft sofort unter Selbsterwärmung und Dipyridylabspaltung. Sie lösen sich in Benzol, Tetrahydrofuran, Pyridin und Dioxan, spurenweise auch in Alkohol, mit blauer Farbe. In Äther und Wasser sind sie unlöslich.

Bei der anaeroben Jodierung der Verbindung waren 4,92 Grammatome Jod (ber. 5) zur Erreichung der Nb(+5)-Stufe notwendig, d. h. hier liegt offenbar erstmalig die Oxydationsstufe Null des Niobs vor.

Dafür spricht auch das Ergebnis der magnetischen Messung. Es ergab sich $\chi_g = 1,92 \pm 0,2 \cdot 10^{-6}$ cm³/g bei Zimmertemperatur, entsprechend $\mu_{eff.} = 1,75 \pm 0,07$ Bohr'schen Magnetonen, was für 4d² 5s 5p³-Hybridisierung spricht.

Die Verhältnisse sind demnach denen des [VDipy₃] weitgehend analog.

¹ S. HERZOG, Z. anorg. allg. Chem. 294, 155 [1958].

² S. HERZOG u. K. GUSTAV, Z. Naturforschg. 17 b, 62 [1962].

³ S. HERZOG u. H. ZÜHLKE, Z. Naturforschg. 15 b, 466 [1960].