

NB-C-H-O

NB(CO)₆

Peterhans Josef 1961
Doct. Naturwiss., Fak. allgem.
Wiss. Hochschule München,
1961, X, 47 S.

О химических св-вах ряда
карбониллов металлов
группы хрома и ванадия.



N^o80 (C₂O₄)₂⁻, N^o60 (он), C₂O₄ (1/2) VII 27/1968

Бабко А. К., Мазуренко Е. А., Мовчану С. С.
И. н. орг. химии, 1968, 13, №3, 718-726

Оксалатные комплексы молибдена (V).

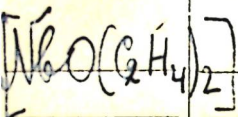
Р. И. Хим., 1968

20575

Ду (Ф)

VII-24

1968

K_e

13416a Niobium(V) oxalate complexes. Babko, A. K.; Mazurenko, E. A.; Nabivanets, B. I. (Inst. Obshch. Neorg. Khim., Kiev, USSR). *Zh. Neorg. Khim.* 1968, 13(3), 718-26 (Russ). Complex formation taking place in the Nb(V)-HNO₃-oxalate system was investigated by the soly., extn., potentiometric, and comparative electrodialysis methods. Freshly pptd. NbO(OH)₃ was prepd. from KNbO₃ by addn. of HNO₃. The formation of 1:1 and 1:2 (metal/ligand) complexes was established by trial and error calcs. of the corresponding equil. consts., as well as by extn. of different Nb(V)-HNO₃-oxalate systems by means of a C₆H₆ soln. of tri-*n*-octylamine. The following reaction mechanisms were postulated to account for the formation of the above complexes: $2\text{NbO}(\text{OH})_3 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{NbO}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{O}_4]^- + \text{OH}^-$ (1); $\text{NbO}(\text{OH})_3 + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^- + 3\text{OH}^-$ (2). Reaction (1) takes place at pH ~4 while reaction (2) occurs at pH ~1. The sign and value

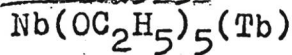
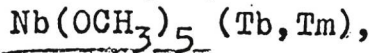
 e sy
bility

C. A. 1968. 69.4

of the ionic charges postulated by these reactions were confirmed by the comparative electrodialysis method by means of a 3-compartment cell using titanyl oxalate as reference electrolyte, whose concn. in the different compartments of the cell was detd. spectrophotometrically by the diantipyrylmethane method. The decompn. of the dioxalate complexes by H^+ was detd. by graphical means to conform to the equation $[NbO(C_2O_4)_2]^- + H^+ \rightleftharpoons NbO(OH)_3 + 2H_2C_2O_4$ (3). The equil. const. corresponding to the formation of the mono- and dioxalate complexes were calcd. as $K_I = (3.3 \pm 0.2) \times 10^5$ ($\mu = 0.5$) and $K_{II} = (1.3 \pm 0.3) \times 10^{21}$ ($\mu = 3$), resp. The equil. const. of reaction (3) was calcd. as $K_{III} = 1.1 \times 10^{-7}$. The successive instability const. of the mono- and dioxalate Nb(V) complexes were calcd. as $\beta_I = (8.3 \pm 0.4) \times 10^{-10}$ and $\beta_{II} (1.3 \pm 0.4) \times 10^{-33}$ by considering the values of the instability const. corresponding to the stepwise hydrolysis of Nb(V). The calcd. const. were used to construct the percent distribution diagram of Nb(V) in its different oxalate and hydroxo complex forms as a function of pH under conditions of const. excess oxalate concn. amounting to 10^{-3} moles/l. The $NbO(C_2O_4)_2^-$ ions predominate at pH 0-2.5 while the formation of $[NbO(OH)_2C_2O_4]^-$ ions increases with increasing pH values. In more acidic solns. the monooxalate complex decomp. to form the hydrolytic species $[NbO(OH)_2]^+$. The overall reaction scheme of Nb(V) in the system considered is summarized in one diagram. The Nb(V)-oxalate complexes are considerably more stable than the corresponding Ta(V) oxalate complexes. 16 references.

J. A. Perez-Bustamante

VII 2170-1956



Bradley D.C., Chakravarti B.N,
Warlaw W.

J. Chem. Soc., 1956, July, 2381-84.

Normal alkoxides of quinquevalent
niobium.

RX., 1957, 19269

Be

ЕСТЬ Ф. Н.

VII 1388

1961

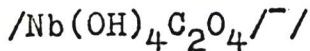
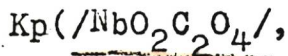
$[NbO_2, C_2O_4]^-$ (кр)

Латюцкий А.В., Власов Л.Т.,
Артамонова В.П., Зюшковский Ю.

Докл. АН СССР, 1961, 141, и 1,
101-103.

РЖХ, 1962, 13839 Вст. спиз.
М.

VII 2685 1961



Власов Л.Г., Лапицкий А.В.

Ж.неорганич.химии, 1961, 1961, 6, №6, 1418-32
Физико-химич.изучение системы водный
метаниобат калия-щавелевая кислота.

RX., 1962, 8Б434 М

Est/orig.

VII 1285

1961

$[Nb(OH)_4C_2O_4]^-$ (кр)

Власов Л.Т., Латыцкий А.В.

Вестн. Моск. ун-та. Химия,

1961, № 6, 38-40.

РЖХ, 1962, 13В36

Есть ориг.

М.

VII 662 1963

$\text{NbO}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, $\text{TaO}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ (Кр)

Власов Л.Г., Лапицкий А.В.,
Цалетка Р.

В сб. "Физ-хим. анализ". Новосибирск,
Сиб.отд.АН СССР, 1963, 219-25.

Исследование систем ниобат-щавелевая кислота-
вода и танталат-щавелевая кислота-вода.

RX., 1965, 1Б457

M, W

Est/orig.

Коммексы (BCl_3 , $SiCl_4$, PCl_3 , M 2412 1964
 $GeCl_4$, $NbCl_5$; $TaCl_5$, $TiCl_4$, $AlCl_3$,
 $GaCl_3$, $InCl_3$, $ZnCl_2$ с OCN_3^- (K-formation)
Gut R., Proc. Int. Conf., Coord
Chem. 8th. Vienna; 1964, 364-66

из (9)

редакция
визит

V. 5288

1965

Vi, stryktyra $(Al(OC_2H_5)_3; M(OC_2H_5)_4;$
($M=Ti, Zr, Hf$); $Nb(OC_2H_5)_5$; $Ta(OC_2H_5)_5;$
 $U(OC_2H_5)_5; U(OC_2H_5)_6.$

Bradley D.C., Westlane A.H.

Proc. Sympos. Coordinat. Chem., Tihany, Hungary
'1964', Budapest, 1965, 309-15. Discuss; 315.
Infrared studies on polymeric metal ethoxides.

PJX., 1966, 165155

Служб. р.к.

$[Nb(OH)_2(VO_4)_2]^-$, $[Nb(OH)_2(VO_4)_3]^{3-}$ (КР) 1967

Невзоров А.Н., Сонина О.А.,

VII 135

ДН. неорг. химии, 1967, 12, №, 2388-2394

Исследования состояний ионизации в
щелочно-кислых растворах,

ЕСТЬ ОПРИМ.

РИН. Хим., 1968

6.889.

Ду (98)

$[NbO(OH)_2C_2O_4]^-$

1968 VII 4097

$NbO(OH)_3; [NbO(C_2O_4)_2]^- (K)$

Мазуренко В.А., Бабко А.К., Мабч-
ванец Б.И., М. неорган химии,
1968, 13(3), 718-26

из

р

сд 1968

ВФ-VII-4218

1968

$Nb_8O_{10}(OC_2H_5)_{20}$

14 Б385. Структура кристаллического оксид-этоксиданобия, $Nb_8O_{10}(OC_2H_5)_{20}$. Bradley D. C., Hursthouse M. B., Rodesiler J. F. The structure of a crystalline niobium oxide ethoxide, $Nb_8O_{10}(OEt)_{20}$. «Chem. Commun», 1968, № 18, 1112—1113 (англ.)

Определена структура $Nb_8O_{10}(OC_2H_5)_{20}$ — продукта гидролиза $Nb(OC_2H_5)_5$ (метод Вейсенберга, λ Cu- K_α , 1513 отражений). Кристаллы монокл., a 1496, b 14,36, c 1684, A ; β 91,0°; ρ (изм.) 1—65; $Z=2$; ф. гр. $P2_1/n$. Структура определена по синтезам Паттерсона и Фурье, $R=0,118$, предполагается уточнение методом наименьших квадратов. Молекула построена из 8 слегка искаженных и со-

Структура

ж. 1969. 14

члененных друг с другом по ребрам и вершинам октаэдров NbO_6 . В отличие от Ti_7O_{24} в центре молекулы имеется пустота (клетка). Концевых $\text{Nb}=\text{O}$ -групп нет: оксидные атомы O являются мостиками между 2 или 3 атомами Nb . Имеется 6 мостиковых этокси-атомов O и 14 концевых этоксигрупп. Компактность структуры обеспечивается *цис*-конфигурацией всех пар концевых этокси-групп. Расстояния $\text{Nb}-\text{O}$ 2,01—2,18 А. Ю. Т. Стручков

$[NVO_2 C_2O_4]^-$ (Кр) 7

1969

VII 4327

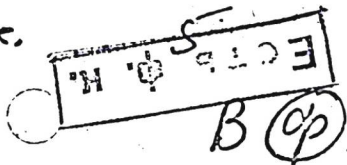
Аскертанн Б., Koch S.

Z. chem., 1969, 9, №9, 345-346 (нез.)

Хелаты пятивалентного кобальта с
оксалат или тартрат-ионами в
водном растворе.

РН Мелн, 1970

9B60



Anne Bonagatti

7 box

1969

A-1383

Anderson J. Ch.,

Dissert. Abstr., 1969, B 29 (9), 3243

Thermodynamic and mass spectromet-
ric study of the lower alkyl Vanadates

8

M, B, 10

~~Communication~~

CA, 1969, 71, 54, 16500g

$C_5H_5Nb(CO)_4$

1970

19 Б549. Термодинамическое изучение циклопентадиенилтетракарбонила ниобия. Демьянчук В. В., Басев А. К., Колобова Н. Е., Пасынский А. А. «Ж. общ. химии», 1970, 40, № 5, 961—962

Тензиметрическим методом с мембранным нульманометром измерено давл. пара над тв. $n-C_5H_5Nb(CO)_4$. Полученные данные описываются ур-нием (при t -рах 98—140°): $\lg P(\text{мм}) = -4907,10/T + 13,3726$. Полученные термодинамич. характеристики сублимации равны: $\Delta H_T^0 = 22,45 \pm 0,35$ ккал/моль, $\Delta S_T^0 = 48,0 \pm 0,9$ э. е.

Автореферат

X. 1970. 19

$H_3[MoO(C_2O_4)_3]$ (Кнестаб.) 7 1970
 $H_3[TaO(C_2O_4)_3]$ VII 4815

Журик Е. М., Победимовская Д. Н.

Радиохимия, 1970, 12, №1, 105-12 (рус.)

Определение содержания и констант
стабильности комплексных соединений
железа и титана методом
растворимости.

В 6 ⑧ ВП, 1970, 73, №6, 2953/S

$Al(OOH_3C)_2^+$, $Al(CH_3OO)_3$, $Al(CH_3OO)_4$ | 1971
 $As_2(CH_3OO)_3^{3+}$, $As(CH_3OO)_2^+$, $As(CH_3OO)_3$, $As_2(CH_3OO)_7^-$,
 $B(CH_3OO)_3$, $B(CH_3OO)_4^-$, $Ga(CH_3OO)^{2+}$, $Ge(CH_3OO)_3^+$ 15 14
 $Ge(CH_3OO)_4$, $Ge(CH_3OO)_5^-$, $Mo(CH_3OO)_2^{3+}$, $Mo(CH_3OO)_4^+$, 7
 $Nb(CH_3OO)_2^{2+}$, $Nb(CH_3OO)_3^+$, $Nb_2(CH_3OO)_9^-$, $Nb(OOH_3C)_3^{2+}$,
 $Nb(CH_3OO)_4^+$, $Nb(CH_3OO)_5$, $Nb(CH_3OO)_6^-$, $P(CH_3OO)_3$,
 $Sb(CH_3OO)^{2+}$, $Sb(CH_3OO)_2^+$, $Sb(CH_3OO)_3$, $Sb_2(CH_3OO)_5^+$,
 $Se(CH_3OO)_4$, $Sn(CH_3OO)_2^{2+}$, $Sn(CH_3OO)_3^{5+}$, $Si(CH_3OO)_4$,
 $Ta(CH_3OO)_4^+$, $Ta(CH_3OO)_5^-$, $Ta(CH_3OO)_6^-$, $Te(CH_3OO)_3^+$
 Gut R., Schmid Z., Serva lach J.,
 Helv. chim. acta, 1971, 54, N2, 543-509 VII 5307

$(\text{CH}_3\text{O})_5\text{Nb}$

1972.

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_5\text{Nb}$

(ΔH°)

23 Б801. Термохимия ряда алкоголятов ниобия и тантала. Тельной В. И., Рабинович И. Б., Козыркин Б. И., Саламатин Б. А., Кирьянов К. В. «Докл. АН СССР», 1972, 205, № 2, 364—366
Измерены станд. теплоты сгорания (ккал/моль):
 $(\text{CH}_3\text{O})_5\text{Nb}$ $(871,5 \pm 0,4)$; $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_5\text{Nb}$ $(1642,6 \pm 0,4)$;
 $(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O})_5\text{Nb}$ $(2426,4 \pm 0,8)$; $(\text{CH}_3\text{O})_5\text{Ta}$ $(878,3 \pm 0,4)$;
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_5\text{Ta}$ $(1647,3 \pm 0,5)$ и $(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O})_5\text{Ta}$ $(2430,2 \pm 0,8)$.
Вычислены их теплоты образования в конденс. и газовом состояниях и средн. энергии диссоциации связей $\text{RO}-\text{O}^\bullet$ $(100 \pm 3 \text{ ккал})$ и $\text{RO}-\text{Ta}$ $(105 \pm 3 \text{ ккал})$.

Автореферат

X-1972-23

$(+1) \text{ C-H-O-Ta}$



$(CH_3O)_5Nb$; $(C_2H_5O)_5Nb$

1972

~~nitrogen~~
 $(\Delta H_f; \Delta H_v)$
(D_0°)

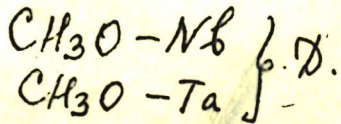
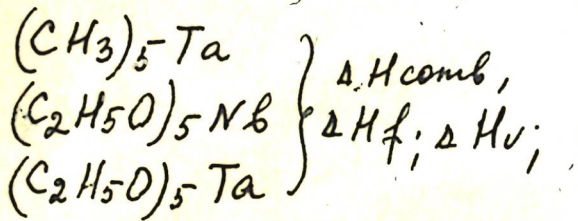
D 131500a. Thermochemistry of niobium and tantalum alcohols. Tel'noi, V. I.; Rabinovich, I. B.; Kozyrkin, B. I.; Salamatin, B. A.; Kir'yanov, K. V. (Nauchno-Issled. Inst. Khim., Gorki, USSR). *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1972, 205(2), 364-6 [Chem] (Russ). Heats of combustion, and vapor pressures of $(RO)_5M$ ($R = Me, Et, Pr$; $M = Nb, Ta$) were measured by calorimetry at const. vol. at initial pressure of $O_2 = 25$ atm, and by the Knudsen method at $85-185^\circ$. From the data obtained the enthalpies of combustion, formation, and vaporization of $(RO)_5M$ and mean dissochn. energies of the RO-M bonds were calcd. Mean dissochn. energies of the bonds RO-Nb and RO-Ta are 100 ± 3 and 105 ± 3 kcal/mole, resp. Petr Bocek

C.A. 1972. 77. N20

(+1)



см. на. об.р.



1976

 $(CH_3O)_5Nb$ $(C_2H_5O)_5Nb$

85: 68618t Saturated vapor pressure of niobium and tantalum alkoxy compounds. Klinchikova, S. A.; Salamatina, B. A.; Pashinkin, A. S.; Kozyrkin, B. I.; Gribov, B. G. (Mosk. Inst.

Elektron. Tekh., Moscow, USSR). *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* 1976, 19(4), 585-6 (Russ). In the equation $\log P_{mmHg} = -A/T + B$, the values of A and B for $(MeO)_5Nb$, $(EtO)_5Nb$, $(PrO)_5Nb$, $(MeO)_5Ta$, $(EtO)_5Ta$, and $(PrO)_5Ta$ were 3214 and 7.14, 5619 and 13.18, 5000 and 10.99, 36.34 and 8.94, 37.94 and 8.94, and 5488 and 12.01. Measurements were obtained by the Knudsen method at 87-182° over ranges of 36-52° for each compd. Precisions of values of A were $\pm(231-385^\circ)$ and those of B were $\pm(0.54-0.98)$.

C. E. Stevenson

 $(CH_3O)_5Ta; (C_2H_5O)_5Ta$

C. A. 1976. 85 N10

41

X

№-С-Н (соедин.

1976

Та-С-Н

20 Б811. Давление насыщенного пара алкоксисоединений ниобия и тантала. Клиничкова С. А., Саламатин Б. А., Пашинкин А. С., Козыркин Б. И., Грибов Б. Г. «Изв. высш. учеб. заведений. Химия и хим. технол.», 1976, 19, № 4, 585—586

Эффузионным методом Кнудсена в интервале 87—

182° изучено равновесие жидкость — пар 6 алкоксисоединений ниобия и тантала; методом наименьших квадратов получены уравнения температурной зависимости давл. насыщ. пара и вычислены изменения энтальпии и энтропии процесса испарения. Резюме

$\Delta H_v, \Delta S_v$

(41)



Л. 1976 №20

1976

$Nb(CH_3)_5$
 $Ta(CH_3)_5$

11 B67. Получение и характеристика комплексов $M(CH_3)_5$ ($M=Nb$ или Ta) и $Ta(CH_2C_6H_5)_5$ и доказательства их разложения путем отрыва α -атомов водорода. Schrock Richard R. Preparation and characterization of $M(CH_3)_5$ ($M=Nb$ or Ta) and $Ta(CH_2C_6H_5)_5$ and evidence for decomposition by α -hydrogen atom abstraction. «J. Organometal. Chem.», 1976, 122, № 2, 209—225 (англ.)

(T_m)

При добавлении 2 молей $MeLi$ в эф. к р-ру Me_3TaCl_2 при -78° с последующим нагреванием до комн. т-ры и обработкой получен комплекс $TaMe_5$ (I). Взаимодействие р-ров I с лигандом $Q=Me_2PCH_2CH_2PMe_2$ приводит к образованию аддукта Me_5TaQ с колич. выходом. I — желтое крист. в-во с т. пл. $\sim 0^\circ$, быстро разлагающееся в присутствии следов воды и кислорода. I неустойчив в тв. виде и при 25° разлагается за несколько мин. с выделением метана. При разложении I в $MeOH$ или $EtOH$ действием HCl (газ.) выделяется 4,5—5,0 моля метана на моль Ta . В масс-спектре I наиболее тяжелым является осколок Me_4Ta^+ . В спектре ПМР I в толуоле- d_8 при -10° имеется единственный

(+)
 [x]

X.1977. №11

сигнал — синглет с τ 9,18, причем т-ная зависимость спектра отсутствует. Р-ция Me_3NbCl_2 с MeLi в эф. дает жел. р-ры, содержащие комплекс NbMe_5 (II). II не выделен в виде индивидуального соединения, и его р-ры начинают разлагаться уже при т-ре $> -30^\circ$. Р-ры II с лигандом Q дают аддукт Me_5NbQ . Изучено термич. разложение (TP) I и р-ров II. При TP I выделяется $\sim 3,4$ моля метана на моль металла, а также небольшие кол-ва этана, H_2 и др. летучих продуктов. Тв. остаток после разложения отвечает брутто-фле $\text{TaCl}_{1,5}\text{H}$, и с трудом гидролизуется. Сделан вывод, что TP I является автокаталитич. р-цией. TP р-ров II идет аналогично. Р-цией $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ с TaCl_5 в толуоле при 25° получен красно-оранж. $\text{Ta}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\text{Cl}_2$, охарактеризованный хим. анализом и спектром ПМР. Р-цией этого комплекса с $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{Thf})_2$ при -78° с дальнейшим нагреванием до комн. т-ры получен красн. р-р, из к-рого выделен крист. $\text{Ta}(\text{CH}_2\text{Ph})_5$ (III, выход 78%). При разложении III действием HCl (к-та) в эф. за 12 час. при 25° выделяется 4,9, моля толуола на моль Ta. Разложение III в бзл. при 40° начинается уже через 5 мин. Р-циями соотв-щих $(\text{CD}_3)_3\text{MCl}_2$ с CD_3Li синтезированы дейтерозамещенные аналоги $\text{Ta}(\text{CD}_3)_5$ (Ia) и $\text{Nb}(\text{CD}_3)_5$ (IIa, существует лишь в р-ре при -30°). Аналогично с III получен его дейтероаналог $\text{Ta}(\text{CD}_2\text{H})_5$ (IIIa). С помощью масс-спектров изучены скорость, состав продуктов, и распределение дейтерия в метане или толуоле при TP Ia—IIIa в эф., бзл. или C_6D_6 . При TP наблюдается значит. кинетич. изотопный эффект $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}=2-3$. Из этого следует, что в стадии определяющей скорость, происходит разрыв связей C—H или C—D; сделан вывод, что TP I—III идет преимущественно путем отрыва атомов H из α -положения. Наиболее вероятно, что для $\text{M}(\text{CH}_3)_5$ такой разрыв происходит внутримолекулярно. Отмечено, что ни в одном случае TP I—III не идет с гомолитич. расщеплением связей M—C, причем свободные радикалы при TP не обнаружены.

А. Г. Гинзбург