

JOACHIM FUCHS, KARL FRIEDRICH JAHR und GERT HELLER¹⁾

Zur Hydrolyse amphoterer Metallalkoxide, III²⁾

**Die Verseifung von Niob(V)-säure-pentaäthylester
in Gegenwart von Anhydrobasen**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 11. April 1963)

Durch Hydrolyse von Niob(V)-säure-pentaäthylester in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Basen lassen sich definierte Polyniobate erhalten. Ihr Base-Säure-Verhältnis hängt im wesentlichen vom *pK*-Wert der Base ab. — Die Existenz folgender Polyniobate wurde sichergestellt: Decapyridinium-icositetraaniobat (C_5H_5NH)₁₀Nb₂₄O₆₅, Pentaurotropinium-enneahydrogen-dodecaniobat ($C_6H_{12}N_4H$)₅H₉Nb₁₂O₃₇, Hexaammonium-octahydrogen-dodecaniobat (NH_4)₆H₈Nb₁₂O₃₇, Octapiperidinium-hexahydrogen-dodecaniobat ($C_5H_{11}NH$)₈H₆Nb₁₂O₃₇ und Octakalium-hexaniobat K₈Nb₆O₁₉. Kristallwasser wird unter den angegebenen Reaktionsbedingungen nicht eingebaut. Sofern aus räumlichen Gründen Notwendigkeit für den Einbau von Lösungsmittelmolekülen besteht, werden organische Solventien aufgenommen. — Die Polyniobate schwächer organischer Basen sowie das Ammoniumsalz wurden erstmalig erhalten. Die Darstellungsmethode bietet somit nicht nur die Möglichkeit einer Konstitutionswasserbestimmung, sondern ist auch präparativ von Interesse.

Fünfwertiges Niob tritt im stark alkalischen Bereich als Niobatanion, im stark sauren als Niobylkation, NbO³⁺, auf. Die sauren Eigenschaften überwiegen dabei stark. Wie bei seinem niedrigeren Homologen, dem Vanadin, bilden sich beim Übergang vom monomeren Anion zum hochkondensierten Niobpentoxidhydrat in einem weiten pH-Bereich Zwischenprodukte begrenzter Kondensation, also Polyanionen. Über diese Verbindungen weiß man bisher nur wenig. Die Untersuchungen darüber beschränken sich fast ausschließlich auf die Feststellung des Base-Säure-Verhältnisses der verschiedenen Polyniobate. Bisher wurden folgende Niobate^{3–6)} beschrieben (Tab. 1).

Die Kenntnis des Base-Säure-Verhältnisses dieser Salze genügt nicht, um die Zusammensetzung ihrer Ionen in wäßriger Lösung exakt anzugeben. Es müssen noch die Ionengröße und der Konstitutionswassergehalt bekannt sein.

Der Konstitutionswassergehalt kann auch in Form des Sauerstoff-Niob-Verhältnisses angegeben werden, da sich jedes Salz aus basischem Oxid + Niobpentoxid + Konstitutionswasser zusammensetzt.

1) G. HELLER, Dissertat., Freie Universität Berlin 1962.

2) II. Mitteil.: J. FUCHS und K. F. JAHR, Chem. Ber. 96, 2460 [1963], vorstehend.

3) A. W. LAPITZKI, Westnik Mosskowskogo Uniwersiteta (Nachr. Mosk. Univ.) 13, 121 [1958]; C. A. 53, 15841*i* [1959].

4) V. I. SPITZYN und A. W. LAPITZKI, Shurnal Prikladnoi Chimii (Z. angew. Chem.) 26, 117 [1953]; C. A. 48, 3180*d* [1954].

5) M. H. BEDFORD, J. Amer. chem. Soc. 27, 1216 [1905].

6) G. JANDER und D. ERTEL, J. inorg. nuclear Chem. 14, 71 [1960].

Untersuchungen über die Ionengröße von Polyniobaten wurden von M. LEHNE und H. GOETZ⁷⁾ auf kryoskopischem Wege durchgeführt, wobei sie bisher Mono- und Pentaniobationen beobachteten. Ihre Messungen, die erst einen Teil des Existenzbereiches der Polyniobationen erfaßt haben, sollen fortgesetzt werden.

Tab. 1. Base-Säure-Verhältnis verschiedener Niobate

Formel	Base-Säure-Verhältnis	Bezeichnungsweise
$\text{NbO}_5^{5\ominus}$	5 : 1	Holoniobat
$\text{NbO}_4^{3\ominus}$	3 : 1	Orthoniobat
$[\text{Nb}_5\text{O}_{16}\cdot\text{aq}]^{7\ominus}$	7 : 5	Pentaniobat
$[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot\text{aq}]^{8\ominus}$	8 : 6	Hexaniobat
$[\text{Nb}_{12}\text{O}_{37}\cdot\text{aq}]^{14\ominus}$	7 : 6	Dodecaniobat ^{*)}
$[(\text{Nb}_6\text{O}_{18}\cdot\text{aq})^6]_n$	1 : 1	Hexametaniobat
$[\text{NbO}_3]_n^{n\ominus}$	1 : 1	Metaniobat

^{*)} Die (7:6)-Niobate werden von manchen Autoren auch als Hexaniobate $[\text{HNb}_6\text{O}_{19}\cdot\text{aq}]^{7\ominus}$ aufgefaßt. Wahrscheinlich existieren beide Arten von Polyanionen.

Diffusionsmessungen an Niobatlösungen wurden von G. JANDER und D. ERTEL⁶⁾ durchgeführt. Dabei wurden die Anionengewichte der Polyniobate mittels der RIECKESCHEN Beziehung und unter Verwendung zahlreicher Vergleichswerte von Diffusionskoeffizienten, die an Substanzen mit bekanntem Ionengewicht ermittelt worden waren, bestimmt. Danach existieren im stark alkalischen Gebiet ($\text{pH} \sim 11 - 14$) Polyniobate mit einem Ionengewicht von ca. 1000 (das entspricht etwa dem Gewicht eines Hexaniobations). Im pH-Bereich < 9 scheint ein weiteres definiertes Polyniobattleilchen mit einem Ionengewicht von ca. 3000 vorzuliegen. Die Messungen in diesem Gebiet werden leider dadurch stark erschwert, daß Lösungen dieser H^\oplus -Ionenkonzentration bereits recht unbeständig sind. Die aus den Lösungen isolierten Salze enthalten Alkali und Niob im Verhältnis 1 : 1. Sie werden von JANDER und ERTEL⁶⁾ als Hexametaniobate, Ion $[(\text{Nb}_6\text{O}_{18}\cdot\text{aq})^6]_n$, bezeichnet.

Ebenfalls erst in jüngster Zeit wurden Untersuchungen über den Konstitutionswassergehalt von Polyniobaten mit Hilfe der Thermogravimetrie durchgeführt. Die Ergebnisse des thermischen Abbaus von Kaliumniobaten mit den Base-Säure-Verhältnissen 7 : 5, 7 : 6 und 8 : 6 veranlaßten R. ROHMER und J. E. GUERCHAIS⁸⁾, diese Salze als $\text{K}_7[\text{Nb}(\text{NbO}_4)_4] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_7[\text{Nb}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ zu formulieren. Für das Hexaniobation $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot \text{aq}$ wird also 1 Mol Konstitutionswasser bzw. das Atomverhältnis O : Nb = 20 : 6 angenommen.

Die Konstitutionswasserbestimmung wird dadurch besonders erschwert, daß sämtliche aus wäßriger Lösung gewonnenen Polyniobate hohen Kristallwassergehalt besitzen. Deshalb wurde versucht, durch Hydrolyse eines Niob(V)-säureesters in Gegenwart von Anhydrobasen in einem organischen Lösungsmittel kristallwasserfrei Polyniobate herzustellen. Eine entsprechende Untersuchung der Hydrolyse des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters in Gegenwart von Basen hat gezeigt, daß alle bekannten Arten von Polyvanadaten auf diesem Wege kristallwasserfrei erhältlich sind⁹⁾.

Der Konstitutionswassergehalt der so entstandenen Salze läßt sich dann einfach analytisch oder, noch genauer, durch Messung des bei der Hydrolyse verbrauchten Wassers bestimmen⁹⁾. Voraussetzung hierfür ist, daß Ester und Base im Überschuß vorhanden sind und daß die Hydrolyse vollständig verläuft. Die zuletzt genannte

⁷⁾ Bull. Soc. chim. France 1961, 334.

⁸⁾ Bull. Soc. chim. France 1961, 324.

⁹⁾ I. Mitteil.: K. F. JAHR und J. FUCHS, Chem. Ber. 96, 2457 [1963].

Bedingung ist bei der Schwerlöslichkeit der gebildeten Salze im organischen Lösungsmittel praktisch immer erfüllbar. Aus der Aufgabenstellung ergeben sich folgende Arbeitsgänge: 1) Die Hydrolyse eines Niob(V)-säureesters in Gegenwart verschiedener Basen mit möglichst unterschiedlichen pK -Werten. 2) Die Analyse der Fällungsprodukte, speziell die Feststellung ihres Base-Säure-Verhältnisses. 3) Die Bestimmung des Wasserverbrauchs bei den Hydrolysenvorgängen.

DIE DURCHFÜHRUNG DER HYDROLYSENVERSUCHE

Ausgangsprodukt für die Untersuchungen war der Niob(V)-säure-pentaäthylester. Er wurde nach der Vorschrift von D. C. BRADLEY, B. N. CHAKRAVARTI und W. WARD-LAW¹⁰⁾ dargestellt^{*)}. Niob(V)-säure-pentaäthylester ist ein farbloses, im Vakuum destillierbares Öl. Schon nach kurzer Zeit bilden sich in dem Öl farblose Kristalle des Niob(V)-oxo-triäthylesters, $\text{NbO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Dagegen ist der Ester in Benzol oder Alkohol praktisch unbegrenzt haltbar. Die Hydrolysenversuche mit Niob(V)-säureester wurden in der gleichen Apparatur ausgeführt, die schon zur Untersuchung der Hydrolyse von Orthovanadinsäure-tert.-butylester in Gegenwart von Basen^{2,11)} benutzt und ausführlich beschrieben worden ist. Diese Apparatur eignet sich in gleicher Weise für die Bestimmung des Wasserverbrauchs bei der Hydrolyse, wie auch für die präparative Darstellung der Hydrolysenprodukte unter Feuchtigkeitsausschluß.

Niob(V)-säureester sind bedeutend hydrolysenempfindlicher als die Vanadin(V)-säureester. Der Grund hierfür ist wohl, daß bei der Hydrolyse des Vanadinesters als metastabile Zwischenprodukte saure Ester kondensierter Vanadinsäuren gebildet werden, die in organischen Lösungsmitteln etwas löslich sind. Sicher entstehen auch bei der Hydrolyse des Niob(V)-säureesters derartige Zwischenprodukte, sie sind aber viel instabiler und lassen sich deshalb nicht fassen. Wahrscheinlich lassen sich diese Zwischenprodukte durch Salzbildung mit schwachen Basen stabilisieren (vgl. S. 2475). Bei den Versuchen mit Vanadin(V)-säureester war es nötig, der Esterlösung von vornherein eine Base zuzusetzen, um eine völlig wasserfreie Lösung zu erhalten. In einer Niob(V)-säureesterlösung wird dagegen schon durch geringste Feuchtigkeitsspuren eine Trübung bzw. Fällung hervorgerufen, auch wenn keine Base zugegen ist. Daher konnte bei den Versuchen mit Niobester die Base zusammen mit dem zur Hydrolyse benutzten wasserhaltigen Lösungsmittel zugesetzt werden. Das hat den Vorteil, daß der Basenüberschuß während des gesamten Hydrolysenvorganges praktisch konstant bleibt. Um möglichst sämtliche Kondensationsstufen der Niobsäure zu erfassen, ist es nötig, bei der Hydrolyse Basen der verschiedensten Stärke zuzusetzen. Es ist natürlich nicht vorauszusehen, wie stark eine Base sein muß, damit unter den gegebenen Bedingungen überhaupt Salzbildung eintritt. Untersucht wurde die Hydrolyse des Niob(V)-säure-pentaäthylesters mit reinem Wasser sowie in Gegenwart folgender Basen (Tab. 2):

^{*} Der Firma Hermann C. STARCK, Goslar, die das Ausgangsprodukt Nb_2O_5 zur Verfügung gestellt hat, sei herzlich gedankt.

¹⁰⁾ J. chem. Soc. [London] 1956, 2381.

¹¹⁾ K. F. JAHR und J. FUCHS, Z. analyt. Chem. 176, 269 [1960].

¹²⁾ F. KLAGES, „Lehrbuch der organischen Chemie“, I. Band, 2. Hälfte, S. 540, Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1953.

¹³⁾ R. PUMMERER und J. HOFMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1256 [1923].

Tab. 2. pK_b -Werte der bei der Hydrolyse von Niob(V)-säure-pentaäthylester verwendeten Basen

Anhydrobase	pK_b [2,13)
β -Naphthylamin	9.89
Pyridin	8.77
Urotropin	7.70
Ammoniak	4.75
Piperidin	2.80
Guanidin	0.50
Kaliummethylat	—

Bei der Wahl eines geeigneten Lösungsmittels galten folgende Bedingungen: 1) Die Lösungsmittel für den Ester und für die Base müssen miteinander mischbar sein. Beim Zusammengesetzen darf nicht einer der gelösten Stoffe den anderen aussalzen. 2) Das bei der Hydrolyse gebildete Salz muß im Lösungsmittel bzw. im Lösungsmittelgemisch praktisch unlöslich sein, damit die Hydrolyse vollständig verläuft. 3) Im System Base-Lösungsmittel muß eine Wasserbestimmung möglich sein, damit der Wasserverbrauch bei der Hydrolyse ermittelt werden kann.

Für alle in der Folge beschriebenen Hydrolysenvergänge wurden ca. 20 g Niob(V)-säure-pentaäthylester in 500 ccm Testbenzin (90–100°) als Ausgangslösung verwendet.

Hydrolyse ohne Basenzusatz

Beim Versetzen des Niob(V)-säureesters mit wasserhaltigem Äthanol (bis zu 4% H₂O) wurden voluminöse, farblose Produkte erhalten, die nach dem Trocknen über Silicagel/Paraffinschnitzeln bis zur Gewichtskonstanz Nb₂O₅-Werte zwischen 80.5 und 87.4 % ergaben. Der Wasserverbrauch bei der Hydrolyse betrug 4.4 bis 6.3 Mol H₂O/g-Atom Nb. Diese schwankenden Werte zeigen, daß unter den Versuchsbedingungen keine definierte Niobsäure entsteht. Das Ergebnis steht im Gegensatz zu der Auffassung von P. SÜE¹⁴⁾, der die freie Orthoniobsäure, H₃NbO₄, für existenzfähig hält, und von G. JANDER¹⁵⁾, der die freie Säure als Pentaniobsäure, H₇Nb₅O₁₆, formuliert. Es steht dagegen im Einklang mit den Ergebnissen von G. F. HUETTIG und A. KOENIG¹⁶⁾, die beim isobaren Abbau von Nb₂O₅-Gelen eine kontinuierliche Wasserabgabe beobachtet hatten. Auch A. W. LAPITZKI und Mitarbb.¹⁷⁾ sowie F. HOLTZBERG und Mitarbb.¹⁸⁾ konnten mit Hilfe der Differentialthermoanalyse und bei der Auswertung von IR- und Röntgenspektren keinen Anhaltspunkt für die Existenz einer definierten Niobsäure finden.

Hydrolyse in Gegenwart von β -Naphthylamin

Stark schwankende Werte ergab auch die Analyse von Fällungsprodukten, die bei der Hydrolyse der Niobesterlösung mit einer wasserhaltigen äthanolischen Lösung von β -Naphthylamin erhalten wurden. Das Base-Säure-Verhältnis differierte zwischen 0.136 : 1 und 0.168 : 1.

¹⁴⁾ Ann. Chimie 7, 493 [1937].

¹⁵⁾ Z. angew. Chem. 41, 202 [1928].

¹⁶⁾ Z. anorg. allg. Chem. 193, 93 [1930].

¹⁷⁾ A. W. LAPITZKI, Ju. P. SSIMANOW und J. JAREMBASCH, Shurnal Fisicheskoi Chimii 26, 56 [1952]; C. A. 46, 10995b [1952].

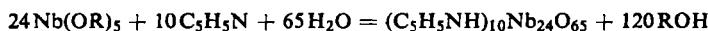
¹⁸⁾ F. HOLTZBERG, A. REISMAN und M. BERKENBILT, J. Amer. chem. Soc. 79, 2040 [1957].

Man muß daher annehmen, daß die Base für eine Salzbildung zu schwach ist, und daß deshalb bei der Hydrolyse ein Niobpentoxidhydrat erhalten wird, das β -Naphthylamin adsorptiv gebunden enthält. Das Hydrolysenprodukt wird an der Luft zuerst rosa, nach längerer Zeit tiefrot. Auch das spricht dafür, daß die Base nicht kationisch gebunden ist.

Hydrolyse in Gegenwart von Pyridin

Bei der Hydrolyse der Niobsäureesterlösung mit wasserhaltigem Chloroform-Pyridin-Gemisch wurden Reaktionsprodukte mit reproduzierbarer Zusammensetzung erhalten. Ihr Base-Säure-Verhältnis betrug 0,412 : 1, entsprechend dem ganzzahligen Verhältnis 5 : 12. Die Summe aus saurem und basischem Oxid ergab 100%; das Salz ist demnach als Decapyridinium-icositetraionat 5(PyrH)₂O · 12 Nb₂O₅ = (PyrH)₁₀Nb₂₄O₆₅ zu formulieren (Analyse s. Versuchsteil).

Eine Bestätigung für diese Formulierung erbrachte die Bestimmung des Wasserverbrauchs bei der Hydrolyse zu 2.70 Mol H₂O/g-Atom Niob. Theoretisch erfordert der Vorgang



2.71 (65/24) Mol H₂O/g-Atom Niob. Bei der Fällung des Pyridiniumsalzes besteht die Schwierigkeit, daß die Hydrolyse nur dann vollständig verläuft, wenn kein Esterüberschuß vorhanden ist. Bei Zugabe der wasserhaltigen Chloroform-Pyridinlösung zur Esterlösung fällt zunächst kein Niederschlag. Erst wenn etwa die Hälfte der insgesamt nötigen Wassermenge zugesetzt ist, trübt sich die Lösung und beim Schütteln flockt ein Niederschlag aus. Die überstehende Lösung wird aber schlagartig klar, wenn ein ganz geringer Wasserüberschuß erreicht ist. Bei allen Hydrolysenversuchen in Gegenwart von Pyridin wurde dementsprechend die wasserhaltige Lösung tropfenweise bis zu diesem „Klarpunkt“ zugegeben. Bei den Wasserverbrauchsbestimmungen wurde danach ein Tropfen Esterlösung zugesetzt, um einen eventuellen minimalen Wasserüberschuß abzufangen. Das verzögerte Ausflocken eines Niederschlages bei der Hydrolyse in Gegenwart von Pyridin läßt sich wohl nur so erklären, daß der Ester zuerst unvollständig verseift und daß der dabei entstehende saure Ester einer — wahrscheinlich kondensierten — Niobsäure durch die schwache Base stabilisiert wird. Schon äußerlich unterscheiden sich diese bei unvollständiger Hydrolyse auftretenden „Halbestersalze“ von dem Endprodukt der Hydrolyse, dem Decapyridinium-icositetraionat. Es sind durchscheinende, gelartige Produkte, die an der Luft undurchsichtig werden.

Hydrolyse in Gegenwart von Urotropin, Ammoniak und Piperidin

Die Hydrolyse des Niob(V)-säureesters mit einer alkoholischen, 1% Wasser enthaltenden Lösung von *Urotropin* verläuft ähnlich wie in Gegenwart von Pyridin. Auch hier ist eine Verzögerung der Fällung zu beobachten. Die Analyse des über Silicagel/Paraffinschnitzeln getrockneten Fällungsproduktes ergab 60.51 % Nb₂O₅ und 27.63 % (UrH)₂O (Ur = Urotropin), entsprechend dem Base-Säure-Verhältnis 0.407 : 1 (~5 : 12). Die Summe der Oxide beträgt hier bei weitem nicht 100%. Da der Wasserverbrauch bei der Hydrolyse nur zu 3.09 Mol H₂O/g-Atom Nb gefunden wurde *), muß

*) Mit Hilfe dieses Wertes läßt sich errechnen, daß das Salz 3.35 % Konstitutionswasser enthält.

das Reaktionsprodukt noch organisches Lösungsmittel gebunden enthalten. Bemerkenswert ist, daß dennoch die Analysenresultate gut reproduzierbar sind. Organisches Lösungsmittel wird also anscheinend nicht kontinuierlich abgegeben. Leider ist es nicht möglich, durch Einhaltung schärferer Trockenbedingungen lösungsmittelfreie Produkte zu erhalten, da die Verbindung relativ leicht Urotropin abgibt. Obwohl das Base-Säure-Verhältnis des Urotropiniumsalzes mit dem des Pyridiniumsalzes übereinstimmt, zeigen die Werte für den Wasserverbrauch bei der Hydrolyse, daß die beiden Salze verschieden formuliert werden müssen. Die Gleichung für die Bildung des Urotropiniumsalzes ergibt sich am leichtesten durch Kombination der Analysenwerte mit den Untersuchungsergebnissen für das Ammonium- und das Piperidiniumsalz. Sie soll deshalb erst im Anschluß an die Beschreibung dieser beiden Verbindungen formuliert werden.

Zur Darstellung eines *Ammoniumpolyniobates* wurde eine Lösung von Ammoniak in wassergesättigtem Chloroform für die Hydrolyse des Esters verwendet. Die Analyse des Fällungsproduktes ergab 78.90 % Nb₂O₅ und 7.74 % (NH₄)₂O, entsprechend einem Base-Säure-Verhältnis von 0.501 : 1. Der Wasserverbrauch bei der Hydrolyse betrug 3.07 Mol H₂O/g-Atom Niob. Er war damit praktisch ebenso groß wie beim Urotropiniumsalz. Auch beim Ammoniumsalz beträgt die Summe aus saurem Oxid, basischem Oxid und Konstitutionswasser (dessen Menge sich aus dem Wasserverbrauch bei der Hydrolyse ergibt) nicht 100 %. Demnach muß auch dieses Salz noch organisches Lösungsmittel enthalten. Tatsächlich ergab die Mikroanalyse einen Gehalt von 3.80 % C und 3.05 % H. Da das Salz keine organische Base als Kation enthält, läßt sich hier besonders gut feststellen, welches der bei der Hydrolyse beteiligten organischen Lösungsmittel — Äthanol, Diäthyläther, Chloroform und Testbenzin — darin gebunden ist. Die drei erstgenannten Lösungsmittel lassen sich durch spezifische Reaktionen nachweisen: Chloroform gibt die Isonitrilreaktion, Äther und Äthanol sind durch Farbreaktionen nach G. DRAGENDORFF¹⁹⁾ identifizierbar. Im Ammoniumsalz wurden nur Spuren von Äther gefunden. Die Reaktionen auf Chloroform und Äthanol verliefen negativ. Demnach muß das Salz überraschenderweise in der Hauptsache Testbenzin als organische Komponente enthalten.

Bei der Hydrolyse des Niobesters mit einer Lösung von *Piperidin* in wasserhaltigem Dioxan (ca. 1 % H₂O) wurde ein farbloses Salz erhalten. In Gegenwart von *Piperidin* wird der Ester offensichtlich auch dann vollständig verseift, wenn er in großem Überschuß vorhanden ist; denn auch unter diesen Bedingungen wurde bei der Fällung die überstehende Lösung stets klar, wenn auch erst nach längerem Schütteln. Die Analyse des bei Raumtemperatur getrockneten Piperidiniumsalzes ergab 66.47 % Nb₂O₅ und 31.27 % (PipH)₂O (Pip = *Piperidin*), entsprechend einem Base-Säure-Verhältnis von 0.664 : 1. Die Summe der Oxide beträgt nicht ganz 100 %. Der Rest von 2.26 % entspricht dem Konstitutionswassergehalt, der sich aus dem gemessenen Wasserverbrauch bei der Hydrolyse zu 3.07 Mol H₂O/g-Atom Nb (wie beim Urotropinium- und Ammoniumsalz) ergibt.

Diesen drei Salzen liegt also offenbar die gleiche Polyniobsäure zu Grunde, obwohl alle drei ein unterschiedliches Base-Säure-Verhältnis aufweisen. Wenn alle drei Salze

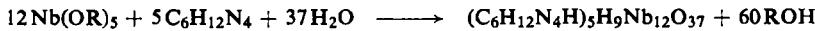
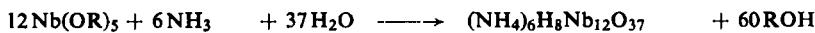
¹⁹⁾ Siehe F. FEIGL, „Qualitative Analysis by Spot Tests“, 3. Auflage, S. 324, Elsevier Publishing Company, Inc. 1947.

den gleichen Kondensationsgrad besitzen, müssen sie mindestens als Dodecaniobate formuliert werden. Der ermittelte Wasserverbrauch von durchschnittlich 3.08 Mol H₂O/g-Atom Niob entspricht der Bildung eines Dodecaniobations Nb₁₂O₃₇¹⁴⁻.

Die ganzzahligen Base-Säure-Verhältnisse für diese drei Salze sind:



(theoret. Wasserverbrauch = 3.083 Mol H₂O/g-Atom Nb). Der Wasserverbrauch für die Bildung der hypothetischen Dodecaniobationen Nb₁₂O₃₆¹²⁻ und Nb₁₂O₃₈¹⁶⁻ würde 3.00 bzw. 3.166 Mol H₂O/g-Atom Nb betragen und somit weit außerhalb der Fehlergrenze der durchgeföhrten Bestimmungen liegen. Die Bildung der drei Salze ist demnach folgendermaßen zu formulieren:



Da das Piperidiniumsalz kein organisches Lösungsmittel enthält, lassen sich hier die gefundenen Analysenwerte mit den berechneten leicht vergleichen (Analyse s. Versuchsteil).

Auch beim Urotropinium- und Ammoniumsalz lassen sich die Analysenwerte mit den theoretischen Werten vergleichen, wenn man berücksichtigt, daß die Summe aus basischem Oxid, saurem Oxid und Konstitutionswasser 100% betragen müßte. Da alle drei Komponenten bestimmt wurden, ist es nur nötig, die Meßwerte so zu korrigieren, daß das in den Verbindungen enthaltene organische Lösungsmittel berücksichtigt wird. Das geschieht, indem die Analysenwerte für Nb₂O₅ und das entsprechende Basenoxid (BH)₂O mit dem Faktor

$$\frac{100 \% - \% \text{ H}_2\text{O ber.}}{\Sigma \% \text{ Nb}_2\text{O}_5 \text{ gef.} + \% (\text{BH})_2\text{O gef.}}$$

multipliziert werden (Analysen s. Versuchsteil).

Alle korrigierten Analysenwerte stimmen mit den theoretischen Werten gut überein, was beweist, daß es sich bei diesen Salzen schwacher Basen tatsächlich um definierte Verbindungen handelt. Dies ist präparativ gesehen interessant, da es bisher nicht gelückt war, ein Niobat einer schwachen organischen Base herzustellen. Selbst ein Ammoniumniobat war bislang unbekannt.

Hydrolyse in Gegenwart von Guanidin

Bei Zugabe einer wasserhaltigen Äthanollösung von Guanidin (ca. 5% Guanidin) zur Niobesterlösung fällt momentan ein farbloser Niederschlag, wobei sich die überstehende Lösung sofort klärt. Die Analyse des mit Äther gewaschenen (Guanidin löst sich schlecht in Äther) und getrockneten Reaktionsproduktes ergab 53.43% Nb₂O₅ und 37.44% (GuH)₂O (Gu = Guanidin), entsprechend einem Base-Säure-Verhältnis von 1.368 : 1. Sie läßt vermuten, daß ein Gemisch aus Hexa- und Pentaniobat ausfällt. Das wäre nicht verwunderlich, da von V. I. SPITZYN und N. N. SCHAW-

ROWA²⁰⁾ durch kristallographische Untersuchungen festgestellt wurde, daß sich bei der Kristallisation der sehr ähnlichen Polytantalate aus wäßriger Lösung oftmals Gemische aus Penta- und Hexatantalaten bilden. In diesem Fall wäre die Bildung der Guanidiniumpolyniobate folgendermaßen zu formulieren:



Leider ist eine Bestätigung für diese Formulierungen nicht möglich, weil sich der Wasserverbrauch bei der Hydrolyse nicht ermitteln ließ. Da sich Guanidin bei vollständigem Wasserentzug zersetzt, ist es nicht möglich, wasserfreies Guanidin in ein Lösungsmittel mit bekanntem Wassergehalt einzutragen. Andererseits wird die Wasserbestimmung in einem organischen Lösungsmittel durch die Anwesenheit von Guanidin empfindlich gestört. Wassergehaltsbestimmungen in der äthanolischen Guanidinlösung nach KARL FISCHER ergaben keine befriedigenden Werte. Die prinzipiell sicher anwendbare Vanadinettermethode¹¹⁾ ließ sich nicht heranziehen, weil der Mechanismus der Vanadinetterverseifung in Gegenwart von Guanidin noch nicht untersucht ist.

Hydrolyse in Gegenwart von Kaliumionen

Zur Darstellung eines Kaliumniobates wurde der Niob(V)-säureester mit zwei verschiedenen Stammlösungen hydrolysiert. Lösung I enthielt äthanolische Kalilauge, Lösung II Kaliumäthylat in Äthanol. Beiden Lösungen war etwas Wasser zugesetzt worden. Unabhängig davon, welche der beiden Lösungen zur Hydrolyse verwendet wurde, enthielt das Reaktionsprodukt durchschnittlich 61.43 % Nb₂O₅ und 28.60 % K₂O, entsprechend einem Base-Säure-Verhältnis von ~4 : 3. Der Wasserverbrauch bei der Hydrolyse wurde zu 3.15 Mol H₂O/g-Atom Nb gefunden. Auf Grund des Base-Säure-Verhältnisses ließe sich das Salz am einfachsten als Triniobat K₄HNb₃O₁₀ formulieren, jedoch würde dessen Bildung 3.33 Mol H₂O/g-Atom Nb erfordern. Der gefundene Wert stimmt dagegen mit dem für ein Hexaniobat K₈Nb₆O₁₉ (theoret. 3.17 Mol H₂O/g-Atom Nb) berechneten Wert überein:



Das Salz ist konstitutionswasserfrei. Da die Summe der Oxide nur ~90 % beträgt, muß die Verbindung größere Mengen eines organischen Lösungsmittels enthalten. Äthanol und Äther ließen sich nicht nachweisen. Demnach muß es sich um Kohlenwasserstoffe aus dem Testbenzin handeln. Das Solvens ist so fest gebunden, daß selbst nach dem Trocknen bei 250° im Vakuum noch über 4 % davon verbleiben. Auch hier sollen die korrigierten (d. h. auf ein lösungsmittelfreies Salz umgerechneten) Analysenwerte den für das Salz K₈Nb₆O₁₉ berechneten gegenübergestellt werden (s. Versuchsteil).

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Sämtliche hier aufgeführten Formeln sind nur „Mindestformulierungen“ und geben den Reaktionsverlauf am einfachsten wieder. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß diese Mindestformulierungen auch den *wirklichen* Kondensationsgrad der Polyanionen wiedergeben. Die Existenz von fünffach aggregierten Polyniobationen in wäßriger

²⁰⁾ Shurnal Obschitschei Chimii (J. allg. Chem.) 26, 1258 [1956]; C. A. 51, 119^d [1957].

Lösung wurde durch kryoskopische Untersuchungen sichergestellt. Da der Kondensationsgrad der Polyniobationen in schwächer alkalischen Lösungen noch nicht untersucht wurde, ist hier ein direkter Vergleich nicht möglich.

Besonders auffallend ist die schon bei der Untersuchung der Hydrolyse von Orthovanadinsäure-tert.-butylester in Gegenwart von Basen²⁾ gemachte Beobachtung, daß bei allen Salzen, obwohl sie unter extremen Bedingungen im organischen Lösungsmittel hergestellt wurden, die gleichen Kondensationsgrade auftreten wie in wäßriger Lösung. Aus wäßriger Lösung wurden bisher Salze mit den Base-Säure-Verhältnissen 7 : 5, 8 : 6 und 7 : 6 (14 : 12) erhalten. Ein Icositetraaniobat war bisher nicht bekannt. Das ist aber nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß auch im organischen Lösungsmittel ein solches Salz nur mit dem sehr schwach basischen Pyridin gebildet wird. Ein Pyridiniumniobat würde durch Wasser sofort hydrolysiert werden.

Zusammenfassend läßt sich über die Bildung von Polyniobaten im organischen Lösungsmittel durch Hydrolyse von Niob(V)-säure-pentaäthylester in Gegenwart von Basen folgendes sagen: Das Base-Säure-Verhältnis hängt ebenso wie das Sauerstoff-Niob-Verhältnis der Salze im wesentlichen vom pK-Wert der salzbildenden Base ab. Je schwächer die Base, desto kleiner ist das Sauerstoff-Niob- und das Base-Säure-Verhältnis. Abweichend hiervon wurde festgestellt, daß die etwas schwächere Base Guanidin ein Salz mit höherem Base-Säure-Verhältnis bildet als Kaliumhydroxid. Ferner bildet Pyridin ($pK_b = 8.77$) ein Salz mit dem gleichen Base-Säure-Verhältnis wie Urotropin ($pK_b = 7.70$), nämlich 5 : 12, jedoch unterscheiden sich beide Salze im O/Nb-Verhältnis (Kondensationsgrad). Beides ist wohl nur so zu erklären, daß auch die Löslichkeit der betreffenden Salze mit darüber entscheidet, welche Verbindung gebildet wird. Es geht aber daraus hervor, daß bei der Hydrolyse in Gegenwart starker Basen sowohl Penta- als auch Hexaniobationen, in Gegenwart schwacher Basen sowohl Dodeca- als auch Icositetraaniobationen nebeneinander und im Gleichgewicht vorhanden sein müssen, und daß sich diese Gleichgewichte sehr schnell einstellen. Die Untersuchungsergebnisse bestätigen erneut, daß die Esterhydrolyse in Gegenwart von Basen zur Konstitutionswasserbestimmung der entstehenden Salze von Polysäuren herangezogen werden kann. Besonders überzeugend wirkt in diesem Zusammenhang die Untersuchung der drei Docedaniobate, nämlich des Urotropinium-, Ammonium- und Piperidiniumsalzes. Trotz des jeweils unterschiedlichen Base-Säure-Verhältnisses dieser Salze wurde bei allen das gleiche Sauerstoff-Niob-Verhältnis von 37 : 12 ermittelt, so daß unter der Annahme, daß das vorhandene Wasser Konstitutionswasser ist, die Salze als $(\text{UrH})_5\text{H}_9\text{Nb}_{12}\text{O}_{37}$, $(\text{NH}_4)_6\text{H}_8\text{Nb}_{12}\text{O}_{37}$ und $(\text{PipH})_8\text{H}_6\text{Nb}_{12}\text{O}_{37}$ formuliert wurden. Wäre das Restwasser Kristallwasser, so müßte jedes Salz ein anderes O : Nb-Verhältnis haben und somit eine gänzlich andere Struktur besitzen, was im höchsten Grade unwahrscheinlich ist. Das Icositetraaniobation $\text{Nb}_{24}\text{O}_{65}^{10-}$ erwies sich sowohl auf Grund der Analyse als auch auf Grund der Bestimmung des Wasserverbrauchs bei der Hydrolyse als restwasserfrei. Seine Formulierung ist demnach eindeutig. Interessant ist das Ergebnis beim Hexaniobat. Es ist das einzige Polyniobat, bei dem schon einmal eine Konstitutionswasserbestimmung durchgeführt worden ist. R. ROHMER und J. E. GUERCHAIS⁸⁾ haben durch Thermogravimetrie gefunden, daß das Salz $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ das letzte Molekül Wasser erst oberhalb 425° abgibt.

und daraus verständlicherweise geschlossen, daß dem Hexaniobation die Formel $\text{Nb}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_2^{8-} = \text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{20}^{8-}$ zuzuschreiben sei.

Die Tatsache jedoch, daß unter den Bedingungen der Esterhydrolyse das wasserfreie Anion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ entsteht, beweist u. E., daß auch das letzte Wassermolekül als Kristall-, und nicht als Konstitutionswasser aufzufassen ist. Daß es erst bei so hoher Temperatur abgegeben wird, läßt darauf schließen, daß es im Kristall in entsprechend engen Hohlräumen festgehalten wird. Das von uns dargestellte Salz $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ verhielt sich ganz analog: selbst nach dem Trocknen bei 250° im Vakuum hält es, wie oben mitgeteilt, noch (zu 4 % seines Gewichtes!) Benzinkohlenwasserstoffe zurück. Es ist der besondere Vorteil der Esterhydrolysenmethode, daß sie in vielen Fällen zwischen Konstitutions- und Kristallwasser eindeutiger zu unterscheiden erlaubt als der thermische Abbau.

Der Einbau organischer Lösungsmittel an Stelle von Kristallwasser in das Gitter, weil aus räumlichen Gründen ein Bedarf für diesen Einbau besteht, geht daraus her vor, daß zwar viele in organischen Solventien ausgefallene Salze diese Lösungsmittel in ihr Kristallgitter aufnehmen und u. U. sehr festhalten, andere Salze jedoch lösungsmittelfrei auskristallisieren. Die Hydrolyse des Niob(V)-säureesters hat besonders deutlich gezeigt, daß sich die Esterhydrolyse nach der von uns angegebenen Methode nicht nur zur Strukturaufklärung von Polyanionen und zur Unterscheidung zwischen Kristall- und Konstitutionswasser mit Vorteil heranziehen läßt, sondern daß sie sich auch als präparative Methode, insbesondere für die Darstellung leicht hydrolysierbarer Salze, bewährt.

Auch bei der Durchführung dieser Arbeit erfreuten wir uns der Unterstützung durch ERP-Mittel.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Niob(V)-säure-pentaäthylester*¹⁰⁾: Zur Suspension von 10 g *Niobpentachlorid* in 100 ccm reinem, trockenem Benzol läßt man unter Rühren 40 ccm trockenes Äthanol zutropfen. Durch Eiskühlung wird dafür gesorgt, daß die Temperatur nicht über 20° steigt. Nach Auflösen des NbCl_5 wird trockenes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet, die Lösung unter Stickstoff vom Ammoniumchlorid abgenutscht und in eine kleine Destillationsapparatur gedrückt. Die Lösungsmittel werden abgezogen und der Ester i. Vak. destilliert. Sdp.₅ 203°.

Zur Hydrolyse verwendete Lösungen

β-Naphthylamin: Das Amin (Merck) wurde unter Stickstoff aus heißem Wasser umkristallisiert und nach dem Trocknen auf Ton in absol. Äthanol gelöst (5-proz. Lösung). 100 ccm der Lösung wurden 100.3 mg Wasser zugefügt.

Pyridinlösung: 5 g über KOH dest. Pyridin wurden in 100 ccm absol. Chloroform gelöst. 100 ccm des Gemisches wurden 116.7 mg Wasser zugefügt. Eine Kontrollbestimmung des Wassergehaltes nach der Vanadinestermethode¹¹⁾ ergab einen Gehalt von 0.117 % H_2O .

Urotropinlösung: 100 ccm einer gesätt. Lösung von Urotropin in absol. Äthanol (ca. 3.2 g/100 ccm) wurden 100.60 mg Wasser zugefügt.

Ammoniaklösung: Trockenes Chloroform wurde mit sorgfältig getrocknetem Ammoniakgas gesättigt. 100 ccm der Lösung wurden 110.75 mg Wasser zugefügt. Die Kontrollbestimmung des Wassergehaltes der Lösung nach der Vanadinestermethode ergab 0.111 % H_2O .

Piperidinlösung: Käufliches Piperidin wurde destilliert und die Fraktion mit Sdp. 105–106° in absol. Dioxan gelöst (ca. 5 g in 100 ccm Dioxan). 100 ccm der Lösung wurden 1.232 g H_2O

zugesetzt. Der Wassergehalt wurde durch DK-Messung²¹⁾ zu 1.24% bestimmt. Man verdünnte dann mit absolutem Dioxan auf das 10fache.

Guanidinlösung: Zur Darstellung der freien Base wurden nach H. RAMSAY²²⁾ 10 g reines Guanidincarbonat in verd. Schwefelsäure gelöst, die freie Säure mit Ba(OH)₂ quantitativ (durch Tüpfeln feststellbar) ausgefällt und das eingeengte, etwas wasserhaltige Produkt (ca. 6.5 g Guanidin) in 100 ccm absolutem Äthanol gelöst.

Lösungen von Kaliumhydroxid (I) bzw. Kaliummethylat (II)

Lösung I: Möglichst carbonatfreie KOH-Plätzchen wurden in absolutem Äthanol gelöst; von ungelösten Bestandteilen wurde dekantiert.

Lösung II: Etwa 5 g blankes Kalium wurden in 100 ccm absolutem Äthanol gelöst.

Da der Wassergehalt der beiden Lösungen nicht exakt bestimmbar ist, wurde den Lösungen etwas Wasser zugesetzt, und die Menge Niobsalz als Blindwert bestimmt, die von 1 ccm Lösung ausgefällt wird. Danach wurde eine weitere definierte Wassermenge (136.9 mg H₂O zu 100 ccm Lösung I, 100.1 mg H₂O zu 100 ccm Lösung II) zugefügt und erneut hydrolysiert. Der Blindwert wurde jeweils abgezogen.

Niob-Bestimmung: Polyniobate mit organischem Kation (bzw. Ammonium) wurden 30 Min. bei 1000° geglüht und als Nb₂O₅ ausgewogen.

Analysenergebnisse der verschiedenen Hydrolysenprodukte

<i>Pyridiniumsalz:</i>	<i>Piperidiniumsalz:</i>
Nb ₂ O ₅ (%)	(C ₅ H ₅ NH) ₂ O (%)
78.62	21.46
78.30	21.36
78.79	21.49
79.09	21.50
78.08	21.33
78.63	21.65
78.59	21.46
<hr/> 78.59	<hr/> 21.47

<i>Urotropiniumsalz:</i>	<i>Guanidiniumsalz:</i>
Nb ₂ O ₅ (%)	(C ₆ H ₁₂ N ₄ H) ₂ O (%)
60.62	27.59
60.59	27.71
60.66	27.93
60.34	27.37
60.31	27.61
60.57	27.59
<hr/> 60.51	<hr/> 27.63

<i>Ammoniumsalz:</i>	<i>Kaliumsalz:</i>
Nb ₂ O ₅ (%)	(NH ₄) ₂ O (%)
79.28	7.74
78.73	7.70
78.95	7.83
78.60	7.74
78.90	7.76
78.67	7.69
79.22	7.71
<hr/> 78.90	<hr/> 7.74

²¹⁾ „Dielektrische Meßmethoden“, S. 94 (Monographien zu „Angewandte Chemie“ und „Chemie-Ingenieur-Technik“ Nr. 70), Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1958.

²²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 4386 [1908].

Trennung Niob/Kalium: Kaliumpolyniobat wurde in wenig heißem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen auf 25—30° tropfenweise mit 10-proz. Essigsäure versetzt. Das ausgefällte und mit heißem, essigsäurehaltigem Wasser gewaschene Nioboxidhydrat wurde zu Nb_2O_5 verglüht. Im Filtrat wurde nach der Vorschrift von P. RAFF und W. BROTZ²³⁾ Kalium mit Kalignost bestimmt.

*Wasserverbrauch bei der Hydrolyse des Niob(V)-säureesters
mit Pyridinlösung:*

Lösung (ml)	Wassergehalt (mg)	Nb_2O_5 (mg)	H_2O/Nb
10	11.70	31.82	2.71
15	17.55	48.08	2.69
10	11.70	31.94	2.70
15	17.55	47.99	2.69
15	17.55	47.78	2.71

mit Urotropinlösung:

Lösung (ml)	Wassergehalt (mg)	Nb_2O_5 (mg)	H_2O/Nb
10	10.06	23.87	3.11
10	10.06	23.96	3.10
10	10.06	24.18	3.07
15	15.09	36.39	3.06
15	15.09	35.93	3.10
20	20.12	48.25	3.08

mit Ammoniaklösung:

Lösung (ml)	Wassergehalt (mg)	Nb_2O_5 (mg)	H_2O/Nb
25	27.76	66.66	3.07
20	22.20	53.37	3.07
15	16.66	40.14	3.06
15	16.66	39.39	3.07

mit Piperidinlösung:

Lösung (ml)	Wassergehalt (mg)	Nb_2O_5 (mg)	H_2O/Nb
10	12.4	30.29	3.02
10	12.4	29.80	3.07
10	12.4	29.46	3.10
15	18.6	45.14	3.04
15	18.6	44.84	3.06
15	18.6	43.91	3.12

mit Kaliumhydroxidhaltiger (I) bzw. Kaliummethylathaltiger (II) Lösung

Lösung (ml)	Wassergehalt (mg)	Nb_2O_5 (mg)	H_2O/Nb
I 10	13.69	32.30	3.13
I 10	13.69	32.08	3.15
I 10	13.69	32.09	3.15
I 10	13.69	32.38	3.12
II 30	30.03	70.18	3.16
II 30	30.03	70.06	3.16
II 20	20.02	46.81	3.16

²³⁾ Z. analyt. Chem. 133, 241 [1951].

Ammoniak und organische Basen wurden nach KJELDAHL bestimmt. Während *Ammoniak* und *Pyridin* direkt durch NaOH in Freiheit gesetzt und in überschüss. H₂SO₄ aufgefangen wurden, mußten die anderen Basen (auch Guanidin) vorher mit Selenreaktionsgemisch in konz. H₂SO₄ reduktiv aufgeschlossen werden. Der Endpunkt bei der Rücktitration der vorgelegten Schwefelsäure wurde konduktometrisch erfaßt.

Analysendaten der dargestellten Polyniobate

Verbindung	Mol.-Gew.	Basenoxid	Nb ₂ O ₅	Wasser- verbrauch (Mol/ g-Atom Nb)	H ₂ O
(Pyr ^a)H ₁₀ Nb ₂₄ O ₆₅	4071.0	Ber. (PyrH) ₂ O	21.64	78.36	2.71
		Gef. (PyrH) ₂ O	21.47	78.59	2.70
(Pip ^b)H ₈ H ₆ Nb ₁₂ O ₃₇	2402.2	Ber. (PipH) ₂ O	31.36	66.39	3.08
		Gef. (PipH) ₂ O	31.27	66.47	3.07
(Ur ^c)H ₅ H ₉ Nb ₁₂ O ₃₇	2422.0	Ber. (UrH) ₂ O	30.80	65.85	3.08
		Gef. (UrH) ₂ O	27.63	60.51	3.09
		Korr. (UrH) ₂ O	30.30	66.35	3.35
(NH ₄) ₆ H ₈ Nb ₁₂ O ₃₇	1823.2	Ber. (NH ₄) ₂ O	8.57	87.48	3.95
		Gef. (NH ₄) ₂ O	7.74	78.90	3.07
		Korr. (NH ₄) ₂ O	8.58	87.47	3.95
K ₈ Nb ₆ O ₁₉	1174.3	Ber. K ₂ O	32.09	67.91	3.17
		Gef. K ₂ O	28.60	61.43	3.15
		Korr. K ₂ O	31.77	68.23	

a) Pyr=Pyridin. b) Pip=Piperidin. c) Ur=Urotropin.