

wäßrigen Säuren und Laugen werden sie nicht verändert. Wasserfreies  $\text{AlCl}_3$  färbt die Lösung von (1a) und (1b) in Petroläther nach kurzer Zeit intensiv violett; (2a) und (2b) werden dabei nach längerem Stehen schwach grün. Cyclohexylisocyanid reagiert wie Phenylisocyanid mit Boralkylen.

Eingegangen am 10. Juli 1963 [Z 542]

- [1] J. D. S. Goulden, J. chem. Soc. (London) 1953, 997.  
 [2] Für die Aufnahme und Deutung sind wir Dr. A. Mannschreck, Heidelberg, zu großem Dank verpflichtet.  
 [3] G. M. Wyman, K. Niedenzu u. J. W. Dawson, J. chem. Soc. (London) 1962, 4068.

## Untersuchungen an Schwefel-Jod-Verbindungen III [1]

### Spektralphotometrischer Nachweis von Ladungsübergangs-Komplexen des Acceptors Schwefeldioxyd mit den Donatoren Jodid-Ion und Jod

Von Prof. Dr. J. Jander und Dipl.-Chem. G. Türk

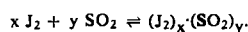
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg. und Anorg.-Chem. Laboratorium der TH München

Wir untersuchten spektralphotometrisch den Einfluß des Kations, der Temperatur, des pH-Wertes (in wäßriger Lösung) und des Lösungsmittels auf das Spektrum von Lösungen der bekannten [2] gelben Addukte von  $\text{SO}_2$  und Alkalimetalljodiden. Bei  $+20^\circ\text{C}$  zeigt das Absorptionsspektrum einer wäßrigen  $\text{KJ}/\text{SO}_2$ -Lösung ( $c_{\text{KJ}} = 0,1 \text{ m}$ ;  $c_{\text{SO}_2} = 8,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ ) eine breite Ladungsüberföhrungs-Bande mit einem Maximum bei  $341 \text{ m}\mu$ . Die Halbwertsbreite betrögt  $6800 \text{ cm}^{-1}$ . Das Absorptionsmaximum einer wäßrigen  $\text{NaJ}/\text{SO}_2$ -Lösung ist nur geringfügig verschoben:  $\lambda_{\text{max}} = 337 \text{ m}\mu$ ; das Kation beeinflußt also das Spektrum nicht nennenswert [3]. Das Bandenmaximum einer wäßrigen  $\text{KJ}/\text{SO}_2$ -Lösung ( $c_{\text{KJ}} = 0,1 \text{ m}$ ;  $c_{\text{SO}_2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ ) verschiebt sich von  $341 \text{ m}\mu$  bei  $+31,8^\circ\text{C}$  nach  $335 \text{ m}\mu$  bei  $+1^\circ\text{C}$ , wandert also mit fallender Temperatur zu kürzeren Wellenlängen. Eine pH-Wert-Erniedrigung bewirkt infolge des damit verbundenen Anstieges der  $\text{SO}_2$ -Konzentration eine starke Extinktionszunahme bei  $341 \text{ m}\mu$ . Bei  $+22,6^\circ\text{C}$  liegt das Absorptionsmaximum einer methanolischen  $\text{KJ}/\text{SO}_2$ -Lösung ( $c_{\text{KJ}} = 0,1 \text{ m}$ ;  $c_{\text{SO}_2} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ ) bei  $355 \text{ m}\mu$ , bei  $-31,7^\circ\text{C}$  bei  $347 \text{ m}\mu$ . Im Vergleich zu Wasser als Lösungsmittel wird die Bande in Methanol also rotverschoben.

Auf optischem Wege nach Briegleb [4] konnten wir die Existenz eines 1:1-Komplexes,  $\text{JSO}_2^-$ , in wäßriger Lösung nachweisen. Die Stabilitätskonstante des schwachen Komplexes läßt sich zu  $K_c^{20^\circ} \approx 1,0 \text{ l/Mol}$  abschätzen; aus Löslichkeitsdaten [5] berechneten wir  $K_c^{25^\circ} \approx 0,8 \text{ l/Mol}$ .

Die Ergebnisse zeigen [6], daß die gelben Addukte Ladungsübergangs-Komplexe im Sinne Mullikens [7] sind, bei denen die Jodid-Ionen als Donator, die  $\text{SO}_2$ -Molekeln als Acceptor fungieren. IR-spektroskopische Messungen in Acetonitril führten zu dem gleichen Ergebnis [3]. Das Termschema des Komplexes konnte vollständig berechnet werden [6,8]:  $W_N = \Delta H = -1,68$ ,  $W_0 = -0,12$ ,  $W_1 = 77,68$ ,  $W_E = 82,16 \text{ kcal/Mol}$ .

Während wir beim tensimetrischen Abbau einer Lösung von Jod in flüssigem  $\text{SO}_2$  bei  $-61,5^\circ\text{C}$  keinen Hinweis auf eine Additions-Verbindung erhielten [9], zeigen Tieftemperaturspektren dieser Lösung ( $\gamma_{\text{J}_2} = 7,7 \cdot 10^{-5}$ ) eine deutliche Blauverschiebung der Jodbande, die mit fallender Temperatur zunimmt. Der  $\lambda_{\text{max}}$ -Wert des Jods betrögt bei  $-14,7^\circ\text{C}$   $493,5 \text{ m}\mu$ , bei  $-41,8^\circ\text{C}$   $490 \text{ m}\mu$  und bei  $-73,5^\circ\text{C}$   $482,5 \text{ m}\mu$ . Die Blauverschiebung der Jodbande gilt als sicherer Nachweis einer Charge-Transfer-Komplexbildung gemäß der Gleichung



Die Stöchiometrie des Komplexes ist noch unbekannt, seine Stabilität ist gering. Seine Bildungsenthalpie bei  $-15^\circ\text{C}$  wird auf  $\Delta H \approx -2 \text{ kcal/Mol}$  geschätzt [6] und entspricht somit der Stabilität von Jod-Aromaten-Komplexen. In dem Komplex fungiert die Jod-Molekel als Donator, die  $\text{SO}_2$ -Molekel als Acceptor. Für die ungewöhnliche Donatorfunktion des Jodmoleküls gibt es einige Beispiele: den Autokomplex des Jods,  $\text{J}_4$  [10] und das komplexe Kation  $\text{J}_3^+$  [11].

Eingegangen am 16. Juli 1963 [Z 544]

- [1] 2. Mitteilung: J. Jander u. G. Türk, Chem. Ber. 95, 2314 (1962).  
 [2] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Band Jod, Verlag Chemie, Berlin 1933, S. 401.  
 [3] S. a. E. R. Lippincott u. F. Eugene, Spectrochim. Acta (London) 17, 123 (1961).  
 [4] G. Briegleb: Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe. Molekül- und Koordinationsverbindungen in Einzeldarstellungen, Springer-Verlag, Berlin, 1961, S. 199 ff.  
 [5] Ch. J. J. Fox, Z. physik. Chem. 41, 458 (1902).  
 [6] G. Türk, Dissertation, Universität Freiburg/Brsg., 1963.  
 [7] R. S. Mulliken, J. physic. Chem. 56, 801 (1952).  
 [8] Für die Bedeutung der einzelnen Energiewerte siehe [3] S. 3.  
 [9] S. a. G. Jander u. H. Mesech, Z. physik. Chem. 183A, 121 (1939).  
 [10] G. Kortüm u. H. Koffer, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 67 (1963).  
 [11] J. Arotsky, H. C. Mishra u. M. C. R. Symons, J. chem. Soc. (London) 1962, 2582.

## Über Amide und Imide des vierwertigen Titans und Zirkons

Von Prof. Dr. O. Schmitz-DuMont, G. Mietens und B. Ross

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

Die Amide des dreiwertigen Titans, Chroms und Kobalts wurden aus Lösungen von  $\text{K}_3[\text{Ti}(\text{SCN})_6]$  [1],  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$  [2] in flüssigem  $\text{NH}_3$  durch Fällung mit der äquivalenten Menge  $\text{KNH}_2$  als amorphe Niederschläge erhalten. Es wurde versucht, analog die Amide des vierwertigen Titans und Zirkons darzustellen.

$\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$  (1), das nach M. Schmeisser [3] durch Umsatz von  $\text{TiCl}_4$  mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  erhalten wurde, löst sich mit gelber Farbe unter teilweiser Ammonolyse in flüssigem  $\text{NH}_3$ . Dabei fallen geringe Mengen des orangegelben  $\text{Ti}(\text{NH}_2)_{2,83}(\text{NH}_3)_x(\text{NO}_3)_{1,17}$  ( $x = 1,08 - 1,15$ ) aus. Der Umsatz von (1) mit  $\text{KNH}_2$  (1:4) führt zu einem braunen Produkt, das ziemlich genau der Formel  $\text{Ti}(\text{NH}_2)_4$  entspricht. Unter Vertiefung der Farbe spaltet es beim Überleiten von  $\text{N}_2$  selbst bei  $-78^\circ\text{C}$   $\text{NH}_3$  ab und geht wahrscheinlich in das Imid über, das noch nicht analysiert werden konnte, weil es explodiert.

Das aus Zirkonhydroxyd und Salpetersäure dargestellte, noch  $\text{HNO}_3$  enthaltende, kristalline  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{HNO}_3$  eignet sich nicht für die Gewinnung von  $\text{Zr}(\text{NH}_2)_4$ , da es mit flüssigem  $\text{NH}_3$  einen Zr-, N- und O-haltigen uneinheitlichen Niederschlag ergibt.

Durch Umsatz von  $\text{ZrCl}_4$  mit  $\text{KSCN}$  in Acetonitril wurde  $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{SCN})_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (2) erhalten, das beim Erhitzen im Vakuum auf  $90^\circ\text{C}$  alles  $\text{CH}_3\text{CN}$  abgibt. Das acetonitrilfreie Komplexsalz löst sich mit schwach gelber Farbe in flüssigem  $\text{NH}_3$ ; nach dem Abdampfen des  $\text{NH}_3$  verbleibt  $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{SCN})_6] \cdot 4\text{NH}_3$ . Bei Zusatz von  $\text{KNH}_2$  zu einer Lösung von acetonitrilfreiem (2) (4:1) fällt ein schwach gelblicher Niederschlag aus, der nach dem Überleiten von  $\text{N}_2$  bei  $22^\circ\text{C}$  die Zusammensetzung  $\text{Zr}(\text{NH})_2$  besitzt. Das amorphe Imid ist im Gegensatz zu der Titanverbindung nicht explosiv.

Eingegangen am 10. Juli 1963 [Z 552]

- [1] O. Schmitz-DuMont u. G. Broja, Z. anorg. allg. Chem. 258, 307 (1949).  
 [2] O. Schmitz-DuMont, J. Pilzecker u. H. F. Piepenbrink, Z. anorg. allg. Chem. 248, 175 (1941).  
 [3] M. Schmeisser, Angew. Chem. 67, 493 (1955).