

117. Darstellung und spektroskopische Untersuchungen von Kupferkomplexen mit verschiedenen Mikrostrukturen, III Komplexe mit dreifach koordiniertem Kupfer (II)

von **W. Ludwig** und **M. Textor**

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

(2. IV. 71)

Zusammenfassung. Die Existenz monomerer Teilchen CuCl_3^- und CuBr_3^- wird bestätigt. Ihre Elektronenspektren ohne Störung durch Fremdteilchen werden mitgeteilt und auf der Basis der Molekelorbital-Theorie interpretiert. Ausserdem wird gezeigt, dass alle theoretisch möglichen Komplexe mit gemischtem Chloro-Bromo-Ligandensystem existieren, und dass dreifach koordiniertes Cu^{II} weicher ist als Kupfer mit den normalen Koordinationszahlen 4 bzw. 6. In nichtkoordinierenden Lösungsmitteln sind die Teilchen planar und assoziieren sich bei den erreichbaren Konzentrationen nicht merklich. Der erste erlaubte Elektronentransfer-Übergang ist von kleiner Halbwertsbreite und wird bei den Mischkomplexen nicht aufgespalten, sondern ändert seine Energie symbath mit der mittleren optischen Ligand-Elektronegativität bei sukzessivem Austausch der einzelnen Halogenidliganden. In den Elektronentransferzuständen liegt demnach in Übereinstimmung mit der Erwartung aus der Molekelorbital-Theorie eine kollektive Oxydation der Liganden vor. Relativistische Effekte (Spin-Bahn-Kopplung) haben selbst beim Tribromokomplex keinen auffallenden Einfluss auf das Elektronentransferspektrum. Schliesslich werden die Elektronenspektren der CuX_3^- mit denjenigen der CuX_4^{2-} -Komplexe verglichen.

1. Einleitung. – Auf Grund früherer Untersuchungen an Cu^{II} /Halogenid-Systemen in verschiedenen Lösungsmitteln, insbesondere von *Barnes & Hume*, *Furlani & Morpurgo*, *Schneider & Zelewsky* [1], wurde die Existenz von Teilchen der Zusammensetzung CuCl_3^- und CuBr_3^- für wahrscheinlich gehalten. Es war jedoch nicht auszuschliessen, dass es sich um Assoziate $\text{Cu}_2\text{X}_6^{2-}$ handelte [2]. In den verwendeten Lösungsmitteln existieren Gleichgewichte zwischen verschiedenen Komplexteilchen, so dass eine Ermittlung der vollständigen und korrekten Elektronenspektren der einzelnen Spezies Schwierigkeiten bereitete. Aussagen über die Struktur waren darüber hinaus auch deshalb erschwert, weil man mit einer Beeinflussung der Stereometrie durch Solvateilchen rechnen musste.

Festkörper mit Trihalogenocuprat-Ionen konnten bisher – offenbar wegen der starken Tendenz des Cu^{II} , durch Ausbildung von Halogenidbrücken die Koordinationszahl zu erhöhen – nicht hergestellt werden. Ein charakteristischer Fall ist KCuCl_3 , dessen Kristallstruktur von *Willett et al.* [3] bestimmt worden ist: Es enthält das durch Brückenkomplexbildung entstandene planare Dimere $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ als Baugruppe. Diese Komplexeinheiten sind im Kristall dann noch so gestapelt, dass sich zwischen ihnen weitere Halogenidbrücken mit grösserem Cu-Cl-Abstand ausbilden können und das Cu^{II} – wie so häufig – von 4 + 2 Liganden der Mikrosymmetrie D_{4h} (gestrecktes Oktaeder) umgeben ist.

Wir interessierten uns zunächst für die möglichst ungestörten Teilchen CuX_3^- und hofften, sie in inerten Lösungsmitteln rein herstellen, ihre Struktur bestimmen und

ihre Elektronenspektren verstehen zu können. Der besondere Reiz dieser Komplexe lag für uns in ihrer Einfachheit, und wir versprachen uns einigen Aufschluss auch im Hinblick auf die Interpretation der Spektren anderer Kupfer- bzw. Halogenid-Komplexe. Ferner wollten wir versuchen, etwa durch Variation des Kations, auch im Festkörper trigonale Kupferkomplexe zu erhalten.

2. Resultate. – A.) *Untersuchungen in Lösung.* Während die wasserfreien Kupferhalogenide in Methylenchlorid schwer löslich sind, lassen sie sich bei Zusatz der entsprechenden Tetra-*n*-butylammoniumhalogenide ((TBA)X) darin gut lösen. Bei Verwendung genau äquimolarer Mengen von CuX_2 und (TBA)X erhält man im Falle von $\text{X} = \text{Cl}$ eine orangefarbene, im Falle von $\text{X} = \text{Br}$ eine grüne Lösung, deren Spektren in den Fig. 1 und 2 sowie der Tab. 1 wiedergegeben sind. Jede Lösung enthält unter diesen Bedingungen offensichtlich nur ein einziges komplexes Teilchen, das sich im Spektrum bemerkbar macht, denn bei Änderung der Totalkonzentration tritt keine nennenswerte qualitative Änderung der Absorptionskurven ein. Beim besser löslichen Bromokomplex verfolgten wir die Spektren bei Konzentrationsänderungen um mehr als 3 Zehnerpotenzen, ohne bei irgendeiner Konzentration fremde Banden feststellen zu können. Solche treten erst auf, wenn man die (TBA)X-Konzentration relativ zur Konzentration des CuX_2 erhöht. Die erste neue Bande, die bei sukzessiver Änderung der Konzentrationsverhältnisse in diesem Sinne auftritt, ist eine bei 24,7 kK (wenn $\text{X} = \text{Cl}$) bzw. 19,0 kK (wenn $\text{X} = \text{Br}$)¹. Sie ist charakteristisch für das bekannte Teil-

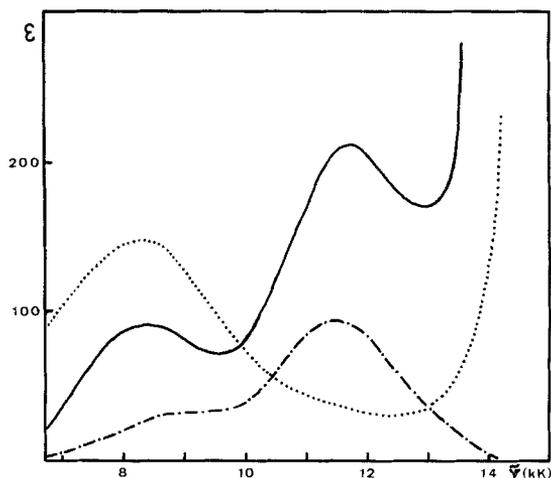


Fig. 1. Extinktionskurven

- (C₄H₉)₄NCuBr₃ in CH₂Cl₂
- (C₄H₉)₄NCuBr₃ in Dioxan
- · - · (C₄H₉)₄NCuCl₃ in CH₂Cl₂

¹) Um das Auftreten des Teilchens CuX_4^{2-} im Spektrum gerade erkennen zu können, ist im Falle des Bromokomplexes ein deutlich grösseres Konzentrationsverhältnis (TBA)X/ CuX_2 notwendig als im Falle des Chlorokomplexes, was auf die Stabilitätsreihenfolge $\text{CuBr}_3^- > \text{CuCl}_3^-$ und $\text{CuCl}_4^{2-} > \text{CuBr}_4^{2-}$ zurückzuführen ist.

Tabelle 1. *Spektrophotometrische Daten der Komplexe in Lösung*

Komplexe	LF.-Banden [cm ⁻¹] ^{a)}		ET.-Banden [cm ⁻¹] ^{a)}			
(C ₄ H ₉) ₄ NCuCl ₃						
in CH ₂ Cl ₂	9100 <i>Sch</i> (33)	11 500 (95)	21 200 (2 200)	31 000 (3 800)	39 400 (3 900)	
in CH ₃ CN	9 500 (71)	11 200 (76)	21 700 (1 400)	32 100 (3 900)	39 000 (3 200)	
(C ₄ H ₉) ₄ NCuBr ₃						
in CH ₂ Cl ₂	8 450 (90)	11 800 (210)	15 500 (2 700)		22 700 (2 700)	26 800 (4 300)
in CH ₂ Br ₂	8 350 (93)	11 600 (196)	15 300 (2 400)		22 400 (2 350)	26 500 (3 850)
in CH ₃ CN ^{b)}		11 100 (290)	15 700 (2 000)	19 200 <i>Sch</i>	23 000 (2 800)	27 400 (6 300)
in Dioxan	8 200 (145)		16 100 (1 400)	20 000 <i>Sch</i>	23 800 (1 450)	27 400 (3 050)
((C ₄ H ₉) ₄ N) ₂ [CuCl ₄]						
in CH ₂ Cl ₂ ^{c)}	8 650 (145)			24 500 (2 140)	29 400 <i>Sch</i> (4 720)	34 100 (1 570)
((C ₄ H ₉) ₄ N) ₂ [CuBr ₄]						
in CH ₂ Br ₂ ^{c)}	8 350 (125)		16 300 (545)	18 600 (1 070)	23 500 <i>Sch</i> (690)	29 000 (2 900)
in CH ₃ CN ^{b)}	9 100 (160)		16 400 (1 260)	18 900 (2 000)	23 500 <i>Sch</i> (6 300)	28 600 (6 300)
<i>Halogen-Mischkomplexe</i> ^{d)}						
in CH ₂ Cl ₂						
[Cl ⁻] ₀ : [Br ⁻] ₀ = 2:1				17 200 <i>Sch</i> (420)	18 900 (590)	21 200 (735)
[Cl ⁻] ₀ : [Br ⁻] ₀ = 1:1			15 500 <i>Sch</i> (860)	17 100 (920)	18 900 (690)	21 200 <i>Sch</i>
[Cl ⁻] ₀ : [Br ⁻] ₀ = 1:2			15 600 (1 280)	17 200 <i>Sch</i> (800)	19 000 <i>Sch</i> (350)	

^{a)} Molarer Extinktionskoeffizient in Klammern, *Sch* = Schulter.

^{b)} [1].

^{c)} Nahezu gesättigte Lösungen von (C₄H₉)₄NX.

^{d)} Totale Kupferkonz. = 2 · 10⁻³ M; totale Halogenidkonz. = 6 · 10⁻³ M.

chen CuX₄²⁻, das man bei höherer Überschusskonzentration an (TBA)X in einem solchen System erhalten kann. Die spektroskopischen Daten finden sich ebenfalls in Tab. 1.

Das beschriebene Verhalten der Lösungen legt die Existenz von Komplexen CuX₃⁻ nahe, schliesst aber nicht ganz aus, dass mehrkernige Brückenkomplexe, insbesondere das eingangs erwähnte Cu₂X₆²⁻, in welchen Cu^{II} eine höhere Koordinationszahl als 3 hätte, vorliegen. Wir bestimmten daher das Molgewicht des Chlorokomplexes in Methylchlorid mittels Dampfdruck-Osmometrie. Das Resultat liess nur den Schluss zu, dass der monomere Komplex als Ionenassoziat (TBA)[CuCl₃] vorliegt.

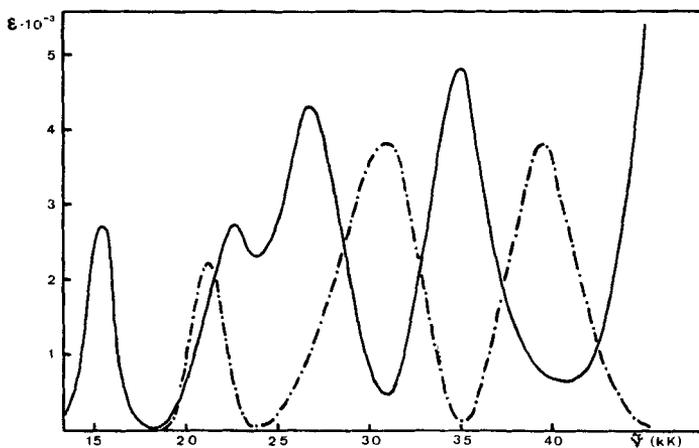


Fig. 2. Extinktionskurven

— $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCuBr}_3$
 - - - $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCuCl}_3$

Bereits ein flüchtiger Vergleich der Spektren des Chloro- und des Bromo-Komplexes (Fig. 1 und 2) lässt Strukturgleichheit erkennen. Da ausserdem Chlorid ein besserer Brückenkomplexbildner ist als Bromid, ist das analoge Ionenassoziat auch für den Bromokomplex anzunehmen.

Die Lösungen der CuX_3^- -Komplexe in Methylenchlorid sind mindestens über mehrere Stunden stabil. Es tritt in dieser Zeit auch am Tageslicht keine merkliche Reduktion zu Cu^{I} ein. Im System $(\text{TBA})\text{Br}/\text{CuBr}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ gibt es jedoch einen raschen Austausch des Br gegen Cl aus dem Methylenchlorid, wenn das Konzentrationsverhältnis TBA/CuBr_2 2:1²⁾ oder grösser ist. Die Austauschgeschwindigkeit nimmt mit der Konzentration an freiem $(\text{TBA})\text{Br}$ zu, so dass erst nach mehreren Tagen oder auch schon nach einigen Stunden über die verschiedenen Zwischenstufen eine praktisch vollständige Umsetzung zum Endprodukt CuCl_4^{2-} stattgefunden hat. Methylenchlorid ist daher ein geeignetes Lösungsmittel zur Untersuchung von CuCl_3^- und CuBr_3^- , es ist jedoch kaum brauchbar, um das korrekte Spektrum von CuBr_4^{2-} zu ermitteln, da dessen quantitative Bildung einen grösseren Überschuss an $(\text{TBA})\text{Br}$ erfordert. In Tab. 1 sind daher die Daten von CuBr_4^{2-} in Methylenbromid angegeben.

Die *Elektronenspektren* der Lösungen von CuCl_3^- und CuBr_3^- in CH_2Cl_2 bzw. CH_2Br_2 lassen sich zwanglos in Ligandenfeld(LF.)- und Elektronentransfer(ET.)-Spektren teilen. Der geringe Unterschied der Lagen der ersten beiden Banden des Chloro- im Vergleich zum Bromokomplex und die Grösse der Extinktionskoeffizienten charakterisieren sie als LF.-Banden (Fig. 1). Allen übrigen Banden (Fig. 2) liegen zweifellos ET.-Übergänge vom Ligandensystem zum einzigen *d*-Akzeptororbital des Zentral-Ions zugrunde. Wie wegen der verschiedenen Elektronegativitäten von Cl und Br zu erwarten, treten diese Banden beim Chlorokomplex bei deutlich höherer Energie auf als beim Bromokomplex.

²⁾ Hier liegen CuBr_3^- , CuBr_4^{2-} und $(\text{TBA})\text{Br}$ in Konzentrationen gleicher Grössenordnung vor.

Fig. 1 und Tab. 1 enthalten auch das Spektrum bzw. die spektroskopischen Daten einer Lösung äquimolarer Mengen (TBA)Br und CuBr_3^- in dem stärker koordinierenden Lösungsmittel Dioxan. Man erkennt, dass auch hier hauptsächlich CuBr_3^- vorliegt. Die Komplexeilchen sind jedoch durch Solvatation stärker gestört, denn statt der zwei LF.-Banden bei 8,45 kK und 11,8 kK der Methylenchloridlösung gibt es nur noch eine bei 8,2 kK. Es ist offenbar eine Verschiebung der ersteren nach kleineren Wellenzahlen eingetreten. Das übrige Spektrum ist demjenigen der Methylenchloridlösung qualitativ ähnlich (Tab. 1). Alle ET.-Banden sind etwas UV.-verschoben. Es tritt jedoch eine schwache Bande bei 20,0 kK auf, die das Spektrum vom CuBr_3^- in Methylenchlorid nicht enthält. Möglicherweise ist diese Bande auf die veränderte Solvatation des Teilchens CuBr_3^- zurückzuführen. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass sie von einem anderen Komplexeilchen stammt³⁾, denn die Dioxanlösung scheint eine kompliziertere Zusammensetzung zu haben, ähnlich wie es bei anderen stärker solvatisierenden oder koordinierenden Lösungsmitteln der Fall ist [1].

Die *Infrarotspektren* der Trihalogenokomplexe mit den Kationen Tetra-*n*-butylammonium, Tetraphenylphosphonium und Tetraphenylarsonium untersuchten wir im Bereich von 200–400 cm^{-1} in Methylenbromid, das hier durchlässiger als Methylenchlorid ist. Die Daten sind zusammen mit ausgewählten Beispielen für tetraedrische und planar-dimere Teilchen in Tab. 3 zusammengestellt.

Alle CuCl_3^- -Verbindungen haben in CH_2Br_2 eine intensive Absorption bei etwa 380, der Bromokomplex bei 312 cm^{-1} . Ein solcher Unterschied wird bei Chloro- und Bromokomplexen allgemein beobachtet. Die Energie dieser Absorption ist jedoch deutlich höher als bei Kupferkomplexen mit grösserer Koordinationszahl, liegen doch die Kupfer-Halogen-Streckschwingungen üblicherweise im Gebiet zwischen 222 und 368 cm^{-1} (Cu–Cl) bzw. 168 und 278 cm^{-1} (Cu–Br) [4]. Mit Tetraphenylphosphonium oder Tetraphenylarsonium als Kation sind keine weiteren intensiveren Banden zu erkennen, wenn man von der kation-internen Absorption des Tetraphenylarsonium-Ions absieht. (TBA) CuCl_3 besitzt jedoch eine zweite Bande bei 320 und der analoge Bromokomplex bei 264 cm^{-1} .

B.) Mischkomplexe. Wegen der kinetischen Labilität der Kupferkomplexe lassen sich in Methylenchlorid Chloro-Bromo-Mischkomplexe herstellen, indem man CuCl_3^- - und CuBr_3^- -Lösungen miteinander mischt oder Kupferhalogenide zusammen mit (TBA)X auflöst. Bei konstantem Molverhältnis Cu^{II} /Gesamthalogenid 1:3 sollten nach kurzer Zeit die Komplexe der allgemeinen Formel $[\text{CuCl}_x\text{Br}_{3-x}]^-$ ($x = 0, 1, 2, 3$) im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. Da die erste ET.-Bande beider CuX_3^- -Komplexe genügend weit von der nächsten Bande entfernt ist, lassen sich alle Komplexe spektroskopisch leicht nachweisen. In Fig. 3 sind einige Absorptionskurven, die zu ausgewählten Cl/Br-Verhältnissen gehören, wiedergegeben. Die Variation dieses Verhältnisses lässt eindeutig erkennen, dass nur vier Banden im Bereich von 15,5 kK (1. ET.-Übergang des CuBr_3^-) bis 21,2 kK (1. ET.-Übergang des CuCl_3^-) auftreten. Diese Banden gehören offensichtlich (mit steigender Wellenzahl) zu CuBr_3^- , CuClBr_2^- , CuCl_2Br^- und CuCl_3^- und jedes Teilchen hat nur einen einzigen nicht-aufgespaltenen Übergang in diesem Bereich.

³⁾ In Methylenchlorid und -bromid lässt sich das Auftreten von CuBr_4^{2-} durch eine Bande an dieser Stelle erkennen.

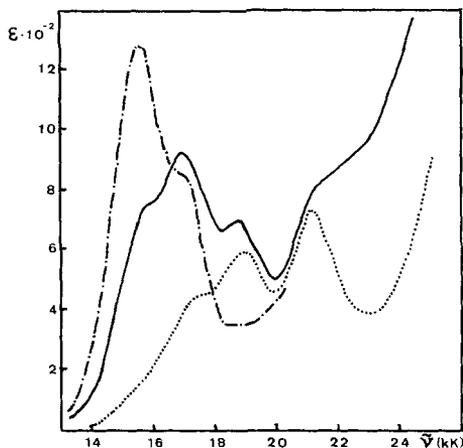
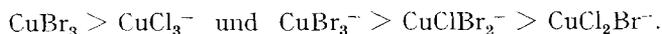


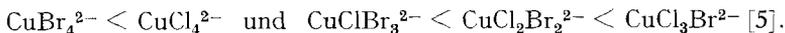
Fig. 3. Extinktionskurven

- - - - - $[\text{Br}^-]:[\text{Cl}^-] = 2:1$
 ———— $[\text{Br}^-]:[\text{Cl}^-] = 1:1$
 ······ $[\text{Br}^-]:[\text{Cl}^-] = 1:2$

Durch einen Vergleich einer rein statistischen Verteilung von Cl^- und Br^- mit den aus den Spektren bestimmten Konzentrationen der vier Komplexe ermittelten wir noch die Stabilitätsreihenfolgen:



Bei den Komplexen mit dreifach koordiniertem Cu^{II} ist demnach der Gang der Stabilitäten umgekehrt als bei den Kupferhalogenidkomplexen mit vier Liganden:



Nach dem Konzept der *harten* und *weichen* Ionen ist Cu^{2+} in Trihalogenokomplexen als *weich*, in Tetrahalogenokomplexen als *hart* zu bezeichnen. *Härte* bzw. *Weichheit* eines Metall-Ions scheinen also auch von der Koordinationszahl abhängig zu sein.

C.) *Festkörper*. Nach den unter 4. beschriebenen Methoden stellten wir auch einige kristalline Festsubstanzen der Zusammensetzung (Kation) CuX_3 mit Tetra-*n*-butylammonium, Tetraphenylphosphonium oder Tetraphenylarsonium als Kation her. Fig. 4 gibt einige Reflexionsspektren wieder. Bei einem Vergleich der letzteren mit den Lösungsspektren der Ionenassoziate stellt man – unter Berücksichtigung der Kationen-Absorption ($(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$ 36,8, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$ 37,6 kK) – eine deutliche Ähnlichkeit fest. Diese ist jedoch nicht so weitgehend, dass auf relativ wenig gestörte Teilchen CuX_3^- , wie sie in Methylenchloridlösung vorliegen, geschlossen werden kann. Die grösste Ähnlichkeit zwischen Reflexions- und Lösungsspektren liegt bei $(\text{TBA})\text{CuCl}_3$ und $(\text{TBA})\text{CuBr}_3$ vor. Das Reflexionsspektrum im LF.-Bereich besteht in beiden Fällen noch aus zwei Banden, die jedoch bei kleineren Wellenzahlen liegen und damit eine Störung durch eine gewisse Assoziation der Komplexeilchen andeuten. Das Festkörperspektrum im ET.-Bereich enthält alle Banden des CH_2Cl_2 -Lösungsspektrums

bei fast den gleichen Wellenzahlen, ausserdem aber eine weitere schwache Bande bei 24,8 kK (Chlorokomplex) bzw. 19,3 kK (Bromokomplex). Es besteht dadurch aber andererseits sehr weitgehende Ähnlichkeit mit dem oben beschriebenen ET.-Spektrum der Dioxanlösung wie auch demjenigen der Lösung in Acetonitril [1]. Man vergleiche die Daten in Tab. 1 und 2.

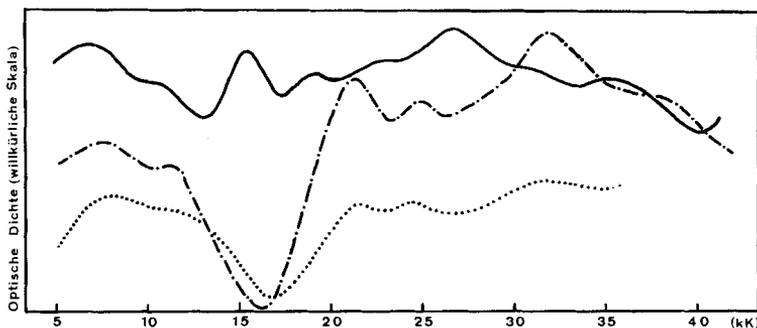


Fig. 4. Reflexionsspektren

— (C₄H₉)₄NCuBr₃
 - - - (C₄H₉)₄NCuCl₃
 ····· (C₆H₅)₄PCuCl₃

Tabelle 2. Daten der Festkörperspektren bei diffuser Reflexion

Komplex	LF.-Banden [cm ⁻¹] ^{a)}	ET.-Banden [cm ⁻¹] ^{a)}					
(C ₄ H ₉) ₄ NCuCl ₃	~7800 11000	21100	24800	28600 <i>Sch</i>	31800	38500 <i>Sch</i>	
(C ₆ H ₅) ₄ PCuCl ₃	~8000 11100 <i>Sch</i>	21600	24400		31900		
(C ₆ H ₅) ₄ AsCuCl ₃	~8500 11100 <i>Sch</i>	21700	24600		31900		
(C ₄ H ₉) ₄ NCuBr ₃	~6700 11100 <i>Sch</i>	15400	19300	23000	26700	30800 <i>Sch</i>	35100
((C ₄ H ₉) ₄ N) ₂ [CuCl ₄]	9430	22200 <i>Sch</i>	25000	29400 <i>Sch</i>	34000	42000	
((C ₄ H ₉) ₄ N) ₂ [CuBr ₄]	8300	16600	19000	23800	29000	36500	

^{a)} *Sch* = Schulter.

Noch ausgeprägter erscheint die Ähnlichkeit der beiden Festkörper (TBA)₄NCuX₃ mit den entsprechenden Ionenassoziaten in CH₂Cl₂ oder CH₂Br₂ in den Infrarotspektren. Wie man in Tab. 3 sieht, ändert sich die Lage der energetisch höchsten Bande (Cu-X-Streckschwingung) nur wenig, so dass eine Erhöhung der Koordinationszahl im Festkörper bei gleichzeitiger Ausbildung einer der gewöhnlichen Mikrosymmetrien des Cu^{II} kaum angenommen werden kann. Bei den Festkörpern (C₆H₅)₄PCuCl₃ und (C₆H₅)₄AsCuCl₃ hat die energetisch höchste Bande eine deutlich kleinere Wellenzahl und unterscheidet sich nicht mehr stark von vergleichbaren Banden anderer Kupferhalogenid-Komplexe, vor allem des oben erwähnten KCuCl₃ bekannter Struktur.

Tabelle 3. Daten der Infravotspektren

Komplexe	Bandenmaxima der Kupfer-Halogen-Schwingungen [cm^{-1}] ^{a)}				
$(C_4H_9)_4NCuCl_3$ in CH_2Br_2 Festkörper	386 (s)	320 (s)			
	380 (m)	319 (s)	306 (s)	249 (m)	225 (w)
$(C_6H_5)_4PCuCl_3$ in CH_2Br_2 Festkörper	383 (s)				
		329 (s)	309 (s)	257 (m)	220 (w)
$(C_6H_5)_4AsCuCl_3$ in CH_2Br_2 Festkörper	383 (s)				
		329 (s)	309 (s)	262 (m)	225 (w)
$(C_4H_9)_4NCuBr_3$ in CH_2Br_2 Festkörper	312 (s)	264 (m)			
	307 (m)	251 (m)	228 (s)		
$((C_2H_5)_4N)_2[CuCl_4]^{b)}$ $((C_2H_5)_4N)_2[CuBr_4]^{b)}$	289 (s)	268 (s)	247 (m)		
	248 (Sch)	222 (s)			
$KCuCl_3^c)$ $KCuBr_3^c)$	301 (s)	278 (s)	236 (m)	193 (m)	
	237 (s)	224 (s)	168 (w)	122 (w)	

a) s = hohe Intensität, m = mittlere Intensität, w = kleine Intensität, Sch = Schulter.

b) [6].

c) [7].

3. Diskussion. – A.) *Struktur der CuX_3^- -Komplexe.* Entgegen früheren Untersuchungen ist es auf Grund der Lösungsspektren in CH_2Cl_2 bzw. CH_2Br_2 ganz eindeutig so, dass die Ligandenfeldspektren der CuX_3^- -Komplexe aus zwei deutlich getrennten Banden bestehen. Ihr grosser Abstand kann bei einem Teilchen MX_3 kaum anders als durch eine planare oder nahezu planare Anordnung von Liganden und Zentralatom erklärt werden, so dass die wahrscheinlichste effektive Symmetrie D_{3h} ist (s. Fig. 5). Die genaue Symmetrie ist zwar sicherlich niedriger, etwa C_{3v} oder C_{2v} ,

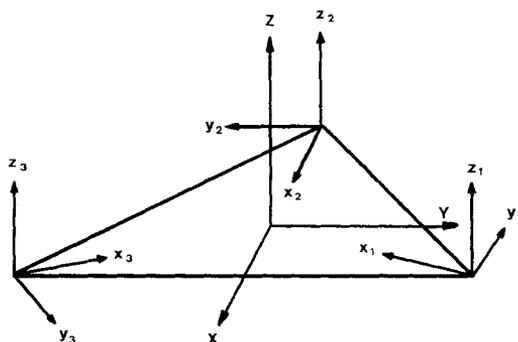


Fig. 5. Koordinatensystem der D_{3h} -Komplexe

z. B. infolge Störung durch das assoziierte Kation oder/und durch eine *Jahn-Teller*-Verzerrung, da ein D_{3h} -Teilchen einen E-Grundzustand hätte. Dem *Jahn-Teller*-Theorem würde eine Verzerrung nach C_{2v} (in der Molekelebene), nicht aber eine nach

C_{3v} (Cu ausserhalb der Ligandenebene) genügen, da auch hier ein E -Grundzustand vorläge, dessen Entartung aufgehoben werden müsste. Die Elektronenspektren lassen jedoch auf eine Abweichung von D_{3h} kaum schliessen, denn eine Bandenaufspaltung lässt sich nirgends erkennen. Allenfalls könnte man die verhältnismässig grosse Halbwertsbreite der ersten LF.-Bande für eine gewisse Abweichung von D_{3h} verantwortlich machen, doch wirken sich auch relativistische Effekte (Spin-Bahn-Kopplung) und natürlich das Auftreten gewisser Schwingungsspezies ebenso aus.

Die Infrarotspektren bestätigen im wesentlichen die auf Grund der Elektronenspektren anzunehmende Symmetrie. Die Ionenassoziate $(C_6H_5)_4PCuCl_3$ und $(C_6H_5)_4AsCuCl_3$ haben, wie für D_{3h} -Symmetrie des $CuCl_3^-$ zu erwarten, nur eine infrarot-aktive Cu-Cl-Streckschwingung (e'). $(TBA)CuCl_3$ und $(TBA)CuBr_3$ zeigen jedoch im Lösungsspektrum noch eine zweite Bande, deren Auftreten vermutlich auf eine etwas stärkere Störung des Kupferkomplexes durch das TBA-Kation zurückzuführen ist. Die Abhängigkeit der Elektronenspektren von der Verschiedenheit der drei Kationen ist bei den Lösungen dagegen unerheblich.

Strukturvorschläge für die Kupferkomplexe in den Festkörpern $(Kation)CuX_3$ können wir gegenwärtig noch nicht machen. Wir haben jedoch die Absicht, demnächst eine Röntgen-Strukturbestimmung an den Präparaten, die eine neue Struktur erwarten lassen, durchzuführen⁴⁾.

B. Ligandenfeldspektren. Unter den Symmetrieeoperationen der Punktgruppe D_{3h} werden die 3d-Orbitale des Kupfer-Ions gemäss den irreduziblen Darstellungen a_1' (dz^2), e'' (dxz , dyz) und e' (dxy , $dx^2 - y^2$) transformiert. Die energetische Reihenfolge der antibindenden MO's, an welchen sich diese d-Orbitale am stärksten beteiligen, lässt sich auf Grund qualitativer theoretischer Erwägungen und experimenteller Resultate vorhersagen. Das energetisch höchste Orbital ist e' , da es sowohl durch σ - als auch durch π -antibindende Effekte destabilisiert wird. e'' ist dagegen nur π -antibindend und a_1' , da es sich hauptsächlich längs der z -Achse erstreckt, schwächer σ -antibindend als e' . Dass a_1' das stabilste dieser Orbitale ist, kann mit theoretischen Argumenten allein nicht sicher vorausgesagt werden. Auf Grund von Untersuchungen an anderen planaren Komplexen der Symmetrie D_{4h} , D_{2h} und ähnlichen gilt es aber heute als experimentell gesichert, dass das « dz^2 » das energetisch niedrigste Orbital ist [8] [9]. Planare trigonale Komplexe von Übergangsmetallen waren bisher nicht bekannt, doch besteht kaum ein Zweifel, dass dasselbe auch für diese zutrifft.

Für den Grundzustand ergibt sich damit die MO-Konfiguration $(a_1')^2 (e'')^4 (e')^3$ und man erwartet zwei LF.-Übergänge, die im wesentlichen den beiden Einelektron-Orbital-Energiedifferenzen entsprechen. Wie schon unter 2. beschrieben, besteht das LF.-Spektrum der CuX_3^- -Komplexe tatsächlich aus zwei Banden, die wir daher den Übergängen $e'' \rightarrow e'$ und $a_1' \rightarrow e'$ zuordnen. Die erste Bande hat eine wesentlich grössere Halbwertsbreite als die zweite, und das entspricht völlig der Erwartung, da der *Jahn-Teller*-Effekt wie die Spin-Bahn-Kopplung zwar eine «Aufspaltung» des angeregten Zustandes ${}^2E''$, nicht aber des (energetisch höherliegenden) ${}^2A_1'$ -Terms bewirken können. Eine weitere experimentelle Stütze für die Indizierung ist die offensichtlich starke Solvationsabhängigkeit der zweiten LF.-Bande, die sich beispielsweise in den Unterschieden der Spektren der Methylenchlorid- und der Dioxan-

⁴⁾ M. T. in Zusammenarbeit mit der Röntgen-Abteilung am Institut.

Lösung sehr deutlich bemerkbar macht. Ein Wechsel zum stärker koordinierenden Dioxan sollte vor allem die Energie des stark z -störungsempfindlichen a'_1 -Orbitals erhöhen und dadurch den Übergang nach ${}^2A'_1$ in Richtung kleinerer Wellenzahlen verschieben. In Dioxan ist die Verschiebung der zweiten LF.-Bande in dieser Richtung so stark, dass nur noch eine einzige Bande auftritt.

Besonders in Systemen ohne Inversionszentrum kann eine Mischung von LF.- und ET.-Zuständen auch über grössere Energieunterschiede hinweg noch eintreten [10]. Mit zunehmender Mischung würde schliesslich eine Klassifizierung nach diesen beiden Typen angeregter Zustände ihren Sinn verlieren, und deren Beschreibung durch eine einzige MO-Konfiguration wäre nicht mehr näherungsweise richtig. Bei den hier untersuchten Komplexen ist das jedoch nicht in erheblichem Masse der Fall. Es kann allenfalls eine geringe derartige Mischung Grund für die beobachtete, etwas höhere Intensität der LF.-Banden im Bromokomplex sein.

C. Elektronentransferspektren. Der erste erlaubte ET.-Übergang tritt im Trichlorokomplex bei 21,2 kK, im Tribromokomplex bei 15,6 kK auf. Die zugehörige Bande hat in beiden Fällen eine mittlere Intensität und ist symmetrisch. Ihre Interpretation als Übergang $1a'_2 \rightarrow 3e'$ (siehe Tab.4) ist kaum problematisch, da die niedrige Energie und die Tatsache, dass $1a'_2$ das einzige nicht-bindende Ligand-MO ist, diese Indizierung bereits sehr nahe legt. Interessant ist jedoch ein Vergleich mit den Spektren der von uns früher diskutierten CuL_2X_2 -Komplexe⁵⁾ [9], der als Stütze der Interpretation benützt werden kann. Bei diesen Komplexen tritt der erste ET.-Übergang von einem nicht-bindenden Orbital (der dort symmetrieverboten ist) bei 23,5–24 kK bzw. 17,6–19,5 kK auf. Eine kleinere Wellenzahl bei den D_{3h} -Komplexen ist zu erwarten, denn eine niedrigere Koordinationszahl und im Mittel schwächere Liganden sollten weniger stark antibindende Zentralatom-MO's zur Folge haben. Da die Differenz der höchsten LF.-Übergangsenergien (D_{2h} - verglichen mit den D_{3h} -Komplexen) ca. 7 kK beträgt, sollte der antibindende Charakter des Akzeptororbitals um

Tabelle 4. Linearkombinationen der D_{3h} -Komplexe^{a)}

$1a'_2$ (n. b.)	$\rho y_1 + \rho y_2 + \rho y_3$
$1e''$ (π)	$-\rho z_2 + \rho z_1 + \rho z_3 + dxz$ (M) und $\rho z_1 - \rho z_3 + dyz$ (M)
$2e'$ (π, σ)	$-\rho y_1 + \rho y_3 + \rho x$ (M) + $dx^2 - y^2$ (M) + $\rho x_2 - \rho x_1 - \rho x_3$ und $-\rho y_2 + \rho y_1 + \rho y_3 + \rho y$ (M) + dxy (M) $\rho x_1 - \rho x_3$
$1a''$ (π)	$\rho z_1 + \rho z_2 + \rho z_3 + \rho z$ (M)
$1e'$ (σ, π)	$\rho x_2 - \rho x_1 - \rho x_3 - \rho x$ (M) + $dx^2 - y^2$ (M) - $\rho y_1 + \rho y_3$ und $\rho x_1 - \rho x_3 + \rho y$ (M) + dxy (M) - $\rho y_2 + \rho y_1 + \rho y_3$
$1a'_1$	$\rho x_1 + \rho x_2 + \rho x_3 + s$ (M) + dz^2 (M)

^{a)} Der Übersichtlichkeit halber wurden die Koeffizienten weggelassen.

⁵⁾ Planare und schwach verzerrt-planare Komplexe der Symmetrie $\sim D_{2h}$. L = substituiertes Pyridin, X = Cl oder Br.

mindestens diesen Betrag abnehmen. Der Unterschied der Wellenzahl des ersten ET.-Übergangs bei den verglichenen Komplexen ist geringer, doch es muss noch die destabilisierende Ligand-Ligand-Wechselwirkung auf die Donatororbitale berücksichtigt werden, die bei den Pyridinkomplexen offenbar grösser ist⁶⁾.

Die weiteren, prinzipiell zu erwartenden ET.-Übergänge sind – wie aus Tab. 4 abgelesen werden kann – $1e''$ und $2e' \rightarrow 3e'$ von den Orbitalen mit vorwiegend π -Charakter, sowie $1e'$ und $1a_1' \rightarrow 3e'$ von Orbitalen mit vorwiegend σ -Charakter. $a_2'' \rightarrow e'$ ist symmetrieverboten. Voraussetzung für eine begründete Interpretation des übrigen Spektrums ist eine Entscheidung darüber, ob die Übergänge von den σ -Orbitalen noch in den erfassten Spektralbereich fallen oder nicht. Eine Hilfe dabei leistet das ET.-Spektrum des *trans*-planaren $\text{Cu}(2,6\text{-Dimethylpiperidin})_2\text{Cl}_2$, das nur aus zwei Banden bei 28,1 kK ($\epsilon = 3700$) und 35,4 kK ($\epsilon = 8900$) besteht, die sich zwanglos die als Übergänge von $\pi(\text{Cl})$ und $\sigma(\text{Cl})$ interpretieren lassen [9]. Wegen der gerade diskutierten Abnahme des antibindenden Charakters des Akzeptororbitals bei Verringerung der Koordinationszahl nehmen wir an, dass $1e' (\sigma, \pi) \rightarrow 3e'$ bereits unterhalb 35,4 kK ($\sigma \rightarrow \text{M}$ im Piperidinkomplex) auftritt, denn eine stabilisierende Ligand-Ligand-Wechselwirkung, die kompensierend wirken könnte, tritt bei $1e' (\sigma, \pi)$ nicht auf.

Unser Vorschlag für die Indizierung der CuX_3^- -Spektren ist daher $1a_2', 2e' (\pi, \sigma), 1e' (\sigma, \pi), 1a_1' (\sigma) \rightarrow 3e' (\text{M})$ in der Reihenfolge zunehmender Wellenzahl der Banden. Der ET.-Übergang II erscheint im Chlorokomplex als Schulter vor III in einem Abstand, der demjenigen von II und III im Bromokomplex (4,1 kK) vergleichbar ist. Auf eine Aufspaltung von *E*-Zuständen durch Spin-Bahn-Kopplung im CuBr_3^- kann daher aus diesen Spektren nicht direkt geschlossen werden. Alle übrigen Bandenabstände sind jedenfalls viel zu gross, als dass eine Korrelation mit $\xi_{\text{Br}} = 2,5$ kK möglich wäre.

Da die Intensität der ET.-Banden wesentlich durch den σ -Charakter von Donator- und Akzeptor-MO bestimmt wird, erwartet man im vorliegenden Fall die Intensitätsreihenfolge in Abhängigkeit des Donatororbitals:

$$1a_1' (\sigma) \approx 1e' (\sigma, \pi) > 2e' (\pi, \sigma) > 1e'' (\pi).$$

Diese Reihenfolge findet auch eine Bestätigung in den Resultaten der MO-Berechnungen von *Ros & Schuit* [11] an Kupfer-Chlorokomplexen. Sie stimmt mit der vorgeschlagenen Indizierung überein. Bei einem Vergleich der molaren Extinktionskoeffizienten ist jedoch zu berücksichtigen, dass der Lösungsmittelwechsel $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br}_2$ einen sehr unterschiedlichen Einfluss auf ϵ_{max} der einzelnen Banden hat: ϵ_{max} von I ändert sich kaum, die ϵ_{max} von II und III werden deutlich kleiner und ϵ_{max} von IV fällt sehr stark. Grund dafür ist nicht eine Abnahme der Intensität, sondern eine Zunahme der Bandenbreite. Es wäre interessant zu wissen, ob ein solcher Effekt relevante Rückschlüsse auf die Art der Übergänge zulässt. Wir können jedoch gegenwärtig diese Frage nicht beantworten.

Der Übergang von $1e''$ ist offenbar zu wenig intensiv, als dass er beobachtet werden könnte. Da $1e''$ dieselben Transformationseigenschaften wie dxz, dyz hat, dürfte es relativ instabil sein. Möglicherweise entspricht die in stärker koordinierenden Lösungsmitteln auftretende zusätzliche Schulter vor II einem Übergang, der $1e'' \rightarrow 3e'$ vergleichbar ist und etwa durch Symmetrierniedrigung an Intensität gewinnt. $1a_2''$

⁶⁾ Letzteres erfordert einen merklichen Einfluss von π_k des Pyridinliganden.

ist $1a_{2u}$ in D_{4h} bzw. $1b_{1u}$ in D_{2h} ähnlich und daher sicher das stabilste π -Orbital [9]. Durch Beteiligung von p_z (M) und wegen der relativ geringen destabilisierenden Ligand-Wechselwirkung sollte es zwischen den infolge Mischung sich spreizenden Orbitalen $3e'$ und $2e'$ liegen.

Die Elektronentransferspektren der von mehreren Autoren [1] untersuchten Komplexe CuCl_4^{2-} und CuBr_4^{2-} sind im Prinzip denjenigen der Trihalogenokomplexe ähnlich. Vergleichbare Banden liegen jedoch wegen der höheren Koordinationszahl und der kleineren X-Cu-X-Winkel (Änderung des antibindenden Charakters des Akzeptororbitals sowie der Ligand-Ligand-Wechselwirkung) erwartungsgemäss bei höheren Wellenzahlen. In einer konsistenten Interpretation der beiden Systeme sollten deshalb auch die entsprechenden Banden der Tetrahalogenokomplexe von Übergängen aus MO's mit ähnlicher Charakteristik herrühren. Die neuesten Ergebnisse der Elektronenspektroskopie mit polarisiertem Licht an Cs_2CuCl_4 -Kristallen [12] erlauben zwar für sich allein keine eindeutige Zuordnung der Banden, die folgende Indizierung steht jedoch mit den Polarisationsmessungen in Einklang, und sie ist im Vergleich zur Interpretation der CuX_3^- -Spektren wohl die wahrscheinlichste:

Bande [kK]	Angeregte Zustände bei den Symmetrien	
	D_{2d}	T_d
22,7	2A_2	${}^2T_1 (\pi^{n,h})$
24,6 } 24,85 }	2E	
28,4 } 29,25 }	2E	${}^2T_2 (\pi, \sigma)$
33,06 } 33,9 }	2E	${}^2T_2 (\sigma, \pi)$
43,0	2A_1	${}^2A_1 (\sigma)$

Neben den angeregten Zuständen bei Klassifizierung nach T_d ist der Bindungstyp des jeweiligen Donatororbitals angegeben. Wie man sieht, entspricht er den vergleichbaren Orbitalen in D_{3h} .

D. Mischkomplexe. Die Spektren der Lösungen, die die Mischkomplexe im Gleichgewicht nebeneinander enthalten, erlauben nur eine Untersuchung des ersten ET.-Übergangs, da die folgenden Banden zu dicht nebeneinander liegen, als dass eine Auflösung in die Übergänge der einzelnen Spezies möglich wäre. Die LF.-Banden fallen praktisch ebenfalls zusammen.

Für die Komplexe $\text{CuCl}_n\text{Br}_{3-n}^-$ kann die Wellenzahl der ersten ET.-Bande recht gut durch die empirische Formel

$$\sigma_n = \frac{n}{3} \sigma_{n=3} + \frac{3-n}{3} \sigma_{n=0}$$

wiedergegeben werden. Die Energie einer Elektronenanregung aus einem nichtbindenden Ligand-MO in einem Mischkomplex ist abhängig von dem Verhältnis der Anzahl der verschiedenen Liganden und deren optischer Elektronegativitäten sowie von der Ligand-Ligand-Wechselwirkung. Nimmt man einmal an, dass die Beteiligung von Chlorid und Bromid am a_2' -MO (a_2 in C_{2v}) ungefähr gleich ist, und dass die Ligand-Ligand-Wechselwirkung zwischen einem Chlorid- und einem Bromid-Ligan-

den gleich dem arithmetischen Mittel der Cl-Cl- und Br-Br-Wechselwirkung gesetzt werden darf, dann ergeben sich folgende a_2' -MO-Energien:

$$\text{CuCl}_3^-: H_1 = H_{\text{Cl}} + 2H_{\text{Cl-Cl}}$$

$$\begin{aligned} \text{CuCl}_2\text{Br}^-: H_2 &= \frac{2}{3} H_{\text{Cl}} + \frac{1}{3} H_{\text{Br}} + \frac{2}{3} H_{\text{Cl-Cl}} + \frac{4}{3} H_{\text{Br-Cl}} \\ &= \frac{2}{3} H_1 + \frac{1}{3} H_4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{CuClBr}_2^-: H_3 &= \frac{1}{3} H_{\text{Cl}} + \frac{2}{3} H_{\text{Br}} + \frac{2}{3} H_{\text{Br-Br}} + \frac{4}{3} H_{\text{Br-Cl}} \\ &= \frac{1}{3} H_1 + \frac{2}{3} H_4 \end{aligned}$$

$$\text{CuBr}_3^-: H_4 = H_{\text{Br}} + 2H_{\text{Br-Br}}$$

(H_x = $n\phi$ -Energie des Halogenatoms im Komplex; $H_{x-x'}$ = Resonanzintegral zwischen den Liganden x und x').

Berücksichtigt man nun noch, dass die LF.-Übergangenergien aller vier Komplexe ungefähr gleich gross sind, dann ergibt sich aus diesen Beziehungen obenstehende Formel für σ_n .

Die praktisch lineare Variation der ET.-Übergangenergien fordert allerdings keineswegs eine gleich grosse Beteiligung von Chlorid und Bromid am nichtbindenden MO [13]. Denn mit zunehmendem Bromidcharakter käme dieses zwar wegen des stärker reduzierenden Br^- höher zu liegen, die gleichzeitige Abnahme der antibindenden Ligand-Ligand-Wechselwirkung wirkt sich aber gerade umgekehrt aus und führt zu einer gewissen Kompensation im Falle der Chloro-Bromo-Mischkomplexe.

4. Experimentelles. – A. Darstellung der Präparate (Farben und Elementaranalysen s. Tab. 5).

$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCuX}_3$. Stöchiometrische Mengen von wasserfreiem Kupferchlorid (bzw. -bromid) und Tetrabutylammoniumchlorid (bzw. -bromid) werden in wenig heissem Essigester gelöst. Beim Abkühlen auf 0°C fallen die Verbindungen kristallin aus, werden aus Essigester umkristallisiert und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxid getrocknet.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCuCl}_3$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCuCl}_3$. Eine Lösung von Tetraphenylphosphoniumchlorid, bzw. Tetraphenylarsoniumchlorid in absolutem Äthanol wird in stöchiometrischer Menge zu einer Lösung von wasserfreiem Kupferchlorid in Äthanol getropft. Es scheiden sich rotbraune Plättchen ab, die aus Alkohol zweimal umkristallisiert und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxid getrocknet werden.

Tabelle 5. Festkörperfarben und Elementaranalysen^{a)}

Komplex	Farbe	C %	H %
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{CuCl}_3]$	rot	46,8 (46,6)	8,9 (8,7)
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}][\text{CuCl}_3]$	rot-braun	56,8 (56,6)	4,0 (3,9)
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{CuCl}_3]$	rot-braun	51,9 (52,1)	3,5 (3,6)
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{CuBr}_3]$	schwarz	35,5 (35,2)	6,7 (6,6)

^{a)} In Klammern: berechnete Werte.

B. Spektrophotometrische Messungen. – Elektronenspektren wurden mit Lösungsmitteln von spektralphotometrischer Reinheit der Firmen Fischer und Merck mit dem registrierenden Spektrophotometer Beckman DK-2A aufgenommen. Mit demselben Gerät und dem kommerziellen

Reflexionszusatz wurden die *Festkörperspektren* erhalten. Die Substanzen wurden dazu mit Bariumsulfat verdünnt und gegen Bariumsulfat als Weiss-Standard vermessen. – *Infrarotspektren* wurden mit dem registrierenden Infrarotspektrophotometer *Beckman IR-12* aufgenommen. Für die Lösungsspektren in Methylbromid wurden Polyäthylenküvetten von 0,1 cm Schichtdicke verwendet. Für die Festkörperspektren wurden die Komplexe in Nujol zerrieben und zwischen Polyäthylenplatten präpariert.

Diese Arbeit wurde durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.43.68) finanziell unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *J. C. Barnes & D. N. Hume*, Inorg. Chemistry 2, 444 (1963); *C. Furlani & G. Morpurgo*, Theoret. chim. Acta 1, 102 (1963); *W. Schneider & A. v. Zelewsky*, Helv. 46, 1848 (1963).
- [2] *C. K. Jørgensen*, «Halogen and the Noble Gas Complexes», Kapitel in «Halogen Chemistry», herausgeg. von *V. Gutmann*, Band 1, S. 340, Academic Press, London und New York 1967.
- [3] *R. D. Willett et al.*, J. chem. Physics 38, 2429 (1963).
- [4] *D. M. Adams & P. Y. Lock*, J. chem. Soc. (A) 1967, 620.
- [5] *L. A. Jlynkevich & G. A. Shagisultonova*, Zh. neorgan. Khim. 8, 2308 (1963).
- [6] *R. J. H. Clark & T. M. Dunn*, J. chem. Soc. 1963, 1198.
- [7] *D. M. Adams & P. Y. Lock*, J. chem. Soc. 1967, 620.
- [8] *C. K. Jørgensen*, «Orbitals in Atoms and Molecules», Academic Press, London und New York 1962.
- [9] *W. Ludwig & F. Gasser*, Helv. 52, 107, 2380 (1969).
- [10] *C. K. Jørgensen*, «Oxidation Numbers and Oxidation States», Springer Verlag, Berlin 1969.
- [11] *P. Ros & G. C. A. Schuit*, Theoret. chim. Acta 4, 1 (1966).
- [12] *M. Sharnoff & C. W. Reimann*, J. chem. Physics 46, 2634 (1967).
- [13] *C. K. Jørgensen*, Z. Naturforsch. 22a, 945 (1967).

118. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Tertiary Phosphines Adducts with Titanium Tetrachloride, using ^1H and ^{31}P ¹⁾

by **F. Calderazzo**²⁾, **S. A. Losi**³⁾ and **B. P. Susz**⁴⁾

Cyanamide European Research Institute Coligny, Geneva, Switzerland

(8. III. 71)

Summary. Proton and ^{31}P NMR. spectra in solution of several $\text{TiCl}_4\text{—PR}_3$ systems have been measured at variable temperatures. The results suggest the presence of fast equilibria in solution involving 1:1 and 1:2 adducts, and free tertiary phosphine. In addition there is evidence for the probable existence, at low temperature, of binuclear species of the type $\text{Ti}_2\text{Cl}_8(\text{PR}_3)$. Correlations are found between the ^{31}P chemical shifts for the 1:1 adducts on the one hand, and *Taft's* constants and half-neutralisation potentials on the other. Some new 1:1 and 1:2 $\text{TiCl}_4\text{—PR}_3$ adducts have been isolated and have been characterised by analysis and infrared spectroscopy.

Adducts between titanium tetrachloride and phosphorus(III) derivatives were first reported by *Rose* [1] and *Höltje* [2] who isolated the 1:1 and 1:2 adducts with

- ¹⁾ Experimental work carried out at Cyanamid European Research Institute, 1223 Coligny, Geneva, Switzerland. Thesis submitted by *S. A. Losi* to the Faculté des Sciences, University of Geneva, for the Doctor degree, 1969.
- ²⁾ Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, University of Pisa, 56100 Pisa, Italy.
- ³⁾ Oxy Metal Finishing Europe, Research Department, 1211 Châtelaine, Geneva, Switzerland.
- ⁴⁾ Institut de Chimie-Physique, Ecole de Chimie, 1211 Geneva, Switzerland.