

# Chloridionenübergänge in Trimethylphosphat, Acetonitril und Dimethylsulfoxid

Von

V. Gutmann, G. Hampel und J. R. Masaguer

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie  
der Technischen Hochschule Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Juli 1963)

Chloridionenübergänge zwischen Kobalt(II)-chlorid, Nickel(II)-chlorid, Kupfer(II)-chlorid und Titan(IV)-chlorid, Antimon(V)-chlorid, Zinn(IV)-chlorid wurden spektrophotometrisch in Trimethylphosphat (*TMP*), Acetonitril (*AN*) und Dimethylsulfoxid (*DMSO*) untersucht und die Bildungskonstanten der Chlorokomplexe berechnet. Dabei wurde folgende relative Reihung der Chloridionenakzeptorstärken festgestellt: in *AN* und *TMP*:  $\text{CoCl}_2 > \text{CuCl}_2 > \text{NiCl}_2$ ;  $\text{SnCl}_4 > \text{SbCl}_5 > \text{TiCl}_4 > \text{NiCl}_2$ ; in *TMP*:  $\text{SnCl}_4 > \text{SbCl}_5 > \text{CuCl}_2$ ;  $\text{SnCl}_4 > \text{SbCl}_5 > \text{CoCl}_2 > \text{TiCl}_4$ ; in *AN*:  $\text{SnCl}_4 \sim \text{SbCl}_5 > \text{CuCl}_2$ ;  $\text{SnCl}_4 > \text{SbCl}_5 \sim \text{TiCl}_4 > \text{CoCl}_2$ .

## 1. Einleitung

Chlorokomplexsysteme einiger Übergangselemente wurden in nichtwäßrigen Lösungsmitteln von verschiedener *DK* und unterschiedlichem Koordinationsvermögen konduktometrisch<sup>1</sup>, spektrophotometrisch<sup>1-6</sup>, polarographisch<sup>7</sup> und potentiometrisch<sup>1, 8, 9</sup> untersucht und zum Teil lückenlose Stufenkomplexgleichgewichte sichergestellt.

<sup>1</sup> V. Gutmann und G. Hampel, Mh. Chem., wird demnächst veröffentlicht.

<sup>2</sup> M. Baaz, V. Gutmann und J. R. Masaguer, Mh. Chem. **93**, 1416 (1962).

<sup>3</sup> V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **92**, 1262 (1961).

<sup>4</sup> L. I. Katzin und E. Gebert, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5464 (1950).

<sup>5</sup> D. A. Fine, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1139 (1962).

<sup>6</sup> W. Libers, Proceed. 7 I. C. C. C., Stockholm **1962**, 349.

<sup>7</sup> V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **93**, 212 (1962).

<sup>8</sup> V. Gutmann und F. Mairinger, Z. anorg. allgem. Chem. **289**, 280 (1957); Mh. Chem. **89**, 724 (1958).

<sup>9</sup> V. Gutmann und G. Hampel, Mh. Chem. **92**, 1048 (1961).

In vorliegender Arbeit wurden Chloridionenübergänge zwischen Kobalt(II)-, Kupfer(II)-, Nickel(II)- einerseits und Titan(IV)-, Antimon(V)- und Zinn(IV)-chlorid andererseits in Trimethylphosphat (*TMP*), Acetonitril (*AN*) und Dimethylsulfoxid (*DMSO*) spektrophotometrisch untersucht und die Bildungskonstanten der entsprechenden Komplexe bestimmt.

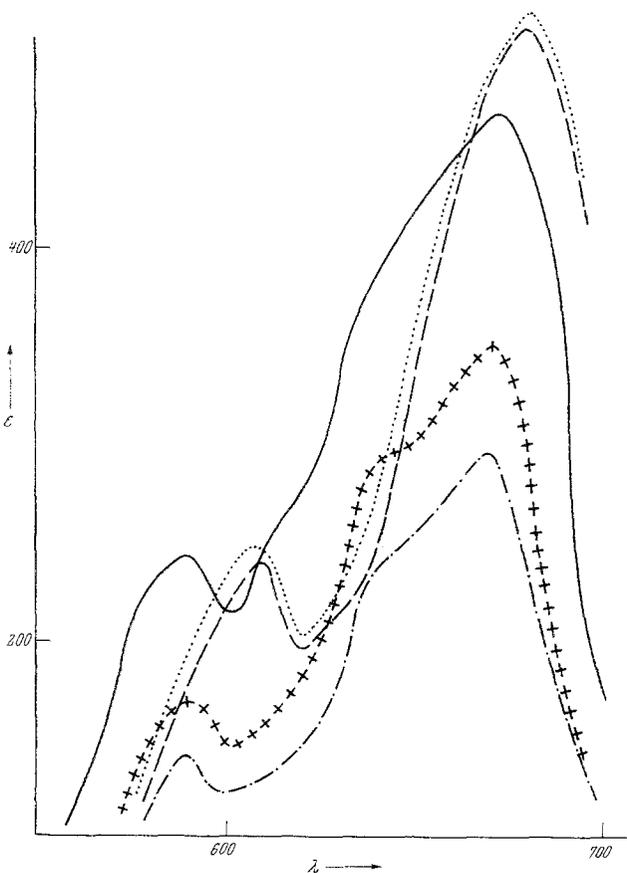


Abb. 1. Veränderung des  $\text{CoCl}_2$ -Spektrums in *TMP* durch Zugabe von  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$   
 —  $\text{CoCl}_2$ ; .....  $\text{Co}^{++}$ ;  $\text{Et}_4\text{NCl} = 1:3$ ; ---  $\text{CoCl}_2$ ;  $\text{TiCl}_4 = 1:300$ ; + + +  $\text{CoCl}_2$ ;  
 :  $\text{SbCl}_5 = 1:30$ ; - · - ·  $\text{CoCl}_2$ ;  $\text{SnCl}_4 = 1:18$

## 2. Chloridionenübergänge an Kobalt(II)-chlorid

Die Extinktion der Kobalt(II)-chloridspektren in *TMP* (Abb. 1) und *AN* (Abb. 2) wird durch steigenden Gehalt an Zinn(IV)- und Antimon(V)-chlorid, in *AN* auch an Titan(IV)-chlorid verringert. In *TMP* bleibt auch bei den größten experimentell anwendbaren Überschüssen von  $\text{MeCl}_n$  ( $\text{CoCl}_2 : \text{MeCl}_n = 1 : 400$ ) das Kobalt(II)-chloridspektrum im wesentlichen erhalten. Hingegen bewirkt ein Überschuß von Titan(IV)-

chlorid in *TMP* eine Verlagerung der Maxima des Kobalt(II)-chlorid-spektrum von 590  $m\mu$  und 670  $m\mu$  zu 610  $m\mu$  und 690  $m\mu$  bei gleich-

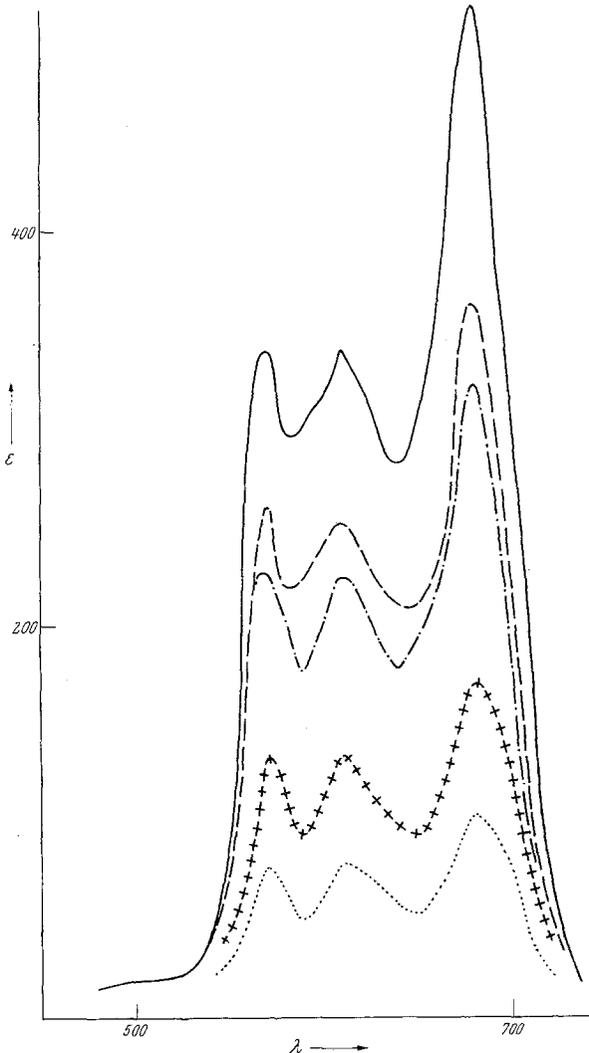


Abb. 2. Veränderung des  $\text{CoCl}_2$ -Spektrums in *AN* bei Zugabe von Chloridionenakzeptoren  
 —  $\text{CoCl}_2$ ; - - -  $\text{CoCl}_2:\text{TiCl}_4 = 1:1$ ; - · - ·  $\text{CoCl}_2:\text{SbCl}_5 = 1:1$ ; + + +  $\text{CoCl}_2:\text{SnCl}_4 = 1:1$ ; ·····  $\text{CoCl}_2:\text{SnCl}_4 = 1:2$

zeitiger geringfügiger Extinktionszunahme. Da dieses Spektrum sowohl hinsichtlich der Lage als auch der Intensität der Maxima völlig mit dem für das  $[\text{CoCl}_3]^-$  bekannten<sup>1</sup> übereinstimmt und in *TMP* durch wesentlich geringeren Überschuß von Tetraäthylammoniumchlorid erreicht wird,

fungiert Titan(IV)-chlorid gegenüber Kobalt(II)-chlorid in *TMP* als Chloridionendonator:

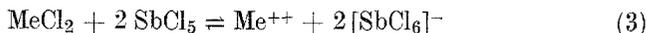


In *DMSO* ergeben auch größte Überschüsse von Chloriden keine nennenswerten Veränderungen der Spektren, offenbar infolge der großen Koordinationsstärke des Lösungsmittels. Das vom Titan(IV)-chlorid zur Verfügung stehende Chloridionenangebot ist zu gering, um die solvationsstabilisierte Koordinationsform von Kobalt umzukoordinieren.

Da die Spektren des  $\text{CoCl}_2$  und auch der anderen hier untersuchten Chloride (bis auf  $\text{CoCl}_2\text{—TiCl}_4$  in *TMP*) in *TMP* auf Zugabe von  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{SbCl}_5$  mit einer Intensitätsverminderung bis zur fast völligen Entfärbung reagieren, andererseits aber die Chlorokomplexe des Kobalts, Nickels und Kupfers gefärbt sind<sup>2</sup>, kann eine Reaktion nach:

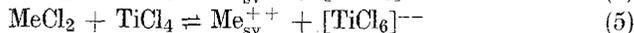
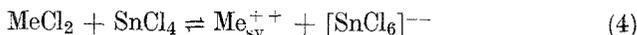


bzw. bei geringerer Stabilität des  $[\text{MeCl}]^+$ :



angenommen werden.

Auf Grund konduktometrischer, potentiometrischer und spektrophotometrischer Messungen in Benzoylchlorid<sup>9</sup>, Phenylphosphoroxychlorid<sup>10, 11</sup> und Phosphoroxychlorid<sup>12</sup>, die für  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{SbCl}_5$  eine maximale Chlorkoordinationszahl von sechs ergeben, kann auch für *TMP* und *AN* die Bildung der entsprechenden Hexachlorometallate angenommen werden. Im Einklang damit steht, daß Nickel(II)-chloridlösungen in *TMP* schon bei  $\text{NiCl}_2 : \text{SnCl}_4 = 1 : 1$  bzw.  $\text{NiCl}_2 : \text{SbCl}_5 = 1 : 2$  entfärbt werden. Die Reaktionsgleichungen für  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  und  $\text{CuCl}_2$  ( $\text{MeCl}_2$ ) in *AN* und *TMP* können daher nach (3), (4) und (5) formuliert werden:



Aus der Extinktionsverminderung der Metallchloridspektren und aus der Stöchiometrie der Gleichungen lassen sich, da die Dissoziation der Metall(II)-chloride nach  $\text{MeCl}_2 \rightleftharpoons \text{Me}_{\text{sv}}^{++} + 2 \text{Cl}^-$ , wie Leitfähigkeitsmessungen beweisen<sup>1</sup>, minimal ist, die Bildungskonstanten der Chloridionenübergangsreaktionen errechnen. Theoretisch ergibt dabei jede Verhältniskurve (der besseren Übersicht halber wurde in die Abbildungen jeweils nur ein Verhältnis eingezeichnet) die Bildungskonstante der ent-

<sup>10</sup> M. Baaz, V. Gutmann, M. Y. A. Talaat und T. S. West, Mh. Chem. **92**, 150 (1961).

<sup>11</sup> M. Baaz, V. Gutmann und T. S. West, Mh. Chem. **92**, 160 (1961).

<sup>12</sup> F. Mairinger, Dissertation, Wien 1961.

sprechenden Reaktionsprodukte. Die in den Tab. 1—3 angegebenen Bildungskonstanten sind Mittelwerte aus jeweils mehreren (mindestens vier) Kurven.

Tabelle 1. Bildungskonstante der Chlorokomplexe aus  $\text{CoCl}_2$  + Akzeptorchlorid

Akzeptorchlorid	$K$ in $TMP$	$K$ in $AN$
$\text{SbCl}_5$	$10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-1}$
$\text{SnCl}_4$	$5 \cdot 10^{-3}$	3
$\text{TiCl}_4$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-1}$

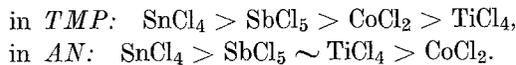
Tabelle 2. Bildungskonstante der Chlorokomplexe aus  $\text{CuCl}_2$  und Akzeptorchlorid

Akzeptorchlorid	$K$ in $TMP$	$K$ in $AN$
$\text{SbCl}_5$	$\sim 10^{-5}$	$\sim 10$
$\text{SnCl}_4$	$\sim 3 \cdot 10^{-5}$	$\sim 10$

Tabelle 3. Bildungskonstante der Chlorokomplexe aus Nickel(II)-chlorid und Akzeptorchlorid in  $TMP$

Akzeptorchlorid	$K$
$\text{SbCl}_5$	20
$\text{SnCl}_4$	12
$\text{TiCl}_4$	$6 \cdot 10^{-4}$

Aus der Verminderung der Extinktion und aus den Bildungskonstanten ergibt sich die Reihung der Chloridionenakzeptorstärken:



Die Umkehrung der Reihung  $\text{CoCl}_2$ — $\text{TiCl}_4$  in  $TMP$  und  $AN$  dürfte auf die unterschiedlich koordinierenden Eigenschaften der Lösungsmittel zurückzuführen sein. Die höhere Solvatationsenthalpie des  $TMP$  stabilisiert die solvatisierte  $[\text{TiCl}_3]^+$ -Einheit, während das Koordinationsvermögen des  $AN$  eher  $\text{Co}_{sv}^{++}$  stabilisiert. Die wesentlich höhere Donorstärke des  $DMSO$  verhindert überhaupt das Auftreten von Chloridionenübergängen der untersuchten Systeme in seinen Lösungen, offenbar zufolge der hohen Stabilität sowohl des  $[\text{Co}(DMSO)_n]^{++}$  als auch des solvatisierten Akzeptorchlorids.

### 3. Chloridionenübergänge an Kupfer(II)-chlorid

Die Extinktion der Kupfer(II)-chloridspektren verringert sich bei Zugabe von  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{SnCl}_4$  in  $AN$  und  $TMP$  sowohl im langwelligen als auch im kurzwelligen Bereich. In  $DMSO$  bleiben wie

auch bei Co(II) die Spektren bei Zugabe von Akzeptorchloriden unverändert.

In *TMP* erschien die Auswertung der kurzwelligen (Abb. 3), in *AN* die der langwelligen Spektren (Abb. 4) günstiger. Die errechneten Bildungskonstanten sind ungenau, da sich in *TMP* die Autokomplexbildung des  $\text{CuCl}_2$  zum  $[\text{CuCl}_3]^-$ , in *AN* das nicht vollständige Verschwinden des Spektrums bei gleichzeitigem Wandern des Maximums (das  $\text{Cu}^{++}$  trägt

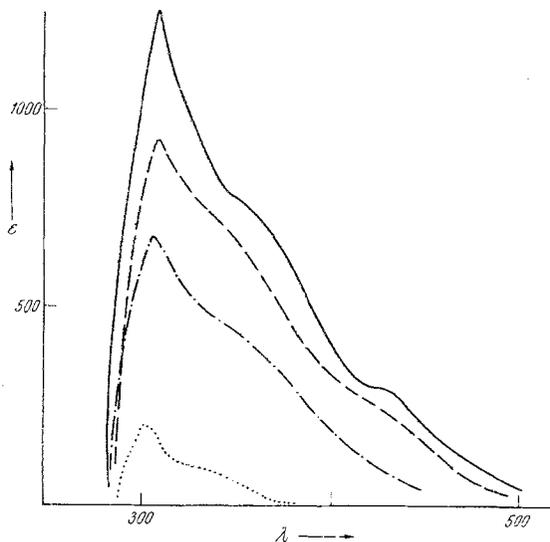


Abb. 3. Veränderungen des kurzwelligen  $\text{CuCl}_2$ -Spektrums in *TMP* bei Zugabe von Chloridionenakzeptoren  
 ———  $\text{CuCl}_2$ ; - - -  $\text{CuCl}_2:\text{SnCl}_4 = 1:30$ ; - · -  $\text{CuCl}_2:\text{SbCl}_5 = 1:100$ ; ·····  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$

im langwelligen wesentlich zur Absorption bei) störend bemerkbar machen.

Die Bildungskonstanten im System  $\text{CuCl}_2\text{---TiCl}_4$  können in beiden Lösungsmitteln nicht berechnet werden, da die Eigenabsorption des gebildeten  $[\text{TiCl}_6]^{--}$  sich der des  $\text{CuCl}_2$  überlagert.

#### 4. Chloridionenübergänge an Nickel(II)-chlorid

Auch bei Nickel(II)-chlorid verringert sich in *TMP* die Extinktion bei Zugabe von  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{TiCl}_4$  (Abb. 5). In *DMSO* liegt das  $\text{NiCl}_2$  infolge seiner geringen Chloridionen-anlagerungstendenz und der hohen Koordinationsstärke des Lösungsmittels fast quantitativ als  $\text{Ni}_{\text{sv}}^{++}$  vor. In *AN* ist die Löslichkeit des  $\text{NiCl}_2$  für spektrophotometrische Untersuchungen zu gering.

Aus Tab. 3 folgt, daß Nickelchlorid gegenüber  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{SnCl}_4$  ein starker Donor, gegenüber Titan(IV)-chlorid jedoch bemerkenswert stabil ist.

## 5. Diskussion

Aus den Bildungskonstanten der Chlorokomplexe folgt übereinstimmend in *TMP* und *AN* die Reihung der Chloridionenakzeptorstärken  $\text{CoCl}_2 > \text{CuCl}_2 > \text{NiCl}_2$ . Die Reihung deckt sich mit der auf Grund konduktometrischer und potentiometrischer Untersuchungen<sup>1</sup> ermittelten. Eine relative Reihung aller untersuchten Chloride bei Betrachtung der

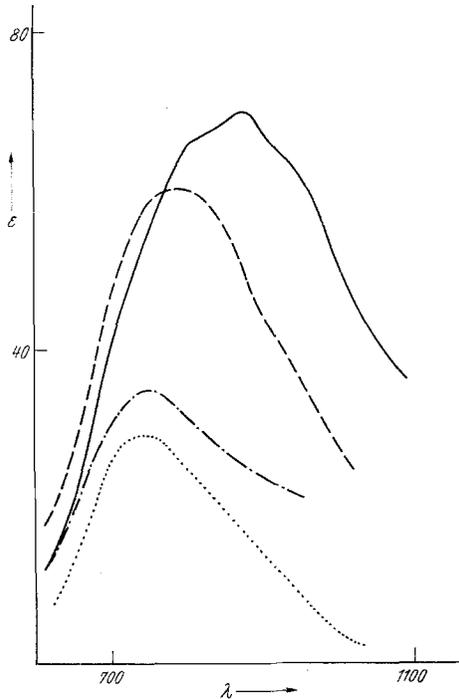


Abb. 4. Veränderungen des langwelligen  $\text{CuCl}_2$ -Spektrums in *AN* nach Zugabe von Chloridionenakzeptoren

—  $\text{CuCl}_2$ ;    - - -  $\text{CuCl}_2:\text{SbCl}_5 = 1:1$ ;    - · - ·  $\text{CuCl}_2:\text{SnCl}_4 = 1:2$ ;    ·····  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$

Bildungskonstanten allein ist wegen der unterschiedlichen Reaktionsgleichungen nicht möglich. Bei Einbeziehung der Extinktionsabnahme ergibt sich eine nach Übergangselementen gegliederte Reihung:

In *TMP*:  $\text{SnCl}_4 > \text{SbCl}_5 > \text{CuCl}_2$ ;  $\text{SnCl}_4 > \text{SbCl}_5 > \text{CoCl}_2 > \text{TiCl}_4$ ;  
 $\text{SnCl}_4 > \text{SbCl}_5 > \text{TiCl}_4 > \text{NiCl}_2$ .

In *AN*:  $\text{SnCl}_4 \sim \text{SbCl}_5 > \text{CuCl}_2$ ;  $\text{SnCl}_4 > \text{SbCl}_5 \sim \text{TiCl}_4 > \text{CoCl}_2$ ;  
 $\text{SnCl}_4 > \text{SbCl}_5 > \text{TiCl}_4 > \text{NiCl}_2$ .

Im *DMSO* liegen die Metall(II)-chloride zu einem beträchtlichen Teil als  $\text{Me}_{\text{sv}}^{++}$ , also in solvatisierter Form vor. Die die  $\text{Me}^{++}$ -Bildung begünstigende hohe Koordinationsstärke des Lösungsmittels verhindert infolge starker Solvatation eine weitere Anlagerung von Chloridionen an  $\text{SbCl}_5$ ,

$\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ , so daß Chloridionenübergänge trotz eines entsprechenden Angebotes an Chloridionen zwischen den untersuchten Chloriden in spektrophotometrisch erfaßbaren Ausmaßen nicht stattfinden.

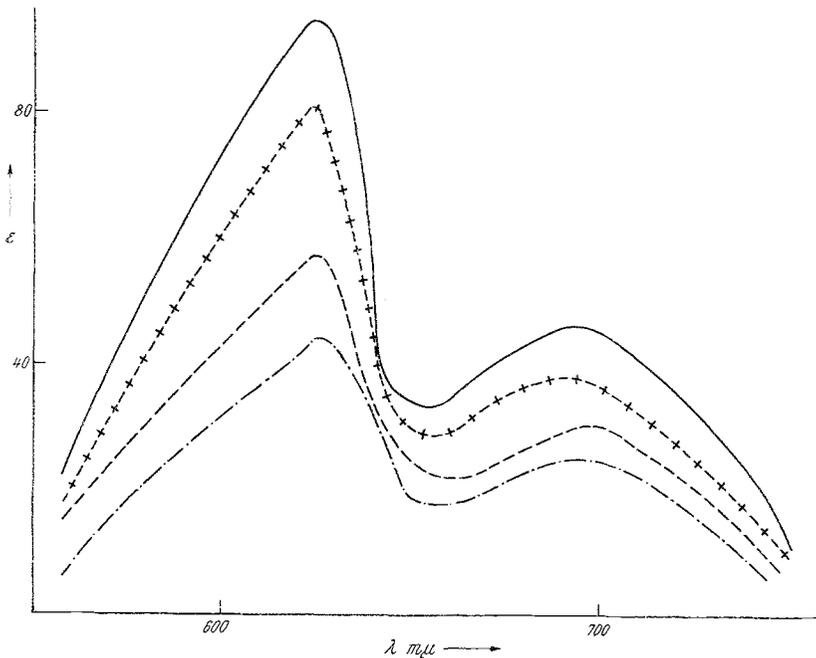


Abb. 5. Veränderungen des  $\text{NiCl}_2$ -Spektrums in *TMP* bei Zugabe von Chloridionenakzeptoren  
 ———  $\text{NiCl}_2$ ; - - + - +  $\text{NiCl}_2:\text{TiCl}_4 = 1:50$ ; - - - -  $\text{NiCl}_2:\text{SbCl}_5 = 1:0,8$ ;  
 - · - · -  $\text{NiCl}_2:\text{SnCl}_4 = 1:0,6$

### Experimenteller Teil

Die wasserfreien Chloride der Übergangselemente wurden aus den  $\text{MeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  durch Entwässern mit  $\text{SOCl}_2$  gewonnen. Die Reinigung von  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  erfolgte durch Destillation. Die Beschreibung der Reinigung der Lösungsmittel erfolgte an anderer Stelle<sup>1, 13, 14</sup>. Die Lösungen wurden in einer aufblasbaren Trockenkammer unter Stickstoff, die Mischungen in der früher beschriebenen Verdünnungsapparatur<sup>13</sup> hergestellt. Die spektrophotometrischen Messungen wurden an einem Beckman-DU-Gerät durchgeführt.

Wir danken der *Regierung der USA* für die Unterstützung der Untersuchungen, der *Ethyl Corporation*, Detroit/Mich. USA, für die Überlassung des Trimethylphosphates, der *Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A.G.*, Wesseling, für die Überlassung von Dimethylsulfoxid und der *Standard Oil Company*, Ohio, für die Überlassung des Acetonitrils.

<sup>13</sup> M. Baaz, V. Gutmann und O. Kunze, Mh. Chem. **93**, 1142 (1962).

<sup>14</sup> H. L. Schläfer und W. Schaffernicht, Angew. Chem. **72**, 618 (1960).