

VCl₃ und CrCl₃ als Chloridionendonoren¹

Von

V. Gutmann, G. Hampel und W. Lux

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

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Januar 1965)

VCl₃ und CrCl₃ verhalten sich in Acetonitril als Chloridionendonoren gegenüber SbCl₅, SnCl₄ und TiCl₄, wobei letztere Hexachlorometallate bilden. Für die Chloridionendonoren wurden die folgenden solvatisierten, oktaedrischen Koordinationsformen sichergestellt: VCl₃, V³⁺, CrCl₃, CrCl₂⁺ und Cr³⁺. Die entsprechenden Hexachloroantimonate und Hexachlorostannate wurden aus den Lösungen isoliert.

VCl₃ and CrCl₃ were found to behave in acetonitrile as chloride ion donors towards SbCl₅, SnCl₄ and TiCl₄ with formation of hexachlorometallates. The following solvated octahedral coordination forms were established: VCl₃, V³⁺, CrCl₃, CrCl₂⁺ and Cr³⁺. The corresponding hexachloroantimonates and hexachlorostannates were isolated from the solutions.

Vanadin(III)-chlorid und Chrom(III)-chlorid sind als Chloridionenakzeptoren bekannt, wobei Chlorokomplexe entstehen. Es war jedoch zu erwarten, daß sie auch als Chloridionendonoren fungieren werden, wenn sie in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Acetonitril, mit starken Chloridionenakzeptoren zusammengebracht werden.

Vanadin(III)-chlorid (Max. 735 m μ ; Schulter 830 m μ) reagiert in Acetonitril mit SbCl₅, TiCl₄ oder SnCl₄ unter charakteristischen Veränderungen des Spektrums (Abb. 1—3). Der gesamte Absorptionsbereich des VCl₃ wird bei gleichzeitigem Intensitätszuwachs unter Ausbildung eines isosbestischen Punktes bei 680 m μ zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben. Das so ausgebildete Spektrum besitzt ein Maximum bei 635 m μ und eine Schulter bei 670 m μ . Es stimmt sowohl hinsichtlich der Lage des Maximums und der Schulter, als auch deren Intensität vollkommen mit dem

¹ Zugleich 4. Mitt. der Reihe: „Die Chloridionenaffinitäten von Akzeptorchloriden in Acetonitril“. 3. Mitt.: V. Gutmann und O. Kunze, Mh. Chem. **94**, 786 (1963).

für das Vanadin(III)-perchlorat erhaltenen überein. Es muß demnach der Form V_{sv}^{3+} zugeordnet werden. Der isosbestische Punkt bei $680\text{ m}\mu$ zeigt, daß zwischen dem VCl_3 und dem V_{sv}^{3+} keine weiteren Komplexstufen vorliegen.

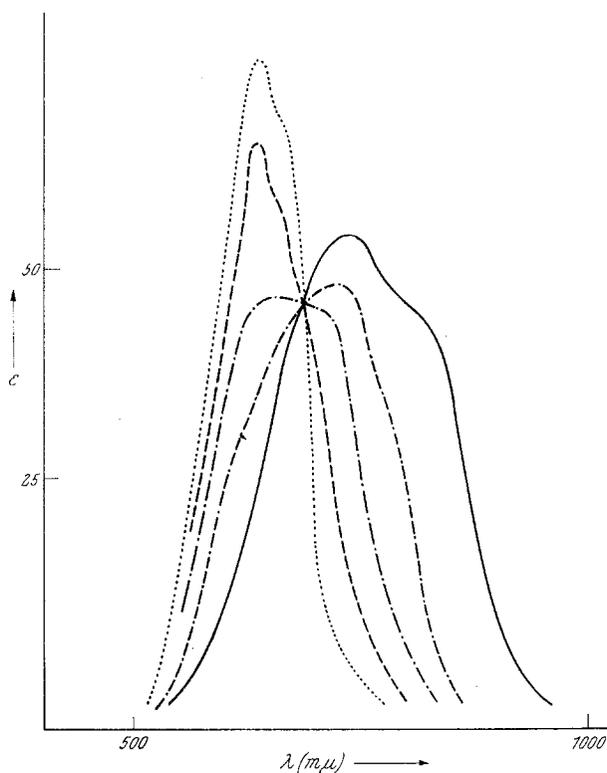
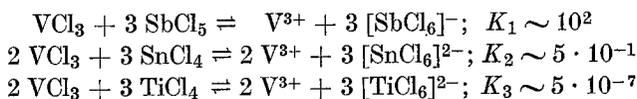


Abb. 1. Spektren bei verschiedenen Molverhältnissen VCl_3 : $SbCl_5$ in Acetonitril

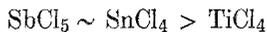
—————	1:0
-----	1:1
- - - - -	1:3
- · - · -	1:1,5
·····	1:10

Da der Übergang von VCl_3 zu V_{sv}^{3+} in Acetonitril bei VCl_3 : $SnCl_4 = 1:1,5$ bzw. VCl_3 : $SbCl_5 = 1:3$ erfolgt, erscheint die Bildung der entsprechenden Hexachlorometallate sichergestellt.



Die Bildungskonstanten können wegen der unterschiedlichen Reaktionsgleichungen nicht direkt verglichen werden. Im System VCl_3 — $TiCl_4$ wird

auch bei Anwendung größtmöglicher Überschüsse von TiCl₄ (1:10) die Endform nicht ganz erreicht, so daß qualitativ die Chloridionenakzeptorstärken in der Reihe



abnehmen.

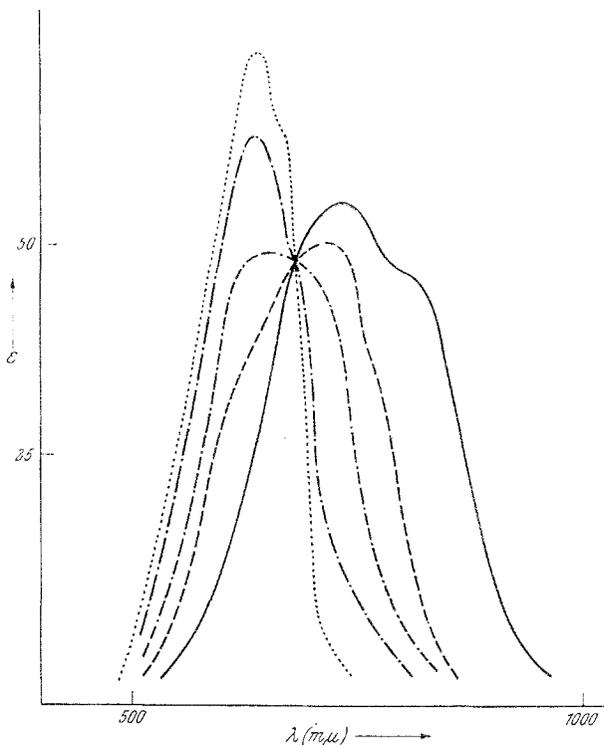
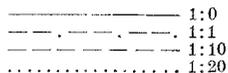


Abb. 2. Spektren bei verschiedenen Molverhältnissen VCl₃:SnCl₄ in Acetonitril



Der molare Extinktionskoeffizient des VCl₃-Spektrums ($\epsilon_{\text{max}} = 53$) ist etwa ebenso gering wie der des oktaedrischen Co_{SV}²⁺; es kann daher oktaedrische Koordination angenommen werden².

Vor kurzem wurde die Verbindung VCl₃(CH₃CN)₃ beschrieben³, die in Acetonitril kaum leitet, also oktaedrische Anordnung der Liganden besitzen dürfte. Des weiteren haben wir die Verbindungen V[SbCl₆]₃[CH₃CN]₈ und

² T. M. Dunn, „Modern Coordin. Chem.“, S. 290, Interscience Publ. New York (1961).

³ M. W. Duckworth, G. W. A. Fowles und R. A. Hoodless, J. chem. Soc. [London] 1963, 5665.

$V_2[SnCl_6]_3[CH_3CN]_{12}$ isoliert. Erstere ist blau, letztere violett und gibt bei Zusatz von Acetonitril zunächst eine rotviolette Lösung, die rasch blaugrün wird. Nach Entfernung des freien Solvens wird die violette Verbindung zurückerhalten.

Vom $CrCl_3$ -Spektrum mit Maxima bei 660 $m\mu$ und 490 $m\mu$ ausgehend, bewirken die Chloridionenakzeptoren $SbCl_5$, $SnCl_4$ oder $TiCl_4$ charak-

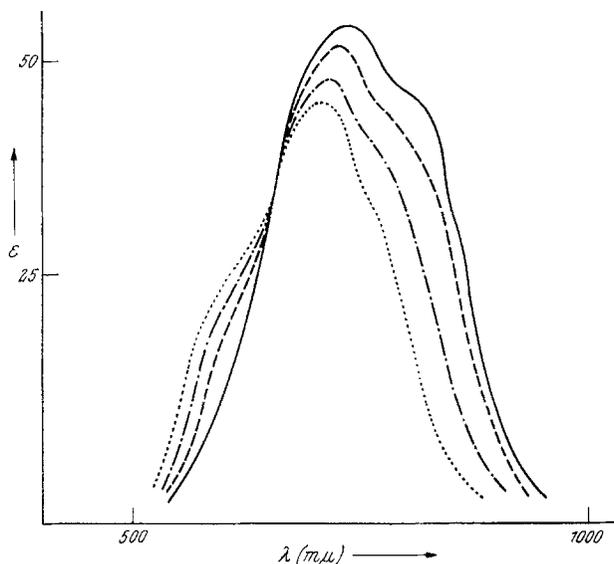


Abb. 3. Spektren bei verschiedenen Molverhältnissen $VCl_3:TiCl_4$ in Acetonitril

— 1:0
 - - - 1:1
 - · - · - · 1:10
 ····· 1:20

teristische Verlagerungen des Absorptionsbereiches zu kürzeren Wellenlängen (Abb. 4—6). Bei $CrCl_3:SbCl_5 = 1:1$ und $CrCl_3:SnCl_4 = 1:0,5$ erscheint die Bildung einer neuen Form (Max. 600 $m\mu$, 450 $m\mu$), entsprechend dem $[CrCl_2]_{8v}^+$ abgeschlossen.

Da die Umwandlung von $CrCl_3$ in $[CrCl_2]_{8v}^+$ unter Ausbildung isosbestischer Punkte bei 610, 570 und 460 $m\mu$ erfolgt, ist diese Stufe im Chrom(III)-chlorosystem sichergestellt.

Die Verbindungen $CrCl_2SbCl_6(CH_3CN)_4$ und $(CrCl_2)_2SnCl_6(CH_3CN)_8$ wurden isoliert. Es darf angenommen werden, daß beide das oktaedrische $[(CH_3CN)_4CrCl_2]^+$ -Ion enthalten.

Weitere Zugabe von $SbCl_5$ bewirkt eine Verlagerung des Spektrums zu kürzeren Wellenlängen, begleitet von einer Extinktionsverminderung. Die Reaktion scheint bei einem Verhältnis von $CrCl_3:SbCl_5 = 1:10$ abgeschlossen. Das resultierende Spektrum (Maxima bei 550 $m\mu$ und 430 $m\mu$)

ist sowohl hinsichtlich der Lage der Maxima als auch der Größe des Extinktionskoeffizienten vollkommen mit dem für das Chrom(III)-perchlorat erhaltenen identisch und daher dem Cr_{sv}³⁺ zuzuordnen. Das hexasolvati-

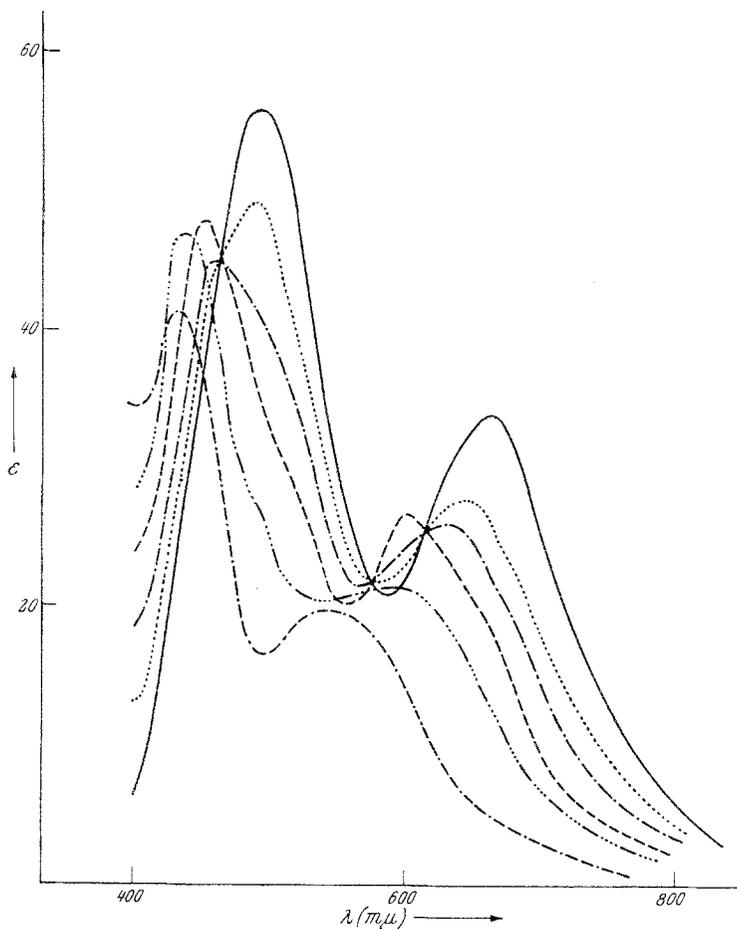
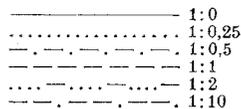
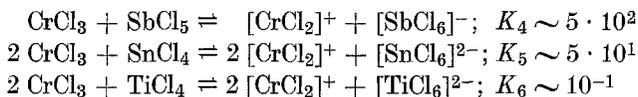


Abb. 4. Spektrum bei verschiedenen Molverhältnissen CrCl₃:SbCl₅ in Acetonitril



sierte Chrom(III)-hexachloroantimonat [Cr(CH₃CN)₆] [SbCl₆]₃ wurde isoliert.

Zinn(IV)-chlorid und Titan(IV)-chlorid verändern auch bei größten Überschüssen das [CrCl₂]⁺-Spektrum nicht mehr.



Daraus ergibt sich die Reihung der Chloridionenakzeptorstärken zu $\text{SbCl}_5 > \text{SnCl}_4 > \text{TiCl}_4$.

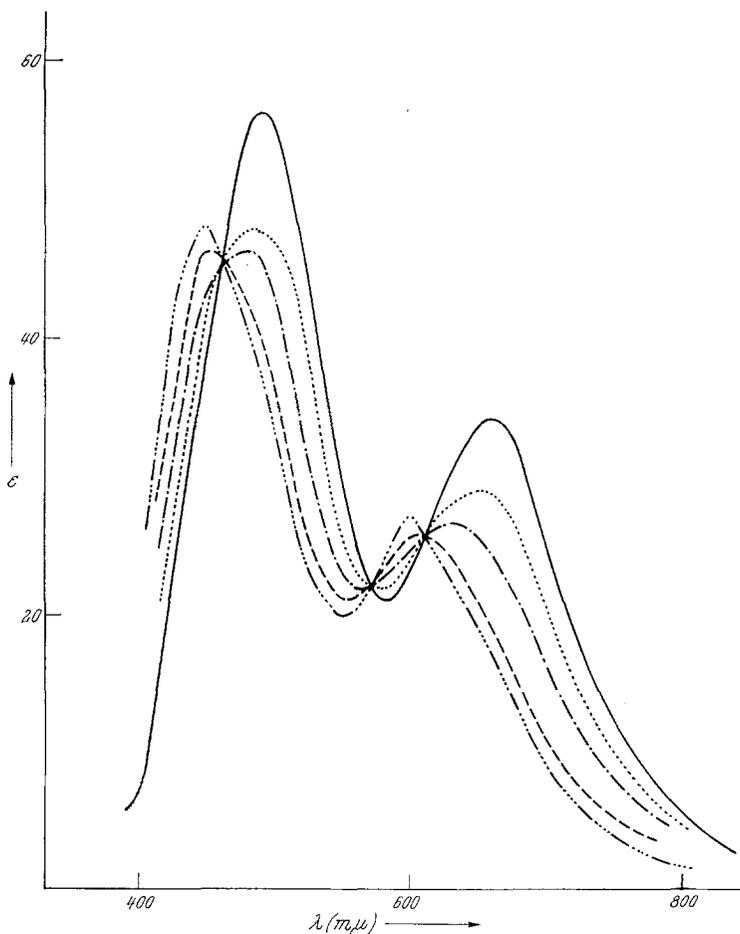


Abb. 5. Spektren bei verschiedenen Molverhältnissen CrCl_3 : SnCl_4 in Acetonitril

- 1:0
- 1:0,25
- · - · - 1:0,5
- 1:1
- 1:4 und 1:8

Im $\lambda-\sqrt{c}$ -Diagramm (Abb. 7) zeigen Vanadin(III)- und Chrom(III)-chlorid den typischen Verlauf schwacher Elektrolyte in Lösungsmitteln

mittlerer Dielektrizitätskonstanten. Mit sinkender Konzentration steigt die molare Leitfähigkeit zuerst langsam, dann immer schneller, um erst bei sehr hoher Verdünnung ($c \sim 10^{-4}$) in die Quadratwurzelgerade über-

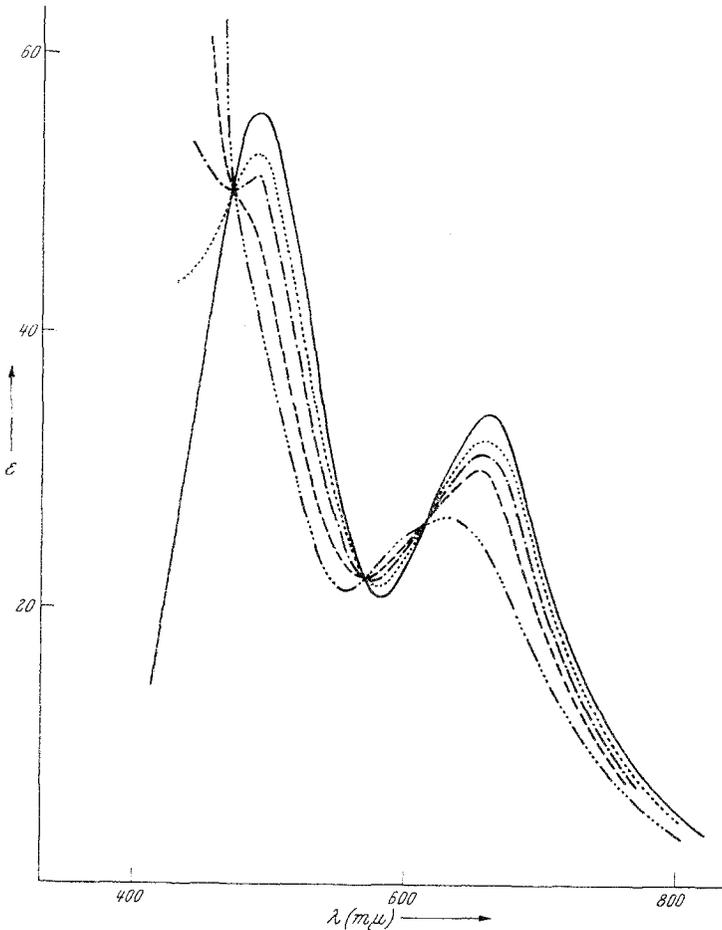


Abb. 6. Spektren bei verschiedenen Molverhältnissen $CrCl_3$: $TiCl_4$ in Acetonitril

- 1:0
- 1:1
- - - - - 1:2
- · - · - 1:4
- · - · - 1:4
- 1:9

zugehen, die sich dann äußerst steil der molaren Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung nähert. Die braungrüne Verbindung $CrCl_3(CH_3CN)_3$, vermutlich mit oktaedrischer Koordination am Chrom, kann aus der Lösung isoliert werden.

Experimenteller Teil

Acetonitril stammte von der Standard Oil Company, Ohio. Die Reinigung erfolgte wie in früheren Arbeiten⁴. Wasserfr. VCl_3 wurde aus V_2O_5 und S_2Cl_2 dargestellt⁵. Wasserfr. $CrCl_3$ wurde durch Entwässern des Hexahydrates mit $SOCl_2$ gewonnen⁶. Die Reinigung von $SnCl_4$, $TiCl_4$ und $SbCl_5$ erfolgte

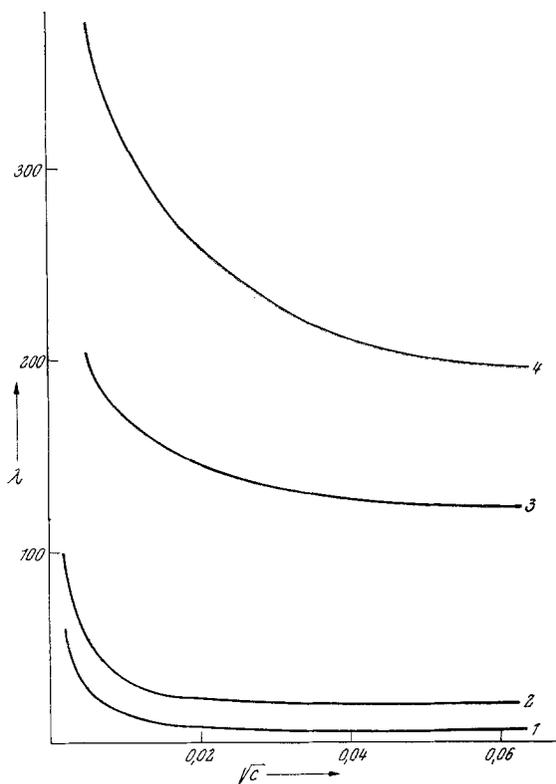


Abb. 7. Abhängigkeit der molaren Leitfähigkeit von der Konzentration für (1) $CrCl_3$, (2) VCl_3 , (3) Et_4NClO_4 und (4) $Co(ClO_4)_2$

durch Destillation. Die wasserfr. Perchlorate wurden nach einem schon früher beschriebenen Verfahren hergestellt⁷.

Die Stammlösungen von VCl_3 und $CrCl_3$ wurden in einer hahnfreien Schwenkapparatur in einer Trockenkammer mit steigenden Verhältnissen an $SnCl_4$, $SbCl_5$ und $TiCl_4$ versetzt und die Spektren mit einem Beckman DU-Spektrophotometer gemessen.

⁴ M. Baaz, V. Gutmann und O. Kunze, Mh. Chem. **93**, 1142, 1162 (1962).

⁵ H. Funk und C. Müller, Z. anorg. allgem. Chem. **244**, 94 (1940).

⁶ V. Gutmann, G. Hampel und J. R. Masaguer, Mh. Chem. **94**, 822 (1963).

⁷ M. Baaz, V. Gutmann, G. Hampel und J. R. Masaguer, Mh. Chem. **93**, 1416 (1962).

Zur Darstellung der Substanzen wurden die Komponenten in stöchiometrischen Verhältnissen in Acetonitril vereinigt und letzteres im Ölpumpenvak. bis zur Gewichtskonstanz abgepumpt.

Zur Cl-Bestimmung wurden die Verbindungen durch Kochen in Na₂CO₃-Lösung zersetzt, sodann mit HNO₃ angesäuert und potentiometrisch unter Verwendung einer Ag/AgCl-Elektrode mit 0,1*n*-AgNO₃-Lösung titriert. Der N-Gehalt wurde nach *Kjeldahl* bei Aufschlußzeiten von 12—24 Stdn. bestimmt.

Verbindung	Farbe	Gefunden %		Berechnet %	
		Cl	N	Cl	N
V[SbCl ₆] ₃ · (CH ₃ CN) ₈	blau	46,6	7,9	46,9	8,1
V ₂ [SnCl ₆] ₃ · (CH ₃ CN) ₁₂	violett	39,9	10,6	40,2	10,8
[CrCl ₂][SbCl ₆] · (CH ₃ CN) ₄	graugrün	45,7	9,1	45,6	9,0
[CrCl ₂] ₂ [SnCl ₆] · (CH ₃ CN) ₈	dunkelgrau	38,9	12,2	39,2	12,4
Cr[SbCl ₆] ₃ · (CH ₃ CN) ₆	hellbraun	49,2	6,5	49,0	6,5
CrCl ₃ · (CH ₃ CN) ₃	braungrau	37,8	14,7	37,7	14,9

An feuchter Luft zerfließen alle Verbindungen nach einiger Zeit; die Chromkomplexe sind gegenüber Feuchtigkeit unempfindlicher als die Vanadinverbindungen.

Für die teilweise Unterstützung der Untersuchung wird der Regierung der USA gedankt.