

Chlorokomplexe von 3d⁵-Ionen in nichtwässrigen Lösungen

Von

V. Gutmann und W. Lux

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Oktober 1966)

Die Chlorosysteme von Mn²⁺ und Fe³⁺ wurden in Acetonitril (*AN*), Propandiol-1,2-carbonat (*PDC*) und Trimethylphosphat (*TMP*) spektrophotometrisch, potentiometrisch und konduktometrisch untersucht. Folgende Koordinationsformen dürften vorliegen: MnCl₂ (in *AN*, *PDC* und *TMP*), [MnCl₄]²⁻ (tetraedrisch in *AN*, oktaedrisch in *TMP*), [MnCl₆]⁴⁻ (oktaedrisch in *PDC* und *TMP*); [FeCl]²⁺ (tetraedrisch in *AN* und *PDC*), [FeCl₂]⁺ (tetraedrisch in *TMP*), FeCl₃ (tetraedrisch in *AN* und *PDC*), [FeCl₄]⁻ (tetraedrisch in *AN*, *PDC* und *TMP*).

The chloro systems of Mn²⁺ and Fe³⁺ were investigated in acetonitrile (*AN*), propanediol-1,2-carbonate (*PDC*) and trimethylphosphate (*TMP*) by spectrophotometric, potentiometric and conductometric methods. The following coordination forms seem to be present: MnCl₂ (in *AN*, *PDC* and *TMP*), [MnCl₄]²⁻ (tetrahedral in *AN*, octahedral in *TMP*), [MnCl₆]⁴⁻ (octahedral in *PDC* and *TMP*); [FeCl]²⁺ (tetrahedral in *AN* and *PDC*), [FeCl₂]⁺ (tetrahedral in *TMP*), FeCl₃ (tetrahedral in *AN* and *PDC*), [FeCl₄]⁻ (tetrahedral in *AN*, *PDC* and *TMP*).

1. Einleitung

Über die Chlorosysteme von Eisen(III) sind in verschiedenen Lösungsmitteln Untersuchungen ausgeführt worden. Die Bildung des [FeCl₄]⁻-Ions ist in stark salzsauren wässrigen Lösungen¹, in Phosphoroxychlorid²⁻⁴,

¹ G. A. Gamlen und D. O. Jordan, J. chem. Soc. [London] **1953**, 1435.

² M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **91**, 537, 694 (1960).

³ M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, J. Inorg. Nucl. Chem. **18**, 276 (1961).

⁴ M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **92**, 272, 707 (1961).

Phenylphosphoroxychlorid⁵⁻⁷, Triäthylphosphat⁸, Trimethylphosphat⁹, Äther, Äthylbromid¹⁰ und Dioxan¹⁰ sowie in Dimethylacetamid¹¹ und Tetramethylsulfon¹² nachgewiesen worden; in Triäthylphosphat¹¹ wurde Autokomplexbildung von $FeCl_3$ aufgefunden, während in Dimethylsulfoxid^{13, 14} Dissoziation von $FeCl_3$ erfolgt; Chlorokomplexe entstehen in diesem Lösungsmittel nicht, nicht einmal bei hohem Chloridionenangebot. Tetraazidomanganat(II) ist in nicht-wäßriger Lösung bekannt^{14a}, doch liegen keine Untersuchungen über die Stufengleichgewichte vor.

In Fortführung systematischer Arbeiten über die Bildung von Komplexen in nichtwäßrigen Medien wurden die besagten Systeme in Acetonitril (AN), Propandiol-1,2-carbonat (PDC) und Trimethylphosphat (TMP) untersucht.

2. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in trockenem N_2 unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Die Reinigung von Acetonitril (Sohio, USA) und Trimethylphosphat erfolgte wie in früheren Arbeiten¹⁵. Propandiol-1,2-carbonat (Chemische Werke Hüls) wurde unter Ölpumpenvak. mindestens 24 Stdn. am Rückfluß gekocht und dann unter trockenem N_2 -Strom destilliert (Sdp. bei 0,5 bis 1 Torr: 67—68°). Das so erhaltene Produkt war polarographisch rein, sein Wassergehalt lag $< 10^{-4}$ Mol H_2O/l (bestimmt nach Karl Fischer).

Mangan(II)perchlorat-6-hydrat wurde aus Mangan(II)carbonat und 60proz. $HClO_4$ (Merck p. a.) gewonnen¹⁶. Eisen(III)perchlorat-9-hydrat wurde aus frisch gefälltem Eisen(III)hydroxidhydrat und 60proz. $HClO_4$ hergestellt. Mangan(II)chlorid wurde aus $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ (Merck p. a.) mit $SOCl_2$ entwässert^{17, 18}. Eisen(III)chlorid wurde durch Chlorieren von Eisen hergestellt und mehrfach umsublimiert. Silbertetrafluoroborat wurde in benzol. Lösung aus suspendiertem Silberfluorid durch Einleiten von BF_3 hergestellt¹⁹.

- ⁵ M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **92**, 135 (1961).
⁶ M. Baaz, V. Gutmann, M. Y. A. Talaat und T. S. West, Mh. Chem. **92**, 150 (1961).
⁷ M. Baaz, V. Gutmann und T. S. West, Mh. Chem. **92**, 164 (1961).
⁸ D. W. Meeck und R. S. Drago, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4322 (1961).
⁹ V. Gutmann und G. Hampel, Mh. Chem. **94**, 830 (1963).
¹⁰ H. L. Friedmann, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5 (1962).
¹¹ R. S. Drago, R. L. Carlson und K. F. Purcell, Inorg. Chem. **4**, 15 (1965).
¹² R. S. Drago und K. F. Purcell, Non Aqueous Solvent Systems (Ed. T. C. Waddington) p. 245, Academic Press (1965).
¹³ V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **92**, 1261 (1961).
¹⁴ B. Csizar, V. Gutmann und E. Wychera, Mh. Chem. **98**, 12 (1967).
^{14a} F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame und M. Goodgame, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 187 (1962).
¹⁵ V. Gutmann und O. Leitmann, Mh. Chem. **97**, 926 (1966).
¹⁶ J. Gerald und F. Druce, J. chem. Soc. [London] **1938**, 966.
¹⁷ H. Hecht, Z. anorg. allgem. Chem. **254**, 37 (1947).
¹⁸ J. H. Freeman und M. L. Smith, J. Inorg. Nucl. Chem. **7**, 224 (1958).
¹⁹ K. Heyns und M. Paulsen, Angew. Chem. **72**, 349 (1960).

Die Lösungen der wasserfr. Perchlorate wurden direkt in nichtwäßriger Lösung durch Umsatz der Metallchloride mit Silbersulfat und Bariumperchlorat¹⁵ oder durch Umsolvatisieren der Perchlorathydrate gewonnen. Die Tetrafluoroborate wurden in Lösung durch Umsetzung der Metallchloride mit AgBF_4 erhalten.

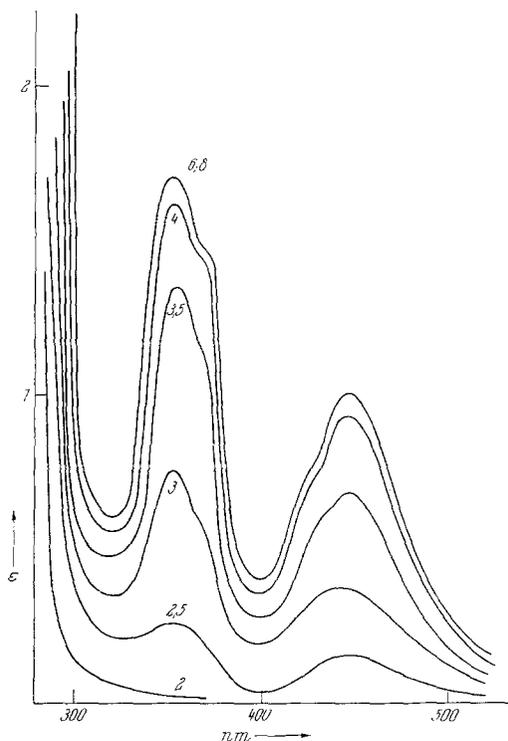


Abb. 1. Spektren des Mn(II) chlorosystems in AN (die Zahlen geben jeweils die Molverhältnisse $\text{Cl}^- : \text{Mn}^{2+}$ an)

Die spektralphotometrischen Messungen wurden an einem Spektralphotometer Beckman DU durchgeführt; für die potentiometrischen und konduktometrischen Messungen wurden die früher beschriebenen Anordnungen verwendet¹⁵. Die Ag/AgCl -Elektrode wurde durch anodische AgCl -Bildung an einem elektrolytisch versilberten Platindraht in $0,1n\text{-HCl}$ hergestellt.

3. Ergebnisse

Mn(II) in AN (Abb. 1): Solvatisiertes Mn(II) zeigt bei $c = 10^{-2}$ unmeßbar geringe Absorption im sichtbaren Bereich. Bei Zugabe von Cl^- entsteht schon bei einem Molverhältnis (x) $\text{Cl}^- : \text{Mn} = 2$ eine Bande mit Maxima bei 350 und 400 nm, die bei $x = 4$ stark ausgebildet ist. Weiterer Cl^- -Zusatz bringt keine nennenswerte Extinktionserhöhung. Bei der potentiometrischen Titration treten Wendepunkte und bei der Leitfähigkeitstitration deutliche Knickpunkte bei $x \sim 2$ und $x \sim 4$ auf (Abb. 2 und 3).

Mn(II) in PDC: Auch bei Cl^- -Zugabe tritt keine Absorption im sichtbaren Bereich auf. Wendepunkt im potentiometrischen Diagramm und Knickpunkte im Leitfähigkeitsdiagramm sind bei $x = 2$ und $x = 6$ zu erkennen (Abb. 2 und 3).

Mn(II) in TMP: Im gesamten Chlorosystem keine ausmeßbaren Spektren; die potentiometrische Kurve zeigt Wendepunkte bei $x = 2$ und $x = 6$,

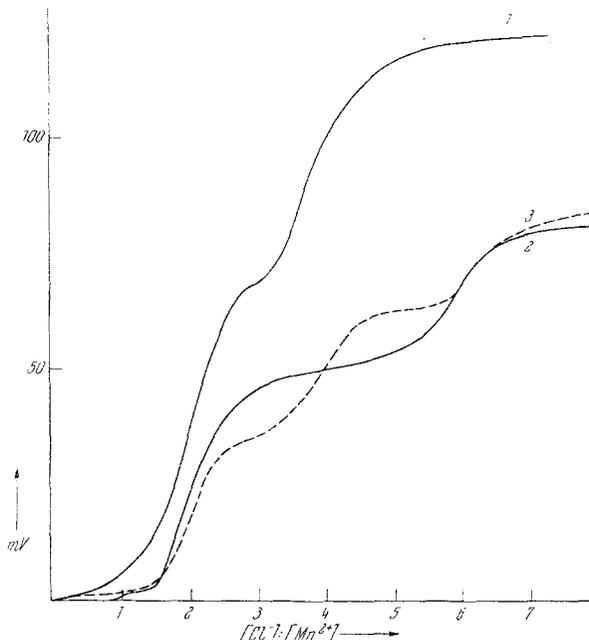


Abb. 2. Potentiometrische Titrations im Mn(II) chlorosystem. 1 in AN, 2 in PDC und 3 in TMP

während im Verlauf der Leitfähigkeit Änderungen des Ganges bei $x = 2, 4$ und 6 bemerkbar sind (Abb. 2 und 3).

Fe(III) in AN (Abb. 4): Die Kurve mit dem flachen Maximum bei 340 nm für das solvatisierte Fe(III) -Ion geht bei Cl^- -Zugabe ($x = 1$) in ein Spektrum mit Maxima bei 320 und 380 nm über. Bei weiterem Cl^- -Zusatz wächst die Extinktion bei 320 nm unter Verschiebung des längerwelligen Maximums nach 360 nm ; dieses bei $x = 4$ erhaltene Spektrum ändert sich bis $x = 8$ praktisch nicht mehr. Die Ergebnisse der potentiometrischen und konduktometrischen Titrations zeigen deutliche Änderungen bei $x = 1, 3$ und 4 (Abb. 5 und 6).

Fe(III) in PDC (Abb. 7): Bei $x = 1$ zeigt das Spektrum Maxima bei 320 und 360 nm mit einer Schulter bei 380 nm . Bei $x = 2$ ist die Extinktion weiter angestiegen, das Maximum hat sich von 320 auf 315 nm verschoben unter gleichzeitiger Ausbildung eines weiteren Maximums bei 330 nm , das sich bei steigendem Cl^- -Angebot nach 325 nm verschiebt und bei $x = 4$ nur mehr als Schulter zu erkennen ist. Die maximale Extinktion ist bei $x = 4$ erreicht, und zwar zeigt dieses reich differenzierte Spektrum Maxima bei 315 und 360 nm

und Schultern bei 325, 335, 345 und 375 nm. Die Ergebnisse der Potentiometrie und Konduktometrie zeigen Veränderungen bei $x = 1, 3$ und 4 an.

Fe(III) in TMP (Abb. 8): Bei Abwesenheit von Cl^- -Ionen zeigt das Spektrum ein flaches Maximum bei etwa 345 nm. Durch Zugabe von Cl^- -Ionen entstehen Maxima bei 310 und 360 nm, wobei die Extinktion des letzteren bis zu $x = 2$ relativ stärker ansteigt. Ab $x = 2,5$ steigt diejenige des

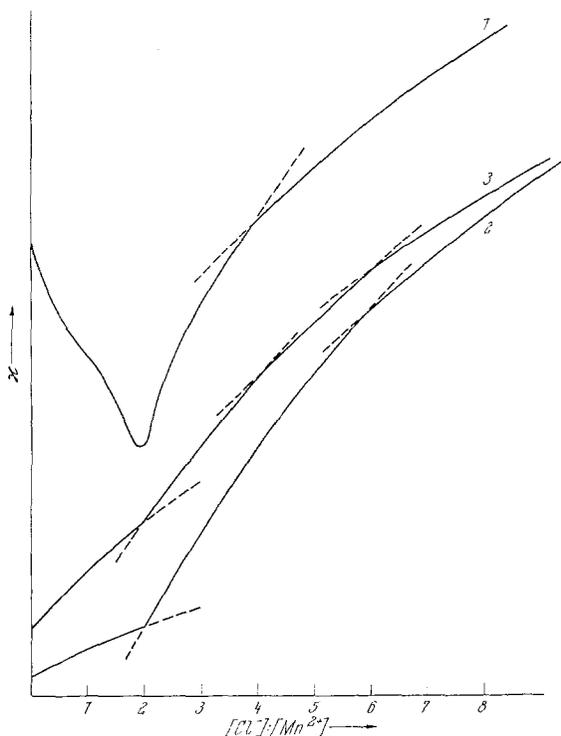


Abb. 3. Leitfähigkeitstitrations im Mn(II) chlorosystem. 1 in *AN*, 2 in *PDC* und 3 in *TMP*

Maximums bei 310 nm stärker an, bis das Endspektrum bei $x = 4$ erreicht wird. Wendepunkte bei der potentiometrischen Titration zeigen sich bei $x = 2$ und 4 (Abb. 5) und Änderungen des Leitfähigkeitsverlaufes bei $x = 2, 3$ und 4 (Abb. 6).

4. Diskussion

Im Mangan(II)chlorosystem ist in *AN* aus den Spektren die Bildung des tetraedrischen $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ zu erkennen. Sowohl in *PDC* als auch in *TMP* liegen hingegen nur oktaedrische Formen vor. Auf Grund der Ergebnisse potentiometrischer und konduktometrischer Titrations werden in *PDC* neben $[\text{MnCl}_2]_{\text{soliv}}$ nur $[\text{MnCl}_6]^{4-}$ gebildet, in *TMP* hingegen auch solvensstabilisierte $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ -Einheiten.

Aus der Tatsache, daß sich das tetraedrische $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ nur in *AN*, nicht aber in *PDC* bildet kann geschlossen werden, daß die Wechselwirkung $\text{Mn(II)}-\text{PDC}$ stärker ist als diejenige $\text{Mn(II)}-\text{AN}$. Da diese beiden Lösungsmittel ähnliche koordinationschemische Eigenschaften gegenüber

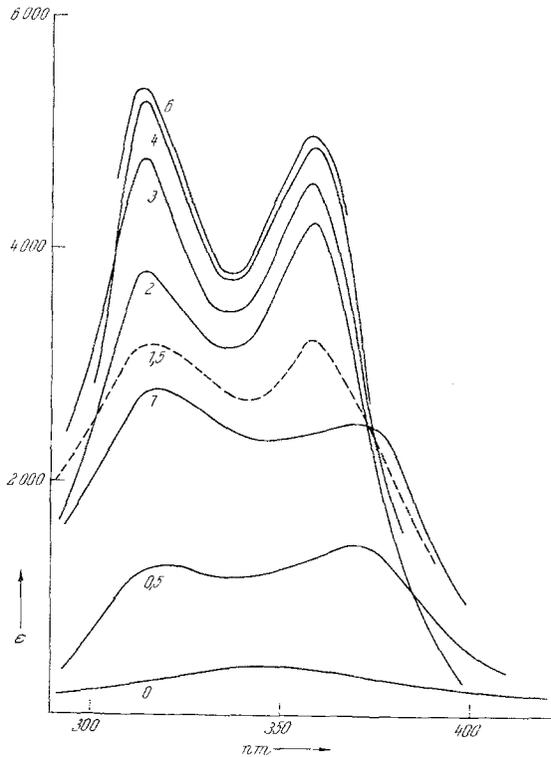


Abb. 4. Spektren des Fe(III) chlorosystems in *AN* (die Zahlen geben jeweils die Molverhältnisse $\text{Cl}^- : \text{Fe}^{3+}$ an)

SbCl_5 aufweisen²⁰, kommen zur Erklärung der im Mn(II) -Chlorosystem beobachteten Unterschiede in erster Linie sterische Faktoren in Betracht; demnach verhält sich *PDC* gegenüber Mn(II) ähnlicher dem *TMP* (höhere Donorstärke) als dem *AN*. Konduktometrisch ergibt sich in *AN* besonders deutlich die elektroneutrale Form $[\text{MnCl}_2]_{sv}$.

In *TMP* geht die Bildung der festgestellten Koordinationsstufen $[\text{MnCl}_2]_{sv}$, $[\text{MnCl}_4]_{sv}^{2-}$ und möglicherweise $[\text{MnCl}_6]^{4-}$ träge vor sich zufolge hoher kinetischer Stabilität der an *TMP* höher koordinierten Formen.

²⁰ V. Gutmann, A. Steininger und E. Wychera, *Mh. Chem.* **97**, 460 (1966); V. Gutmann und E. Wychera, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **2**, 257 (1966).

Allerdings sind die in festem oktaedrischen MnCl_2 festgestellten Banden im sichtbaren Bereich in *PDC* und *TMP* nicht anzutreffen.²¹

Im Eisen(III)chlorosystem erfolgt in allen 3 Lösungsmitteln der Übergang des oktaedrischen solvatisierten Fe^{3+} in das tetraedrische $[\text{FeCl}_4]^-$, welches auf Grund der Identität der Spektren in verschiedenen anderen

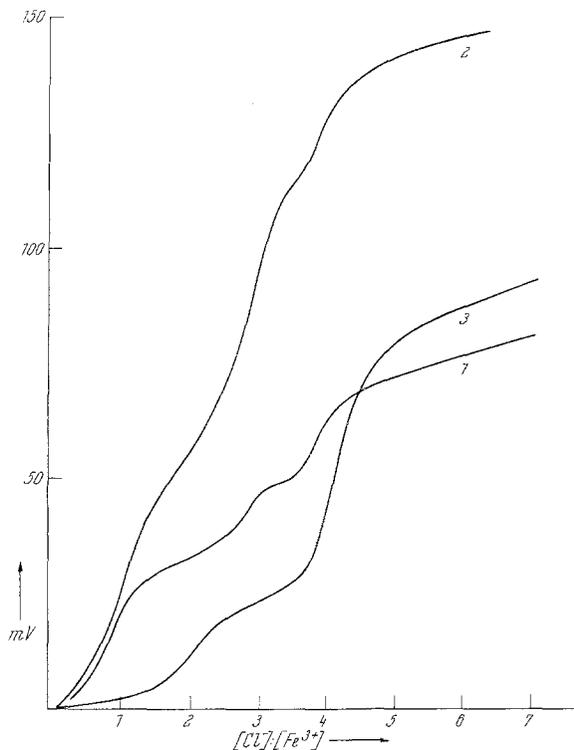


Abb. 5. Potentiometrische Titrations in Fe(III)chlorosystemen. 1 in *AN*, 2 in *PDC* und 3 in *TMP*

Medien nicht solvatisiert ist^{2, 3, 10}, nicht einmal in dem stark koordinierenden *TMP*, welches die Ausbildung oktaedrischer Formen im allgemeinen sehr begünstigt^{15, 22, 23}.

Ein Einfluß des Lösungsmittels ist im Eisen(III)chlorosystem hingegen bei den niedriger Cl^- -koordinierten Formen festzustellen. Schon bei geringerem Angebot von Chloridionen werden sowohl in *AN* als auch in *PDC* Spektren des $[\text{FeCl}]^{2+}$ erkennbar. Diese Koordinationsform ist auch po-

²¹ R. Pappalardo, J. Chem. Physics **31**, 1050 (1959); **33**, 613 (1960).

²² V. Gutmann und K. Fenkart, Mh. Chem. **98**, 1 (1967).

²³ V. Gutmann, O. Leitmann, A. Scherhauser und H. Czuba, Mh. Chem. **98**, 188 (1967).

tentiometrisch und konduktimetrisch nachweisbar. Da die Spektren Maxima in demselben Bereich besitzen, wie $[\text{FeCl}_4]^-$ mit für tetraedrischen Bau zu erwartenden Extinktionswerten, kann diese Stufe als $[\text{FeClL}_3]^{2+}$ formuliert werden. Der Übergang von oktaedrischer zu offenbar verzerrt tetraedrischer Koordination erfolgt also in diesen Systemen schon bei der

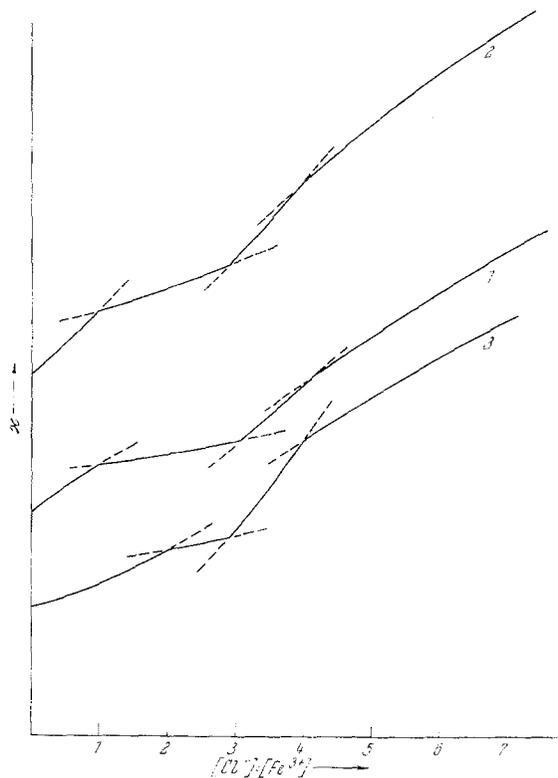


Abb. 6. Konduktometrische Titrations in Fe(III)chlorosystemen. 1 in AN, 2 in PDC und 3 in TMP

Koordination des ersten Chloridions, wobei 3 Lösungsmittelmolekeln aus der Koordinationssphäre des Fe^{3+} ausscheiden.

Das Spektrum des $[\text{FeCl}_4]^-$ ist in AN schon bei $x = 2$ deutlich ausgebildet, was in PDC und TMP erst bei $x = 2,5$ der Fall ist. In Propandiol-1,2-carbonat sind die Spektren deutlicher gegliedert, als in AN oder TMP, was vielleicht auf Assoziation zu mehrkernigen Komplexen in PDC zurückzuführen sein könnte.

Die Existenz des $[\text{FeCl}_2]^+$ ergibt sich in TMP auf Grund der Ergebnisse potentiometrischer Untersuchungen. Die Abwesenheit eines Potential-sprunges bei $x = 3$ in TMP zeigt, daß FeCl_3 eine nur geringe Stabilität in

diesem Lösungsmittel besitzt. Offenbar sind die Verhältnisse hier ähnlich wie in Triäthylphosphat, wo Autokomplexbildung bei Eisen(III)chlorid festgestellt wurde⁸. Auch in *AN* und *PDC* läßt sich die Existenz von $[\text{FeCl}_3]_{sv}$ spektrophotometrisch nicht nachweisen, welche sich jedoch aus

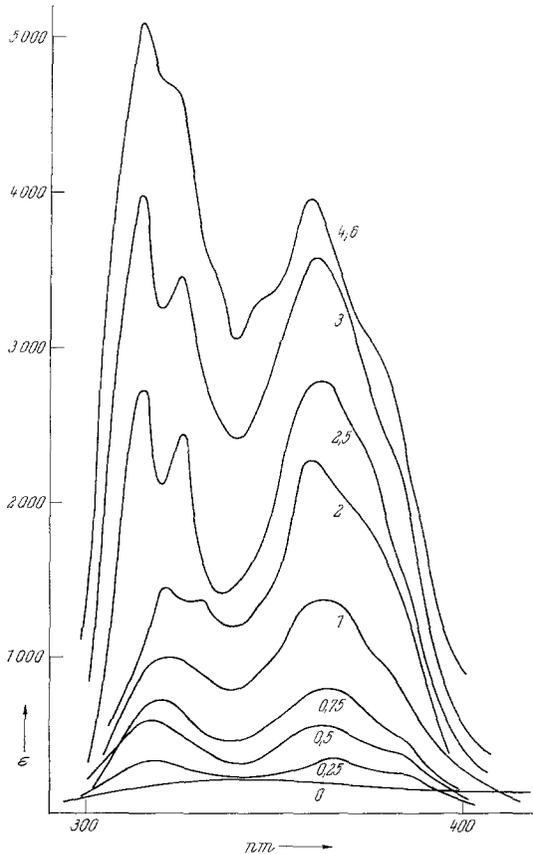


Abb. 7. Spektren des Fe(III)chlorosystems in *PDC* (die Zahlen geben jeweils die Molverhältnisse $\text{Cl}^- : \text{Fe}^{3+}$ an)

den Ergebnissen der potentiometrischen und konduktometrischen Titrations ergibt. Aus den vorliegenden Ergebnissen läßt sich aber kaum abschätzen, in welchem Maße Autokomplexbildung erfolgt.

Vergleicht man die Ergebnisse für das Eisen(III)-Chlorosystem in verschiedenen Lösungsmitteln, so bestätigt sich die Regel, daß die Bildung des Anionenkomplexes umso leichter erfolgt, je geringer die Donorstärke des Lösungsmittels ist, z. B. in POCl_3 ($DZ_{\text{SbCl}_5} = 11$), *AN* ($DZ_{\text{SbCl}_5} = 14$) oder *PDC* ($DZ_{\text{SbCl}_5} = 15$). Mit steigender Koordinationsstärke gewinnt

Autokomplexbildung von FeCl_3 an Raum, z. B. in *TMP* ($DZ_{\text{SbCl}_5} = 23$). In *DMSO* ($DZ_{\text{SbCl}_5} = 30$) wird die Bildung des Tetrachloroferrates überhaupt verhindert und FeCl_3 ionisiert:

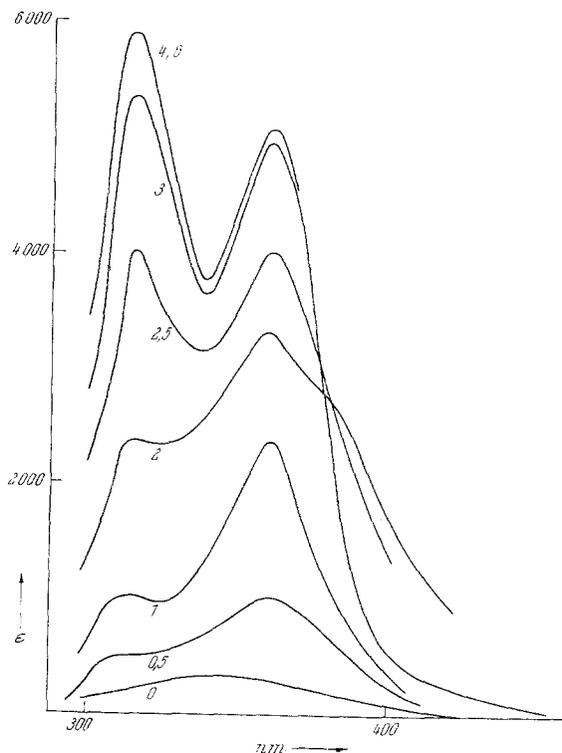
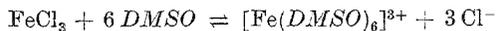


Abb. 8. Spektren des $\text{Fe}(\text{III})$ chlorosystems in *TMP* (die Zahlen geben jeweils die Molverhältnisse $\text{Cl}^- : \text{Fe}^{3+}$ an)

Für die Überlassung der Lösungsmittel danken wir Herrn Dr. *E. C. Hughes*, Standard Oil Co., Ohio/USA (*AN*), Herrn Dr. *T. F. Coffield*, Ethyl Corporation, Detroit/USA (*TMP*) und den Chemischen Werken Hüls (*PDC*).