

# Bromokomplexe von Mn(II) und V(III) in Acetonitril, Propandiol-1,2-carbonat und Trimethylphosphat

Von

V. Gutmann und K. Fenkart

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Oktober 1966)

Die Bromokomplexe von Mn(II) und V(III) in *AN*, *PDC* und *TMP* wurden auf spektrophotometrischem, potentiometrischem und konduktometrischem Wege untersucht. Folgende Koordinationsformen dürften vorliegen:  $[\text{MnBr}]^+$  (in *AN*),  $\text{MnBr}_2$  (tetraedrisch in *AN*),  $[\text{MnBr}_3]^-$  (tetraedrisch in *AN*),  $[\text{MnBr}_4]^{2-}$  (tetraedrisch in *AN* und *PDC*);  $[\text{VBr}]^{2+}$  (oktaedrisch in *TMP*),  $[\text{VBr}_2]^+$  (oktaedrisch in *AN*),  $\text{VBr}_3$  (oktaedrisch in *AN*),  $[\text{VBr}_4]^-$  (oktaedrisch in *AN* und *PDC*).

Bromocomplexes of Mn(II) and V(III) were investigated in *AN*, *PDC* and *TMP* by spectrophotometric, potentiometric and conductometric methods. The presence of the following species is indicated:  $[\text{MnBr}]^+$  (in *AN*),  $\text{MnBr}_2$  (tetrahedral in *AN*),  $[\text{MnBr}_3]^-$  (tetrahedral in *AN*),  $[\text{MnBr}_4]^{2-}$  (tetrahedral in *AN* and *PDC*);  $[\text{VBr}]^{2+}$  (octahedral in *TMP*),  $[\text{VBr}_2]^+$  (octahedral in *AN*),  $\text{VBr}_3$  (octahedral in *AN*),  $[\text{VBr}_4]^-$  (octahedral in *AN* and *PDC*).

In Fortführung der Untersuchungen über den Lösungsmiteleinfluß auf koordinationschemische Reaktionen<sup>1-7</sup> wurde das Verhalten von

<sup>1</sup> M. Baaz, V. Gutmann, G. Hampel und J. R. Masaguer, Mh. Chem. **93**, 1416 (1962).

<sup>2</sup> V. Gutmann, O. Leitmann, A. Scherhaufer und H. Czuba, Mh. Chem. **98**, 188 (1967).

<sup>3</sup> V. Gutmann und G. Hampel, Mh. Chem. **94**, 831 (1963).

<sup>4</sup> V. Gutmann und O. Leitmann, Mh. Chem. **97**, 926 (1966).

<sup>5</sup> V. Gutmann und W. K. Lux, Mh. Chem., **98**, 276 (1967).

<sup>6</sup> V. Gutmann und E. Wychera, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **2**, 257 (1966).

<sup>7</sup> V. Gutmann und K. Fenkart, Mh. Chem. **98**, 1 (1967).

Mn(II) und V(III) gegenüber Bromidionen studiert. Da Bromidionen gegenüber A-Metallen schwächer koordinierend wirken als die schon untersuchten Chlorid- oder Azidionen, war Komplexbildung vor allem in Lösungsmitteln geringer Donorstärke zu erwarten. Acetonitril (*AN*), Propandiol-1,2-carbonat (*PDC*) und Trimethylphosphat (*TMP*) wurden als Lösungsmittel verwendet, in denen vor kurzem auch die Bildung von Bromokomplexen von Co(II) und Ni(II) untersucht wurde<sup>7</sup>.

### Experimenteller Teil

Die Reinigung der Lösungsmittel *AN*, *PDC* und *TMP* erfolgte, wie schon an anderer Stelle beschrieben<sup>1, 4, 7</sup>. Als Ausgangssubstanzen für die Komplexbildung dienten die Hexachloroantimonate bzw. Perchlorate von V(III) und Mn(II), als Bromidionendonator Tetraäthylammoniumbromid.

Die spektrophotometrischen Messungen wurden mit einem Gerät der Fa. Zeiss vom Typ DUG 4700 durchgeführt, die potentiometrischen mittels einer Ag/AgBr-Elektrode<sup>7</sup>; als Meßgerät diente hierbei ein Röhrenvoltmeter mit  $10^9 \Omega$  Eingangswiderstand. Sämtliche Manipulationen (Herstellen der Meßlösungen, Einfüllen in die Meßzellen etc.) wurden in einer Trockenkammer unter größtmöglichem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

### Ergebnisse

#### a) Spektrophotometrische Untersuchungen

*Mangan(II)bromosystem* (Abb. 1 und 2): Die Absorptionsbanden bei 340 bis 400 nm lassen bessere Schlüsse auf die einzelnen Komplexformen zu als die bei 400 bis 500 nm. Bei einem Molverhältnis von  $x = 2$  ( $x = \text{Br}^- : \text{Mn}^{2+}$ ) tritt in *AN* ein Absorptionsmaximum bei 355 nm auf, das sich bei  $x = 3$  verstärkt und bei  $x = 5,2$  unter weiterer Extinktionssteigerung nach 360 nm verschiebt. Ein weiteres Absorptionsmaximum beobachtet man bei 370 nm. Außerdem liegt zwischen  $x = 3$  und  $x = 4$  ein isosbestischer Punkt bei 358 nm.

Die Spektren in *PDC* sind denen in *AN* sehr ähnlich. Zwischen  $x = 3$  und  $x = 4$  tritt kein isosbestischer Punkt im nahen UV auf. Das Spektrum, das hier bei  $x = 4,2$  erreicht wird, ist schon von Anfang an in seiner Form gegeben.

In *TMP* konnten keine spektrophotometrischen Messungen durchgeführt werden. Die Extinktionswerte waren zeitabhängig und lagen schließlich so tief, daß sie nicht mehr ausgemessen werden konnten.

*Vanadin(III)bromosystem* (Abb. 3, 4 und 5): Das Vanadin(III)hexachloroantimonat zeigt bei 640 nm ein Absorptionsmaximum (Abb. 3). Bei Bromidzugabe sinkt die Extinktion des Maximums, zugleich verschiebt es sich nach längeren Wellenlängen. Ab  $x > 1,4$  steigt die Extinktion wieder an. Die Lage des Maximums hat sich bei  $x = 2$  auf 705 nm verschoben und bleibt bei  $x = 3$  gleich, um dann unter weiterer Extinktionssteigerung bis 765 nm ( $x = 20$ ) zu wandern. In *PDC* (Abb. 4) weist V(III)perchlorat ein breites Absorptionsmaximum bei 680 nm auf. Bromidzugabe bewirkt eine Steigerung der Extinktion unter gleichzeitiger Verschiebung des Maximums nach längeren Wellenlängen; bei  $x = 4,5$  liegt es bei 730 nm (Endspektrum). Das Absorp-

tionsmaximum von V(III)perchlorat in *TMP* liegt bei 745 nm. Bei Bromidzugabe sinkt zunächst die Extinktion bis zu  $x = 1$ . Ab  $x > 1$  steigt die Extinktion an; bei  $x \sim 1,5$  beginnt ein Niederschlag auszufallen ( $\text{VB}_3$ ).

### b) Potentiometrische Untersuchungen

*Mangan(II)bromosystem*: In *AN* zeigt sich bei  $x = 1$  ein ausgeprägter Wendepunkt, während in *PDC* keine Potentialsprünge auftreten.

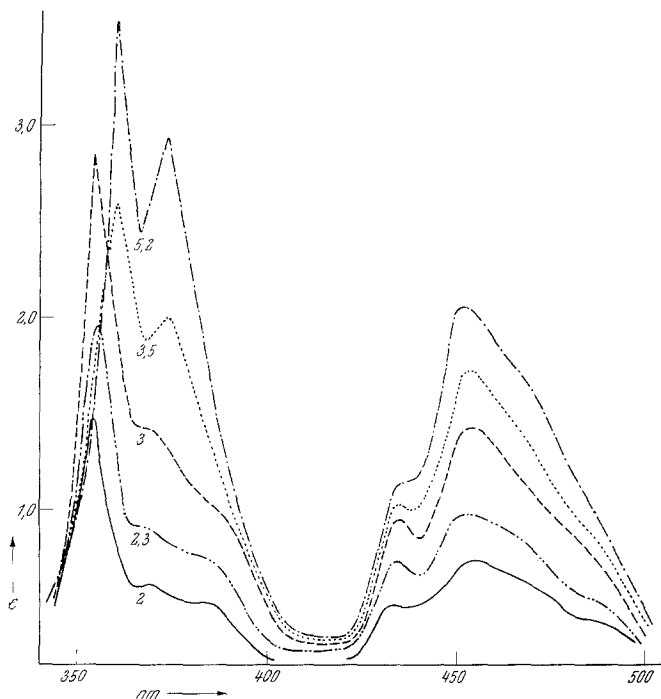


Abb. 1. Mangan(II)bromosystem in *AN* (die Zahlen an den einzelnen Kurven geben das Molverhältnis  $\text{Br}^- : \text{Mn}^{2+}$  an)

*Vanadin(III)bromosystem*: Wendepunkte liegen in *AN* bei  $x = 2$  und  $x = 3$ , in *TMP* bei  $x = 1$  und  $x = 3$ . In *PDC* werden ähnlich wie beim *Mn(II)*bromosystem keine differenzierten  $E/x$ -Kurven erhalten.

### c) Konduktometrische Untersuchungen

Beim *Mn(II)*bromosystem treten in *AN* ein ausgeprägter Knickpunkt bei  $x = 1$  und ein weniger deutlicher bei  $x = 2$  auf. Die Titrationskurve in *PDC* weist keinerlei Unstetigkeiten auf.

Beim *Vanadin(III)*bromosystem zeigt der Kurvenverlauf in *AN* bei  $x = 2$  und  $x = 3$  ausgeprägte Knickpunkte. In *PDC* sind keine Knicke im Leitfähigkeitsdiagramm feststellbar, während in *TMP* bei  $x = 3$  ein deutlicher Knickpunkt auftritt.

## Diskussion

In den Mn(II)bromosystemen treten, wie sich aus dem Vergleich mit den bekannten Spektren von  $Mn_{sv}^{+2}$  und  $[MnBr_4]^-$  ergibt<sup>8,9</sup>, in *AN* und *PDC* Übergänge von oktaedrisch zu tetraedrisch koordinierten Formen auf. In *AN* bilden Hinweise für  $[MnBr]^{+}$  potentiometrische

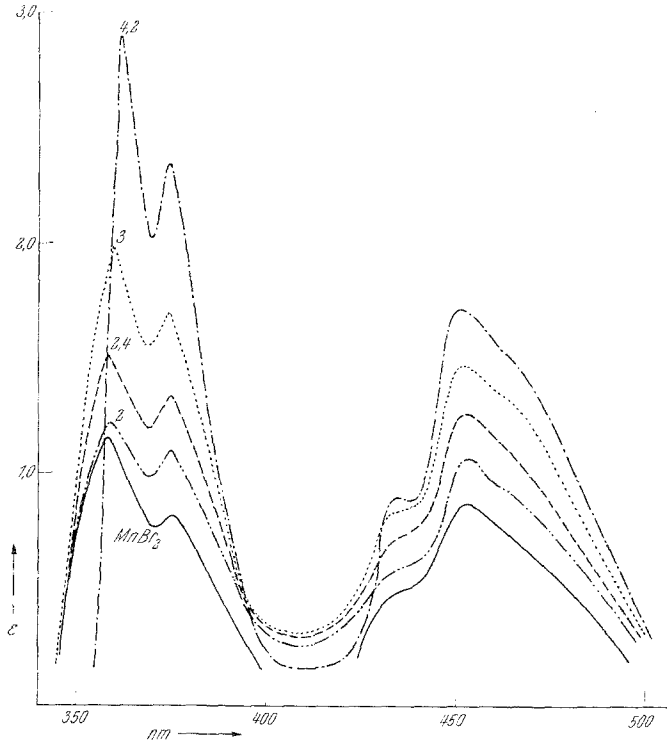
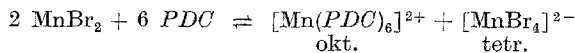


Abb. 2. Mangan(II)bromosystem in *PDC* (die Zahlen an den einzelnen Kurven geben das Molverhältnis  $Br^- : Mn^{2+}$  an)

und konduktimetrische Ergebnisse, für  $MnBr_2$  Leitfähigkeitsmessungen, für  $[MnBr_3]^-$  und  $[MnBr_4]^{2-}$  die spektrophotometrischen Ergebnisse. In *PDC* ist außer  $[Mn(PDC)_6]^{2+}$  nur  $[MnBr_4]^{2-}$  auf Grund der Spektren nachweisbar.  $MnBr_2$  liegt in *PDC* autokomplex vor,



ähnlich dem Verhalten von  $CoBr_2$  und  $NiBr_2$  in *PDC*<sup>7</sup> und von  $CoCl_2$  in *DMSO*<sup>10</sup>.

<sup>8</sup> C. K. Jørgensen, Acta Chem. Scand. **11**, 53 (1959).

<sup>9</sup> N. S. Gill und R. S. Nyholm, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 3997.

<sup>10</sup> V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **92**, 1261 (1961).

Die Autokomplexbildung wird nicht nur durch eine hohe Donorzahl des Solvens, sondern auch durch sterische Einflüsse und eine hohe Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels gefördert. Letztere mögen das unterschiedliche Verhalten von Mn(II)bromoverbindungen in *AN* und *PDC* be-

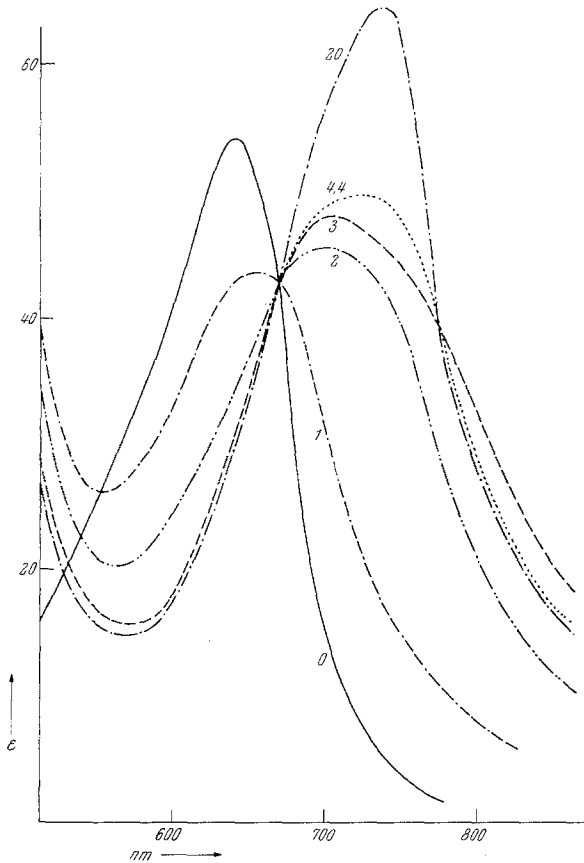
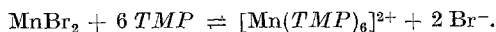


Abb. 3. Vanadin(III)bromosystem in *AN* (die Zahlen an den einzelnen Kurven geben das Molverhältnis  $\text{Br}^- : \text{V}^{3+}$  an)

dingen. Die für die Bildung von Bromokomplexen günstigen sterischen Eigenschaften des stäbchenförmigen *AN* machen in diesem Lösungsmittel auch die Bildung von nur wenig dissoziiertem tetraedrischen  $\text{MnBr}_2$  möglich. Im *TMP* wird offenbar durch die hohe *DZ* des Lösungsmittels und seine allgemein bekannte Förderung oktaedrischer Koordinationsformen kein einziger tetraedrischer Mn(II)-bromokomplex gebildet;  $\text{MnBr}_2$  liegt ionisiert vor:



Im Vanadin(III)bromosystem werden auf Grund des Vergleiches der Spektren mit Literaturangaben<sup>11, 12</sup> in allen drei untersuchten Lösungs-

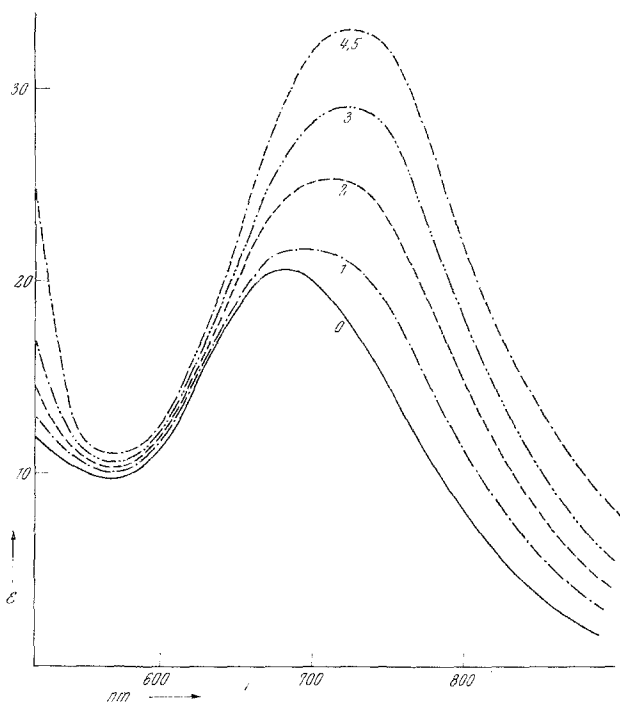


Abb. 4. Vanadin(III)bromosystem in PDC (die Zahlen an den einzelnen Kurven geben das Molverhältnis Br<sup>-</sup>: V<sup>3+</sup> an)

Tabelle 1. Bromokomplexe von V(III) und Mn(II) in verschiedenen Lösungsmitteln

Koordinationsform	Lösungsmittel			
	Solvens	AN	PDC	TMP
[MnBr] <sup>+</sup>		×		
MnBr <sub>2</sub>		×		
[MnBr <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>		×		
[MnBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>		×	×	
[VBr] <sup>2+</sup>				×
[VBr <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>		×		
VBr <sub>3</sub>		×		×
[VBr <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>		×	×	×

<sup>11</sup> R. J. H. Clark, J. Lewis, D. J. Machin und R. S. Nyholm, J. chem. Soc. [London] 1963, 379.

<sup>12</sup> R. J. H. Clark, R. S. Nyholm und D. E. Scaife, J. chem. Soc. [London] 1966, 1296.

mitteln oktaedrische Koordinationsformen angetroffen. In *AN* geben elektrochemische Ergebnisse Hinweise für die Bildung von  $[\text{VBr}_2]^+$  und  $\text{VBr}_3$ , während das Endspektrum mit dem für  $[\text{VBr}_4]^-$  bekannten<sup>12</sup> übereinstimmt.

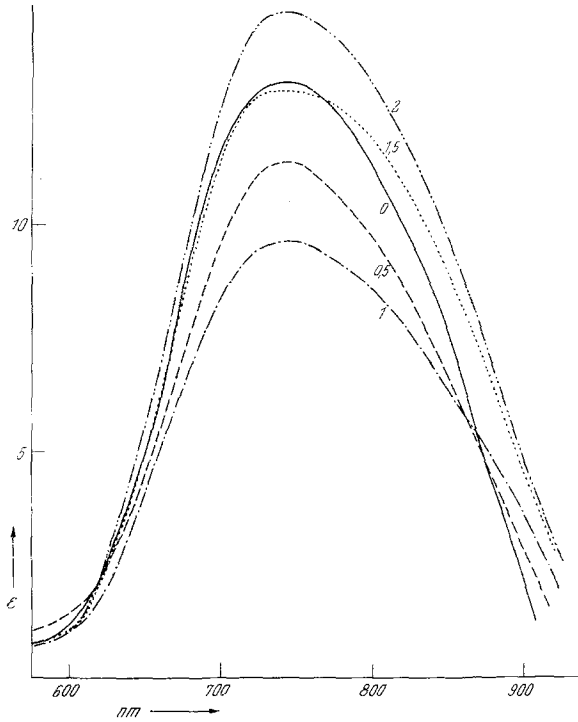
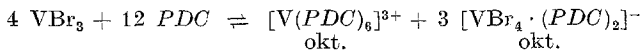


Abb. 5. Vanadin(III)bromosystem in *TMP* (die Zahlen an den einzelnen Kurven geben das Molverhältnis  $\text{Br}^- : \text{V}^{3+}$  an)

In *PDC* werden nur  $[\text{V}(\text{PDC})_6]^{3+}$  und  $[\text{VBr}_4]^-$  beobachtet;  $\text{VBr}_3$  unterliegt in *PDC* der Autokomplexbildung und dürfte selbst beim Molverhältnis  $\text{V}^{3+} : \text{Br}^- = 1 : 3$  nur in geringen Mengen zugegen sein:



In *TMP* ist der Neutralkomplex  $\text{VBr}_3$  äußerst schwer löslich und auch durch hohe Überschüsse an Bromidionen nicht mehr in Lösung zu bringen. Neben dem schwer löslichen  $\text{VBr}_3$  ist auch das oktaedrische  $[\text{VBr}]^{2+}$  nachweisbar.

Wenn auch spezifische und unübersichtliche Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen eine Rolle spielen, welche in erster Linie die

relativen Stabilitätskonstanten der einzelnen Stufengleichgewichte beeinflussen, so zeigt sich doch die allgemein gültige Regel, daß durch zunehmende DZ des Lösungsmittels die Autokomplexbildung gefördert wird ( $\text{MnBr}_2$  in *PDC*), um bei höherer DZ die Ionisation der Bromverbindungen zu bedingen ( $\text{MnBr}_2$  in *TMP*).

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