

Chloro- und Azidokomplexe des Vanadyl(IV)-Ions in Acetonitril, Propandiol-1,2-carbonat, Trimethylphosphat und Dimethylsulfoxid*

Von

V. Gutmann und H. Laussegger

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 23. November 1966)

Die Bildung von Chloro- und Azidokomplexen von VO^{2+} (IV) wird in Acetonitril (AN), Propandiol-1,2-carbonat (PDC), Trimethylphosphat (TMP) und Dimethylsulfoxid (DMSO) auf spektrophotometrischem, potentiometrischem und konduktometrischem Wege untersucht. Folgende Koordinationsformen dürften vorliegen: $[\text{VOCl}]^+$ (in AN, PDC und DMSO), $[\text{VOCl}_2]$ (in AN, PDC und TMP), $[\text{VOCl}_3]^-$ (in PDC und TMP[?]), $[\text{VOCl}_4]^{2-}$ (in AN, PDC und TMP); $[\text{VON}_3]^+$ (in AN, PDC und DMSO), $[\text{VO}(\text{N}_3)_2]$ in AN, PDC, TMP und DMSO, $[\text{VO}(\text{N}_3)_{2+n}]^{n-}$ (in AN, PDC, TMP und DMSO). Die Ergebnisse werden unter Zuhilfenahme der Donorzahlen und der sterischen Eigenschaften der Lösungsmittel interpretiert.

The formation of chloro- and azidocomplexes of VO^{2+} (IV) is investigated in acetonitrile (AN), propanediol-1,2-carbonate (PDC), trimethyl phosphate (TMP) by spectrophotometric, potentiometric and conductometric methods. The following coordination forms are indicated: $[\text{VOCl}]^+$ in AN, PDC and DMSO, $[\text{VOCl}_2]$ (in AN, PDC and TMP), $[\text{VOCl}_3]^-$ (in PDC and TMP[?]), $[\text{VOCl}_4]^{2-}$ (in AN, PDC and TMP); $[\text{VON}_3]^+$ (in AN, PDC and DMSO), $[\text{VO}(\text{N}_3)_2]$ (in AN, PDC, TMP and DMSO), $[\text{VO}(\text{N}_3)_{2+n}]^{n-}$ (in AN, PDC, TMP and DMSO). The results are interpreted by the donor numbers and sterical properties of the solvent molecules.

* Zugleich 4. Mitt. der Reihe: „Azidokomplexe in nichtwäßrigen Lösungen“; 3. Mitt.: V. Gutmann, O. Leitmann, A. Scherhauser und H. Czuba, Mh. Chem. 98, 188 (1967).

1. Einleitung

Zum Studium des Einflusses verschiedener Lösungsmittel auf die Bildung von Chloro- und Azidokomplexen haben wir das Vanadyl(IV)ion VO^{2+} in Acetonitril (*AN*), Propandiol-1,2-carbonat (*PDC*), Trimethylphosphat (*TMP*) und Dimethylsulfoxid (*DMSO*) untersucht. Dem vollständig lösungsmittelkoordinierten VO^{2+} -Ion wurden in steigenden Mengen Chlorid- bzw. Azidionen angeboten und die Bildung von Komplexstufen mit der spektrophotometrischen, potentiometrischen und konduktometrischen Methode untersucht. Die Ergebnisse ließen Rückschlüsse auf den Lösungsmittleinfluß bei den Ligandentauschreaktionen Solvens—Konkurrenzligand erwarten¹.

Die Bestimmung der Koordinationsstärke von Lösungsmitteln^{2, 3} hat zur Definition der „Donorzahl“ DZ_{SbCl_5} geführt⁴, die ein quantitatives Maß der Koordinationsstärke eines Lösungsmittels gegenüber einem Referenzakzeptor darstellt, wenn keine sterischen Hinderungen auftreten. Die in der vorliegenden Untersuchung verwendeten Lösungsmittel haben folgende Donorzahlen (DZ_{SbCl_5}): *AN* 14,1, *PDC* 15,1, *TMP* 23,0 und *DMSO* 29,8. Zahlreiche Untersuchungen an Chloro-^{5–10} und Azidokomplexen^{11–14} von Übergangsmetallen haben Differenzierungen durch Lösungsmittel verschiedener Donorzahl deutlich gezeigt und Erkenntnisse über das koordinationschemische Verhalten von Azidionen als Liganden gebracht. Das Vanadyl(IV)ion bildet gegenüber den anderen bekannten *d*¹-Systemen im allgemeinen stabilere Komplexe¹⁵, in denen die VO^{2+} -Gruppe beibehalten wird^{16, 17}. Vanadyl-Chlorokomplexe wurden

¹ V. Gutmann und M. Baaz, Z. anorg. allgem. Chem. **289**, 121 (1959).

² V. Gutmann, A. Steininger und E. Wychera, Mh. Chem. **97**, 460 (1966).

³ V. Gutmann, E. Wychera und F. Mairinger, Mh. Chem. **97**, 1265 (1966).

⁴ V. Gutmann und E. Wychera, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 257 (1966); Rev. Chim. Min., im Druck.

⁵ M. Baaz, V. Gutmann und O. Kunze, Mh. Chem. **93**, 1142 (1962).

⁶ M. Baaz, V. Gutmann, G. Hampel und J. R. Masaguer, Mh. Chem. **93**, 1416 (1962).

⁷ V. Gutmann, G. Hampel und J. R. Masaguer, Mh. Chem. **94**, 822 (1963).

⁸ V. Gutmann und G. Hampel, Mh. Chem. **94**, 830 (1963).

⁹ V. Gutmann, G. Hampel und W. Lux, Mh. Chem. **96**, 533 (1965).

¹⁰ V. Gutmann und W. K. Lux, Mh. Chem. **98**, 276 (1967).

¹¹ V. Gutmann und O. Leitmann, Mh. Chem. **97**, 926 (1966).

¹² V. Gutmann, O. Leitmann und R. Schütz, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 133 (1966).

¹³ V. Gutmann, O. Leitmann, A. Scherhaufer und H. Czuba, Mh. Chem., **98**, 188 (1967).

¹⁴ V. Gutmann und W. K. Lux, Mh. Chem., wird veröffentlicht.

¹⁵ J. Selbin, Chem. Rev. **65**, 154 (1965).

¹⁶ J. Selbin, Chem. Rev. **65**, 153—175 (1965).

¹⁷ J. Selbin, Coord. Chem. Rev. **1**, 293 (1966).

bisher nur in wäßrigen Lösungen¹⁸⁻²⁰ und im festen Zustand untersucht²¹⁻²⁴, so auch in Wirtsgittern²⁵⁻²⁶. Von Azidokomplexen des Vanadyl(IV)ions wurde vor kurzem lediglich das Tetraphenylarsoniumtetraazidosalz beschrieben²⁷.

2. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter größtmöglichem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt.

Acetonitril (Sohio, USA) wurde über CaCl_2 destilliert und sodann wiederholt über P_2O_5 fraktioniert, bis das zurückbleibende P_2O_5 keine Braunfärbung zeigte²⁸ ($\kappa = 1-3 \cdot 10^{-8}$ Siemens)²⁹. Wassergehalt: $< 10^{-4}$ Mol $\text{H}_2\text{O/l}$ (bestimmt nach *Karl Fischer*).

Propandiol-1,2-carbonat (Chem. Werke Hüls, BRD) wurde mehrere Stunden unter Rückfluß im Vak. gekocht und fraktioniert destilliert. Wassergehalt der reinen Fraktion: $< 10^{-3}$ Mol/l (bestimmt nach *Karl Fischer*).

Trimethylphosphat (Ethyl Corp., USA) wurde unter Rückfluß im Vak. über CaO erhitzt und im trockenen Stickstoffstrom destilliert. Nach weiterer Destillation über trockenem Na_2CO_3 im Vak. betrug der Wassergehalt $< 10^{-4}$ Mol $\text{H}_2\text{O/l}$ (*Karl Fischer*).

Dimethylsulfoxid (Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG., BRD) wurde wiederholt im Vak. unter trockenem N_2 fraktioniert und der Wassergehalt in der reinen Fraktion mit weniger als 10^{-4} Mol $\text{H}_2\text{O/l}$ bestimmt (*Karl Fischer*).

Wasserfreie Perchlorate: Vanadyl(IV)perchlorathydrat, $\text{VO}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, das durch Umsetzung von frisch制备tem $\text{VOSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ³⁰ mit $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ und anschließendes Eindampfen gewonnen worden war, wurde mit *DMSO* in das entsprechende kristalline Solvat $\text{VO}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5 \text{DMSO}$ ²² durch Auflösen und wiederholtes Eindampfen im Vak. übergeführt. Durch Umsolvatisieren in *AN* wurde das entsprechende Acetonitrilsolvat gewonnen. Ebenfalls aus dem Hydrat des Vanadyl(IV)-perchlorats wurde durch Umsolvatisieren in *TMP* ein

¹⁸ S. Ahrland und B. Noren, *Acta Chem. Scand.* **12**, 1595 (1958).

¹⁹ I. I. Antipova-Karataeva, Y. I. Kutsenko und G. I. Yatsun, *Zh. Neorg. Khim.* **7**, 1913 (1962); ref. in *Chem. Abstr.* **57**, 14487 (1962).

²⁰ H. Kon und N. E. Sharpless, *J. Physic. Chem.* **70**, 105 (1966).

²¹ R. J. H. Clark, *J. Chem. Soc. [London]* **1963**, 1377.

²² J. Selbin und L. H. Holmes Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 1111 (1962).

²³ S. M. Horner, S. Y. Tyree Jr. und D. L. Venezky, *Inorg. Chem.* **1**, 844 (1963).

²⁴ P. A. Kilty und D. Nicholls, *J. Chem. Soc. [London]* **1966**, 1175.

²⁵ E. A. D. Wentworth und T. S. Piper, *J. Chem. Physics* **41**, 3884 (1964).

²⁶ K. De Armond, B. B. Garrett und H. S. Gutowsky, *J. Chem. Physics* **42**, 1019 (1965).

²⁷ W. Beck, E. Schuierer, P. Pöllmann und W. P. Fehlhammer, *Z. Naturforsch.* **21 b**, 811 (1966).

²⁸ P. Walden und E. Birr, *Z. physikal. Chem.* **144**, 269 (1929).

²⁹ Sohio Chemical Company, *Techn. Bulletin* 1960, Acetonitrile.

³⁰ G. Brauer, *Handbuch präp. anorg. Chemie*, Bd. **2**, 1124; Stuttgart 1962.

kristallines Produkt der Zusammensetzung $\text{VO}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5 \text{TMP}$ gewonnen, während das Propandiol-1,2-carbonat-Solvat als Sirup anfiel und in Form einer Stammlösung verwendet wurde.

Wasserfreie Chloride: Diese wurden auf dieselbe Weise wie die Perchlorate hergestellt, wobei als Ausgangsmaterial ein wäßriger Sirup von $\text{VOCl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und die entsprechenden Lösungsmittel verwendet wurden. Kristallin fiel dabei nur das Dimethylsulfoxidsolvat an. Das Vanadyl(IV)chloridhydrat war durch Umsetzung von V_2O_5 mit HCl und Alkohol gewonnen worden²². Das Acetonitrilsolvat wurde durch Umsolvatisieren des Dimethylsulfoxidsolvats gewonnen.

Tetraäthylammoniumchlorid (Th. Schuchardt reinst) wurde durch Umkristallisieren aus einem Aceton—Äthergemisch gereinigt und im Vak. getrocknet.

Tetraäthylammoniumazid wurde durch Neutralisierung von HN_3 mit Tetraäthylammoniumhydroxid³¹ hergestellt und wie das entsprechende Chlorid gereinigt.

Die spektrophotometrischen Messungen im sichtbaren Bereich wurden mit einem Spektralphotometer Zeiss PMQ II bei $c = 1-5 \cdot 10^{-3}$ Mol Vanadyl(IV)perchlorat/l durchgeführt.

Die potentiometrischen Messungen wurden im Chlorosystem mit Hilfe einer Silber/Silberchloridelektrode, im Azidosystem mit einer Thallium-Thalliumazidelektrode¹¹ durchgeführt, wobei ein Röhrenvoltmeter Heathkit VTVM-IM 13 als Meßgerät diente.

Die konduktometrischen Messungen wurden in einem thermostatierten Doppelmantelgefäß, in das Platinelektroden tauchen, durchgeführt¹¹; als Meßgerät diente ein direktanzeigendes Leitfähigkeitsmeßgerät Philips PR 9501.

3. Ergebnisse

a) Spektrophotometrische Untersuchungen

$\text{VO}^{2+}(\text{IV})$ chlorosystem in AN (Abb. 1): Ausgehend vom Spektrum des Vanadyl(IV)perchlorats (Absorptionsmaximum bei 785 nm, verdeckte Schulter bei etwa 675 nm) erscheint bei einem molaren Verhältnis (x) $\text{Cl}^- : \text{VO}^{2+} = 1 : 1$ bei gleichbleibender Extinktion ein Doppelmaximum bei etwa 760 nm und 730 nm und im kurzwelligen Bereich eine kleine Schulter bei 395 nm. Bei $x = 2$ tritt ein asymmetrisches Maximum bei 705 nm und ein Maximum bei 405 nm auf, gleich dem Spektrum einer Lösung von VOCl_2 in AN. Bis $x = 4$ steigt die Extinktion an, wobei ein breites Maximum bei etwa 730 nm, das Banden bei etwa 740 und 720 nm enthalten dürfte, sowie ein kleines Maximum bei 415 nm auftreten.

$\text{VO}^{2+}(\text{IV})$ chlorosystem in PDC (Abb. 2): Das Spektrum des Vanadyl(IV)perchlorats weist ein breites Maximum bei 680 nm auf, das auf der langwelligen Seite eine Schulter bei etwa 700 nm und auf der kurzwelligen Seite eine Schulter an einer intensiven CT-Bande bei 375 nm besitzt. Bis $x = 1$ sinkt die Extinktion, wobei das Maximum bei 680 nm erhalten

³¹ V. Gutmann, G. Hampel und O. Leitmann, Mh. Chem. 95, 1034 (1964).

bleibt und die Schultern nach 710 und 385 nm verschoben werden. Bei $x = 2$ steigt die Extinktion wieder an, das Maximum erscheint bei 670 nm, die Schultern bei 700 und 395 nm, entsprechend dem Spektrum von VOCl_2 in *PDC*. Bei $x = 3$ kommt es unter Extinktionssteigerung zu einem Doppelmaximum bei 710 und 695 nm, während die kurzwellige

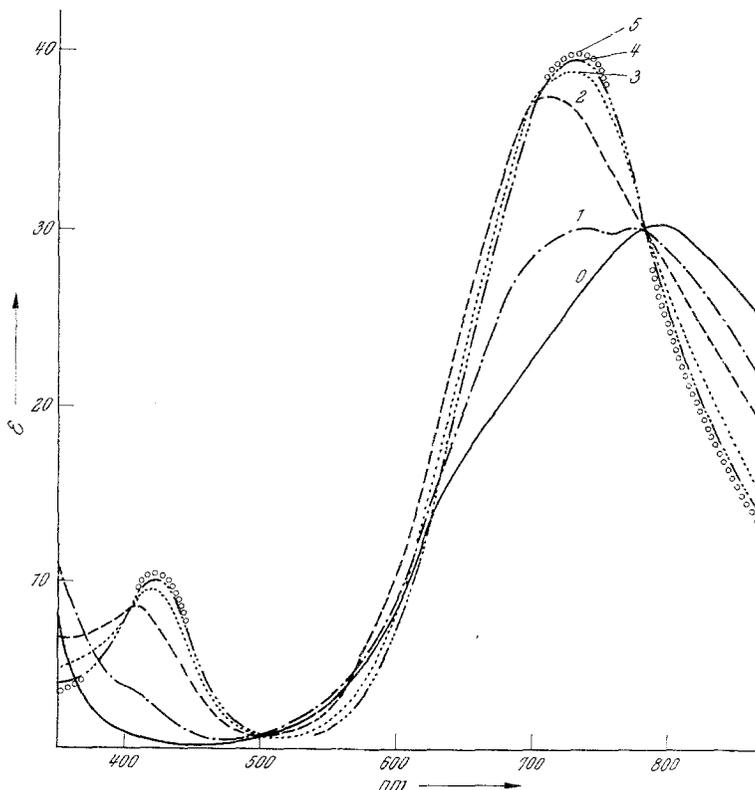


Abb. 1. Vanadyl(IV)chlorosystem in *AN* (die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis $\text{Cl}^- : \text{VO}^{2+}$)

Schulter nach 410 nm verschoben wird. Eine neue Schulter tritt bei etwa 850 nm auf. Bei $x = 4$ wird das Doppelmaximum nach 760 und 735 nm verschoben, die kurzwellige Schulter bei 415 nm bleibt erhalten, die Schulter bei 850 nm tritt noch deutlicher hervor; gleichzeitig tritt eine Extinktionserniedrigung ein. Bei $x = 5$ ändert sich die Charakteristik des Spektrums nicht mehr.

*VO*²⁺(IV)chlorosystem in *TMP* (Abb. 3): Vanadyl(IV)perchlorat weist in *TMP* ein Maximum bei 720 nm auf, mit Schultern bei 820, 785 und 750 nm und einer kleinen Schulter bei 380 nm. Bis $x = 2$ nimmt die Extinktion ab, wobei ein Maximum bei 815 nm entsteht, während das

Maximum von 720 nm zu einer breiten Schulter bei etwa 680 nm geworden ist. Im kurzwelligen Teil kommt es unter Extinktionssteigerung zur Ausbildung eines Maximums bei 380 nm. Bei $x = 4$ tritt ein breites Maximum bei etwa 785 und eine verdeckte Schulter zwischen 680 und 720 nm auf, während das kurzwellige Maximum von 375 nm eine Schulter bei 345 nm erhält. Bei $x = 5$ erfolgt stärkere Extinktionssteigerung mit Maxima bei

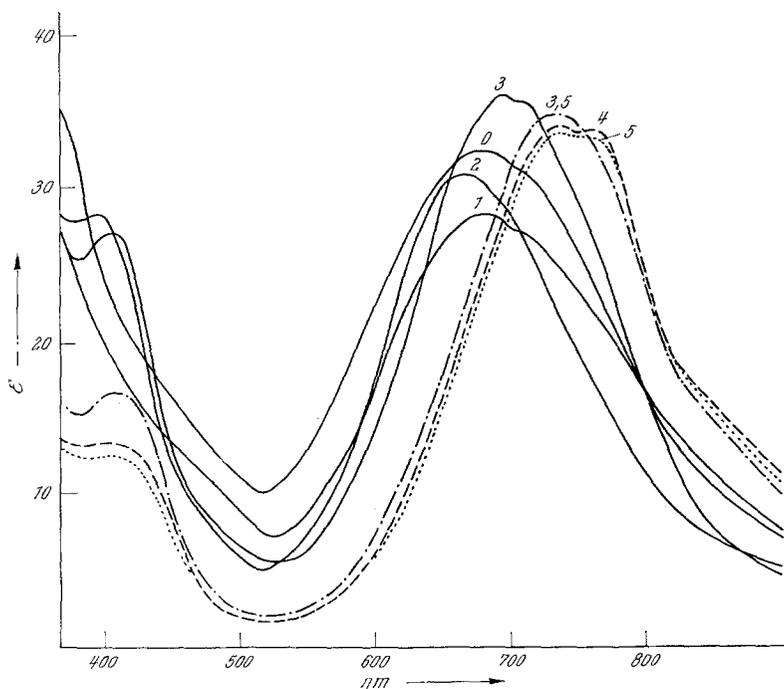


Abb. 2. Vanadyl(IV)chlorosystem in *PDC* (die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis $\text{Cl}^- : \text{VO}^{2+}$)

etwa 750 und 345 nm und Schultern bei 820, 720 und 370 nm. Bei $x = 6$ tritt die Charakteristik des Endspektrums auf, welches bei $x = 20$ abgeschlossen ist. Es besitzt ein breites Maximum bei 740 nm, und eine Schulter bei 620 nm, im kurzwelligen Teil ein intensives Maximum bei 345 nm und eine Schulter bei 375 nm.

VO²⁺(IV)chlorosystem in DMSO (Abb. 4): Das Vanadyl(IV)perchloratspektrum besitzt in *DMSO* ein flaches Maximum bei 825 nm und eine verdeckte Schulter bei etwa 700 nm. Bei $x = 1$ wird unter geringer Extinktionssteigerung das Maximum auf 815 nm, die Schulter nach 720 nm verschoben. Weitere Cl^- -Zugabe führt nur zu geringfügiger Zunahme der Extinktion. Eine Lösung von VOCl_2 in *DMSO* ergibt denselben Kurvenzug, wobei die Zugabe von einem Mol SbCl_5 zu einem Mol

VOCl_2 keine Änderung, die Zugabe von 2 Molen SbCl_5 aber dasselbe Spektrum wie $\text{VO}(\text{ClO}_4)_2$ gibt.

$\text{VO}^{2+}(\text{IV})$ azidosystem in AN (Abb. 5): Das Vanadyl(IV)perchlorat-spektrum erfährt bei der Zugabe von Azidionen bei $x = 1$ eine leichte

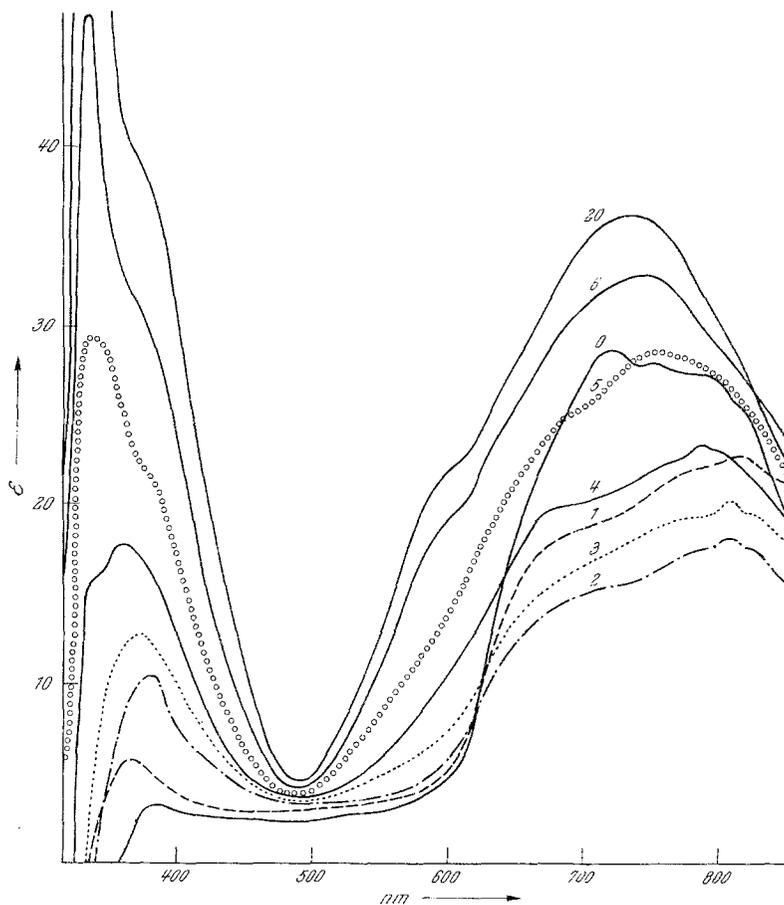


Abb. 3. Vanadyl(IV)chlorosystem in *TMP* (die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis $\text{Cl}^- : \text{VO}^{2+}$)

Extinktionssteigerung im langwelligen Teil und eine starke Extinktionssteigerung im kurzwelligen Bereich; bei $x = 2$ erscheint eine Schulter bei etwa 675 nm. Bei $x = 3$ werden unter Extinktionssteigerung Maxima bei 675 nm und 740 nm, im kurzwelligen Teil unter Extinktionsverminderung eine Schulter bei 435 nm ausgebildet. Bei $x = 4$ ist das breite Maximum bei etwa 735 nm das intensivere, gegenüber dem bei 695 nm, außerdem erscheint unter Intensitätsverlust ein Maximum bei 460 nm. Bei $x = 5$ rücken die beiden Maxima nach etwa 740 und 675 nm, wobei unter leich-

ten Extinktionssteigerungen die Extinktionen beider ungefähr gleich groß werden, während das Maximum bei 465 nm eine leichte Extinktionsverminderung erfährt; höhere x -Werte verändern das Spektrum kaum.

Bei Verwendung von Vanadyl(IV)fluoroborat taucht in *AN* zwischen 580 und 600 nm eine Schulter geringer Intensität ($\epsilon \sim 12$) auf. Von Interesse war auch die Zugabe von Azidionen zu $[(C_6H_5)_4As]_2[VO(N_3)_4]^*$ in *AN*, wobei sich das Doppelmaximum unter leichter Extinktionssteigerung

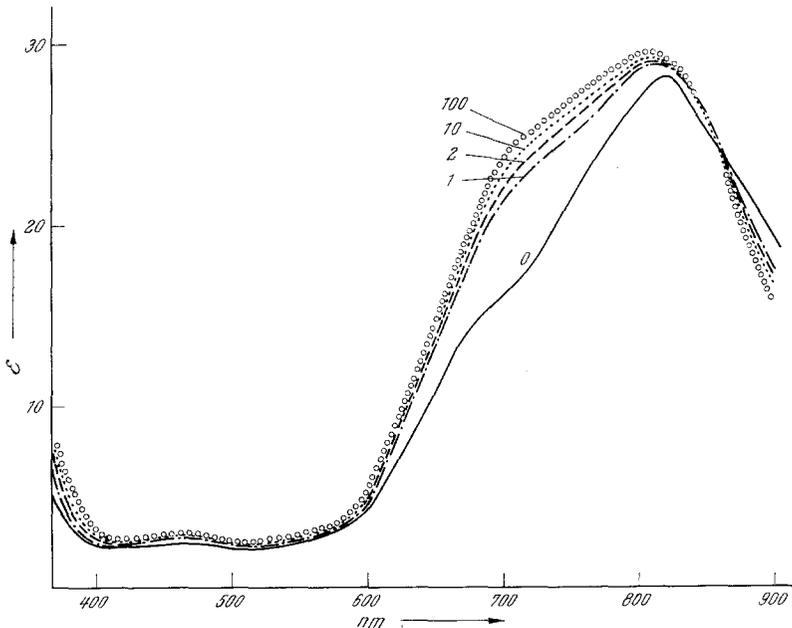


Abb. 4. Vanadyl(IV)chlorosystem in *DMSO* (die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis $Cl^- : VO^{2+}$)

um einige nm weiter aufspaltete, ganz ähnlich wie es beim Übergang von $x = 4$ auf $x = 5$ in Lösung geschieht.

VO^{2+} (IV)azidosystem in *PDC* (Abb. 6): Ausgehend vom Vanadyl(IV)perchloratspektrum sinkt die Extinktion bei $x = 1$ unter Verschiebung des breiten Maximums nach etwa 720 nm ab, während im kurzwelligen Teil die intensive *CT*-Bande unter Verschwinden der Schulter bei 375 nm weiter ins Sichtbare rückt. Bei $x = 2$ erscheint ein breites Maximum bei gleicher Extinktion bei etwa 580 nm, während die *CT*-Bande noch mehr ins Sichtbare rückt. Unter starker Extinktionssteigerung erscheint bei $x = 3$ ein Maximum bei 650 nm mit intensiver Schulter bei 720 nm; die intensive *CT*-Bande rückt weiter ein. Bei $x = 4$ erscheinen

* Diese Substanz verdanken wir Herrn Doz. Dr. W. Beck, Universität München.

Maxima bei etwa 745, 675 und 460 nm, erstere verbreitern sich bei $x = 5$ und $x = 6$ unter leichter Extinktionszunahme. Höhere x -Werte ändern das Spektrum nicht mehr.

$VO^{2+}(IV)$ azidosystem in *TMP* (Abb. 7): Das Spektrum von Vanadyl(IV)perchlorat verliert bei $x = 2$ an Extinktion, wobei ein flaches

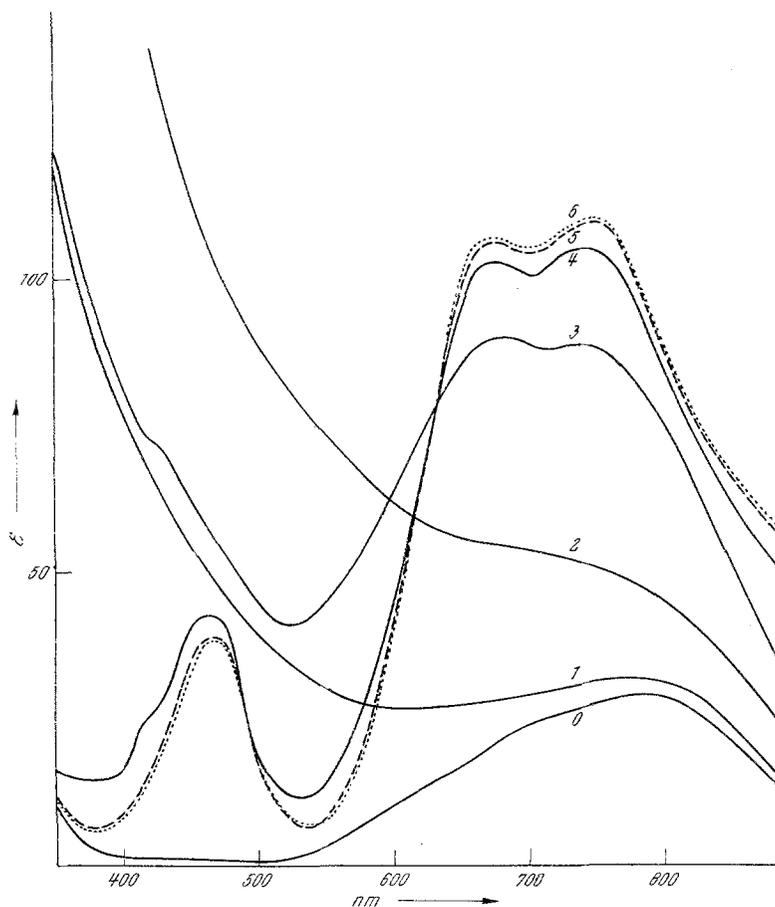


Abb. 5. Vanadyl(IV)azidosystem in AN (die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis $N_3^- : VO^{2+}$)

Maximum bei 800 nm mit einer Schulter bei etwa 700 nm und einem kleinen Maximum bei 380 nm entsteht. Mit zunehmendem x steigt die Extinktion und nur im kurzwelligen Teil erscheint eine Schulter bei 380 nm an der intensiven *CT*-Bande. Das Spektrum verbreitert sich bis zu $x = 5,3$ unter Bildung eines Doppelmaximums bei 720 und 730 nm mit Schultern bei 610 und 380 nm. Bei $x = 6$ ist das Endspektrum erreicht, das bei $x = 10$ abgeschlossen ist. Es besitzt ein Maximum bei 750 nm und Schultern bei 760, 730, 630 und 450 nm.

$VO^{2+}(IV)$ azidosystem in *DMSO* (Abb. 8): Das Vanadyl(IV)-perchloratspektrum zeigt mit zunehmendem x Extinktionssteigerung; bei $x = 6$ ist das Maximum bei 695 nm stärker gewachsen als bei 825 nm, während ein zusätzliches kleines Maximum bei 460 nm erscheint. Bei $x = 8$ rückt das langwelligere Maximum nach kürzeren Wellenlängen, im kurzwelligen Teil nach 465 nm. Bei $x = 20$ erscheint eine asymmetrische

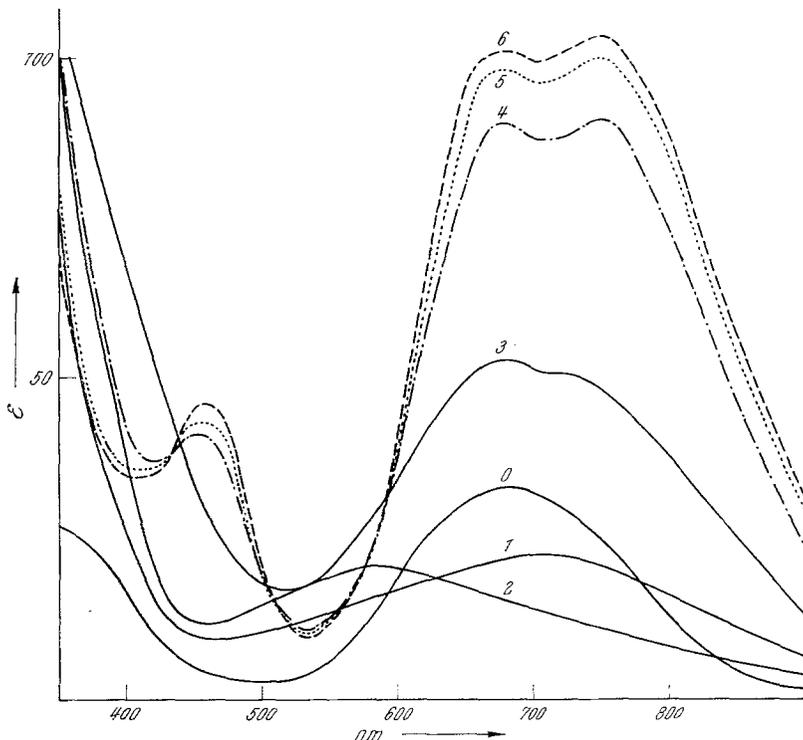


Abb. 6. Vanadyl(IV)azidosystem in *PDC* (die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis $N_3^- : VO^{2+}$)

Bande bei 730 nm, aus der sich bei $x = 50$ das Endspektrum mit einem Maximum bei 740 nm und einer intensiven Schulter bei 680 nm sowie einem Maximum bei 465 nm entwickelt, wobei es bei $x = 150$ abgeschlossen erscheint.

b) Potentiometrische Untersuchungen

Im Chlorosystem des Vanadyl(IV)ions (Abb. 9) treten Wendepunkte in *AN* bei $x = 1, 2$ und 4, in *PDC* bei $x = 1, 2, 3$ und 4, in *TMP* bei $x = 2, 3,6$ und 5,3 und in *DMSO* bei $x = 1$ auf.

Im Azidosystem des Vanadyl(IV)ions (Abb. 10) zeigten sich, u. zw. in *AN* bei $x = 1, 2$ und 5, in *PDC* bei $x = 2$ und 5,3, in *TMP* bei $x = 2, 5,3$ und 7 und in *DMSO* bei $x = 1, 2, 5,8$ und 7,5 Wendepunkte.

c) *Konduktometrische Untersuchungen*

Im Chlorosystem des Vanadyl(IV)ions treten Knickpunkte in *AN* bei $x = 1, 2$ und 4 , in *PDC* bei $x = 1, 2, 3$ und 4 , in *TMP* bei $x = 2$ und $3,7$ und in *DMSO* bei $x = 1$ auf.

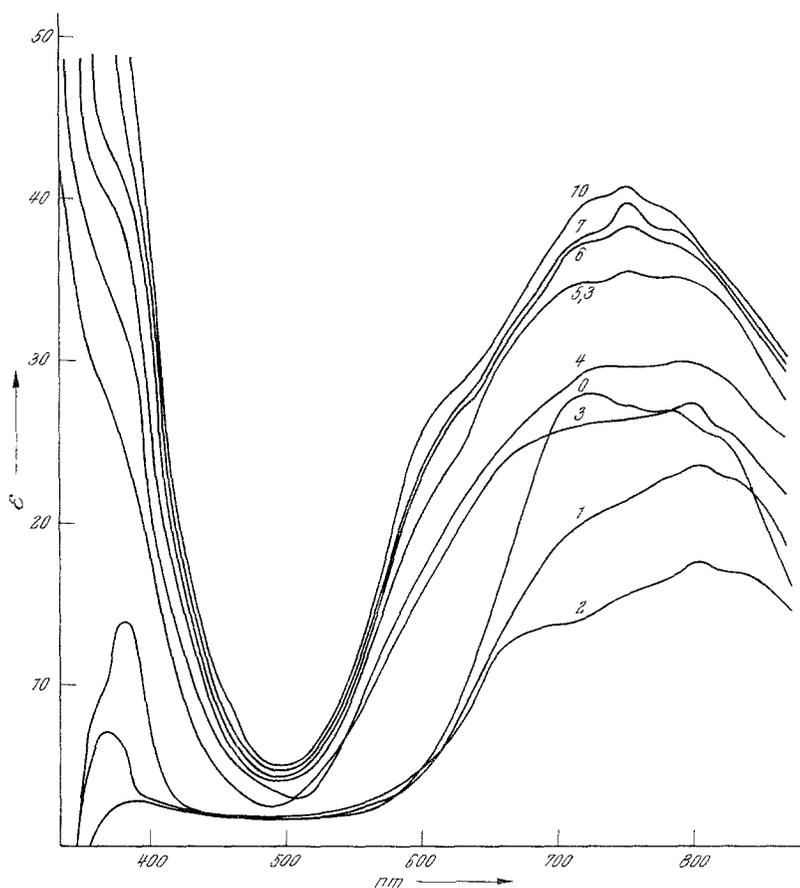


Abb. 7. Vanadyl(IV)azidosystem in *TMP* (die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis $N_3^- : VO^{2+}$)

Im Azidosystem des Vanadyl(IV)ions treten Knickpunkte in *AN* bei $x = 1$ und 2 , in *PDC* bei $x = 2$ und 4 , in *TMP* bei $x = 2$ und in *DMSO* bei $x = 1, 2$ und $5,8$ auf.

4. Diskussion

Vanadyl(IV)komplexe zeigen im optischen Spektrum im allgemeinen drei Banden von geringer Intensität, wobei Bande I in den Bereich 910 bis 625 nm, Bande II in den Bereich 690 bis 525 nm und Bande III in den

Bereich 480 bis 330 nm fällt. Nach dem *Ballhausen—Gray*-MO-Schema³² für das $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ entsprechen diese den drei $d-d$ -Übergängen ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$, ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ und ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$ (in d -Orbitalen ausgedrückt: $d_{xy} \rightarrow d_{xz,yz}$, $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ und $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$). Die Aufstellung dieses MO-Energie-

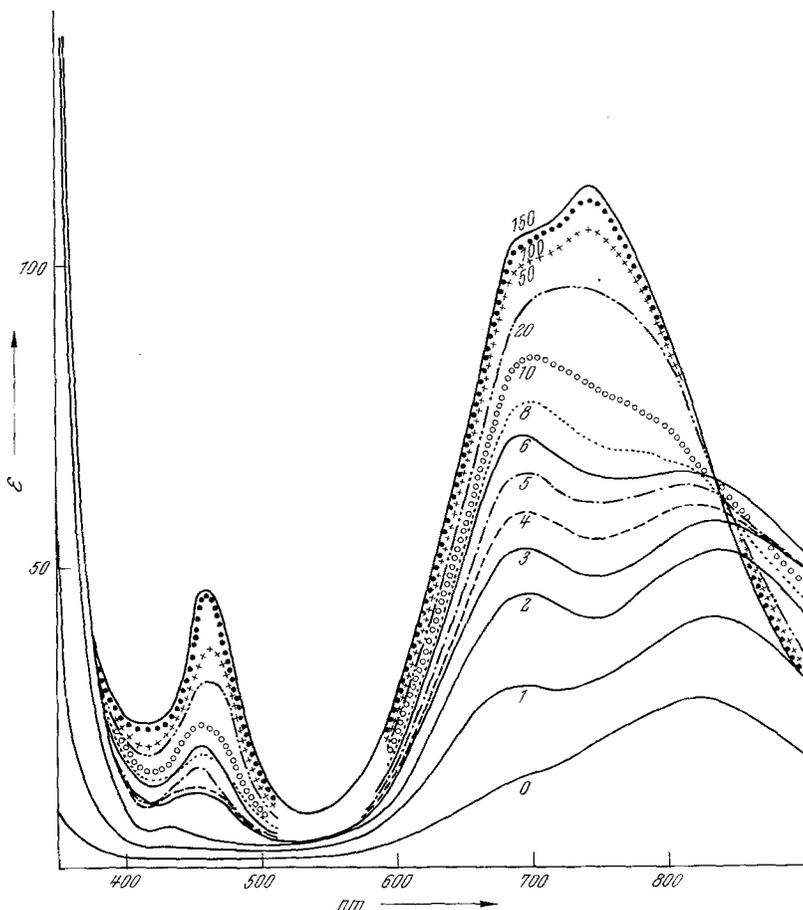


Abb. 8. Vanadyl(IV)azidosystem in *DMSO* (die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis $\text{N}_3^- : \text{VO}^{2+}$)

niveauschemas beruht auf der Beschreibung des Komplexes als tetragonal verzerrtes Oktaeder, wobei die Vanadin-Sauerstoffmehrfachbindung bewirkt, daß der Vanadylsauerstoff in der z -Achse gegenüber den äquatorialen Liganden näher am Zentralkation sitzt und so die Verzerrung verursacht. Ein ähnliches Energieniveauschema wurde aus Ligandenfeldbetrachtungen allgemein für die Spezies $[\text{VOL}_4]^{2+}$ abge-

³² C. J. Ballhausen und H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1**, 111 (1962).

leitet, das sich nur in der energetischen Anordnung der Übergänge ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ und ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ vom *BG*-Schema unterscheidet, wobei diese durch Einbeziehung von äquatorialen π -Bindungen vertauscht werden³³. Ergebnisse bei tiefen Temperaturen^{34, 35} und an Komplexen mit niedriger

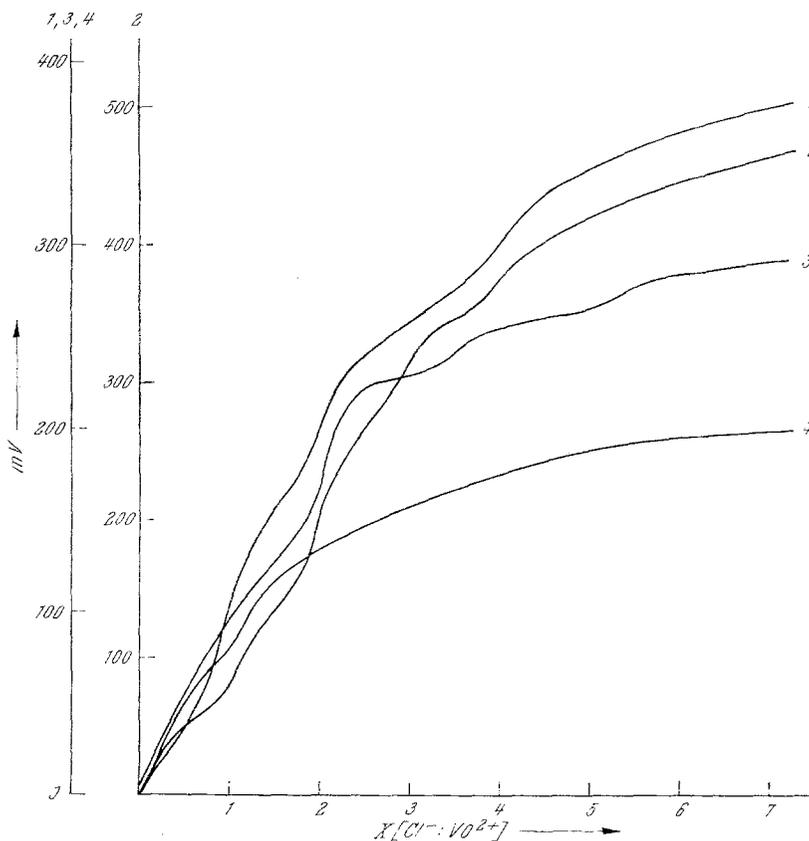


Abb. 9. Potentiometrische Titrationsen im Vanadyl(IV)chlorosystem
1 (AN) 2 (PDC) 3 (TMP) 4 (DMSO)

Symmetrie³⁶ haben zur Erstellung eines neuen Schemas³⁴ geführt, das auf Grund der zusätzlich erscheinenden Banden eine Neuordnung und Beschränkung der $d-d$ -Banden in einem Bereich unter 20 kK vor-

³³ J. Selbin, E. H. Holmes und S. P. McGlynn, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **25**, 1359 (1963).

³⁴ T. R. Ortolano, J. Selbin und S. P. McGlynn, *J. Chem. Physics* **41**, 262 (1964).

³⁵ J. Selbin, T. R. Ortolano und F. J. Smith, *Inorg. Chem.* **2**, 1315 (1963).

³⁶ J. Selbin und L. Morpurgo, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 673 (1965).

nimmt. Das seither angehäuften Material an Vanadyl(IV)komplexen¹⁷ läßt sich zum Teil sehr gut nach dem *BG*-Schema, ein anderer Teil sehr gut nach dem neuen Schema³⁴ erklären, während ein weiterer Teil von keinem der beiden Schemen eindeutig erklärt werden kann.

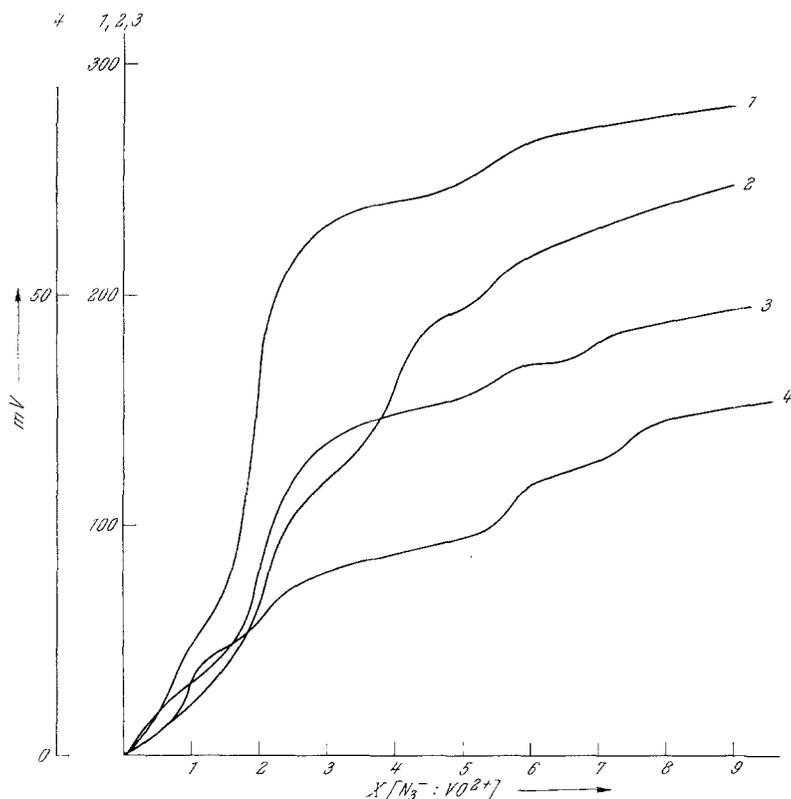


Abb. 10. Potentiometrische Titrations im Vanadyl(IV)azidosystem
1 (AN) 2 (PDC) 3 (TMP) 4 (DMSO)

Vanadin kann in Vanadyl(IV)komplexen die Koordinationszahl 5 oder 6 besitzen, wobei die Koordinationszahl 5 oft in Lösung durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel auf 6 erhöht wird, wie dies auch bei anderen pentakoordinierten Komplexen der Fall ist³⁷. Die möglichen geometrischen Strukturen der Pentakoordination sind durch die dreiseitige Doppelpyramide (D_{3h}) und die tetragonale Pyramide (C_{4v}) im Falle der Gleichheit der fünf Liganden beschrieben, die Einführung von anderen Liganden bringt eine Erhöhung der möglichen Struktur mit sich (C_s ,

³⁷ E. L. Muetterties und R. A. Schunn, Quart. Rev. Chem. Soc. **20**, 258 (1966).

C_{3v} , C_{2v}). Vanadyl(IV)bisacetylacetonat stellt eine Pyramide mit quadratischer Grundfläche dar, wobei die Mehrfachbindung zwischen Vanadin und Vanadylsauerstoff die Stabilisierung dieser Anordnung hervorrufen dürfte³⁸. Für die Hexakoordination wird angenommen, daß die sechste

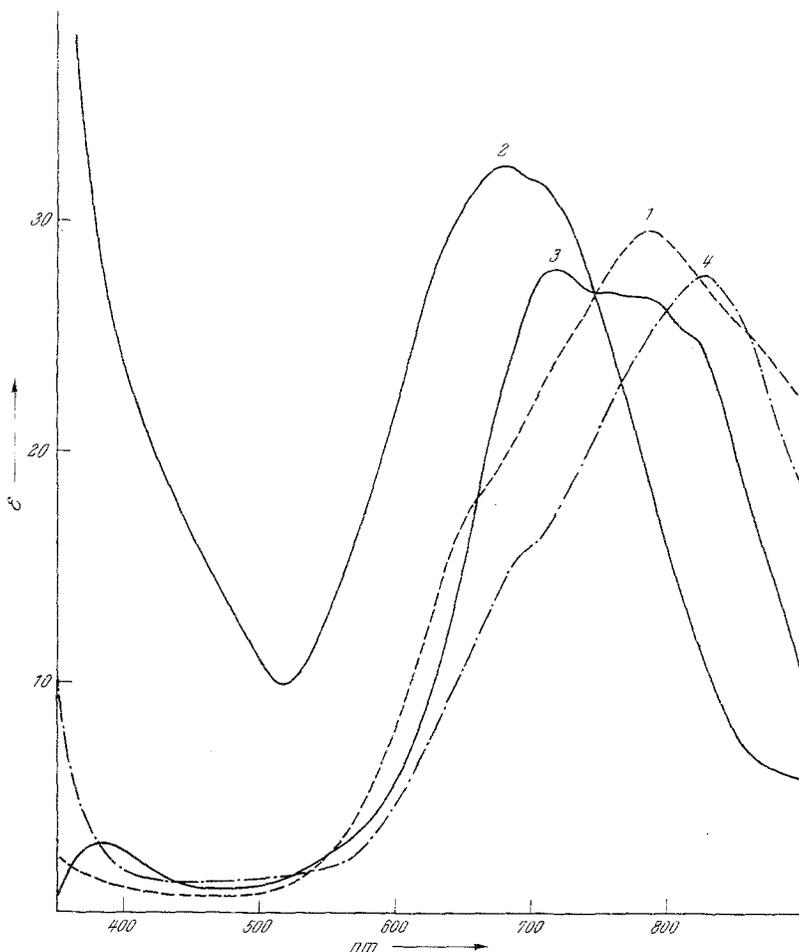


Abb. 11. Vanadyl(IV)perchlorat 1 (AN) 2 (PDC) 3 (TMP) 4 (DMSO)

noch freie Position an der tetragonalen Pyramide durch Besetzung mit einem Liganden zu einem tetragonal verzernten Oktaeder führt.

a) *Vanadyl(IV)perchlorat*: Die Betrachtung der Vanadyl(IV)-perchloratspektren in AN, PDC, TMP und DMSO (Abb. 11) führt zur

³⁸ E. L. Muetterties und R. A. Schunn, l. c.³⁷, S. 247.

Beobachtung eines deutlichen Lösungsmiteleinflusses, der sich in der Lage und Intensität der auftretenden Banden ausdrückt:

Lösungsmittel	Maximum in nm	Schultern in nm
<i>AN</i>	785	675
<i>PDC</i>	680	(700)
H_2O	765	625
<i>TMP</i>	720	820, 785, 550, 380
<i>DMSO</i>	825	(700)

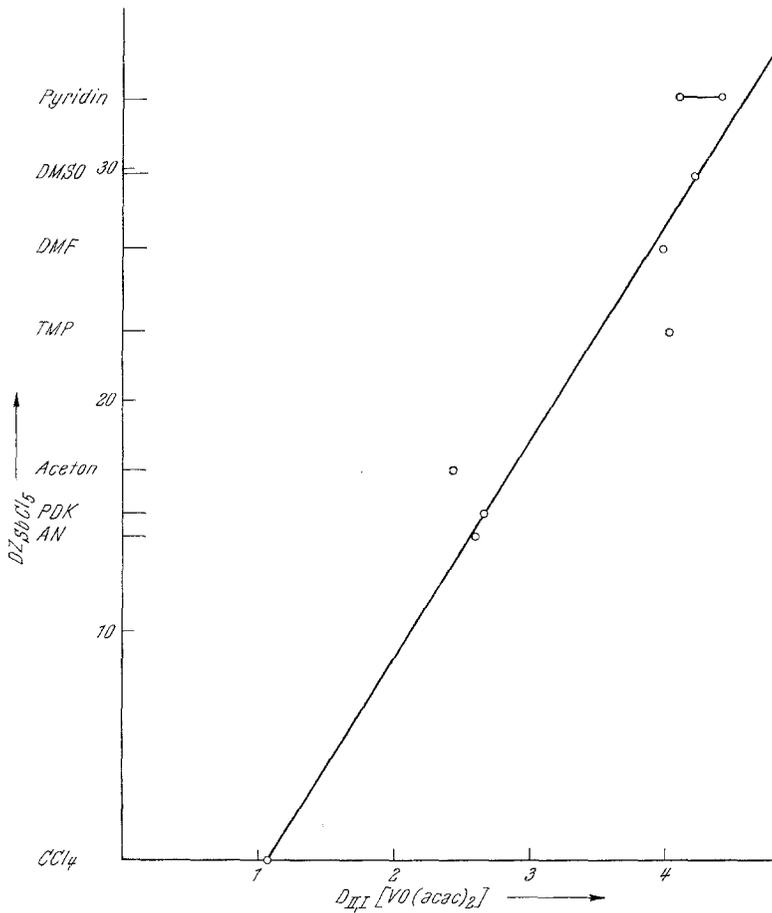


Abb. 12. Zusammenhang zwischen DZ_{SbCl_5} und $D_{II, I} [VO(acac)_2]$ in verschiedenen Lösungsmitteln

Während in *DMSO* und in *AN* das Maximum bei längeren Wellenlängen liegt und die Schulter bei kürzeren, ist in *TMP* und *PDC* das umgekehrte der Fall; nach dem *BG*-Schema sollte die Bande I die länger-

wellige und intensivere sein, weil sie dem am ehesten möglichen Übergang entspricht. *Arris* und *Duffy*³⁹ beobachteten bei Zugabe von Schwefelsäure zu einer wäßrigen Vanadyl(IV)sulfatlösung eine Umkehr der Intensitäten der Banden I und II, wobei bei hohen Gehalten an Schwefelsäure die kurzwellige Bande die intensivere war, und führten den Wechsel in der Koordinationssphäre $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ auf eine Erhöhung der Elektronendonierung in der π -Komponente der $\text{V}=\text{O}$ -Bindung zurück, wodurch es zu einem „Überkreuzen“ der Banden I und II kommt. Die Ursache dieser Erscheinung kann sowohl das Bindungsverhältnis in der äquatorialen Ebene als auch eine schwache Wechselwirkung in der sechsten Position sein, wobei letztere naturgemäß nicht nur von der relativen Ligandenstärke, sondern auch von sterischen Faktoren abhängt. Auch einige erst kürzlich hergestellte Oxotetrachlorovanadate²⁴ zeigen ein ähnliches Bild hinsichtlich der Banden I und II, unabhängig davon, ob die sechste Position besetzt oder unbesetzt ist. Die Autoren führten dies auf die geänderte Reihenfolge der antibindenden Orbitale des *BG*-Schemas, wie sie *Selbin* und Mitarbeiter³³ aus Ligandenfeldbetrachtungen ableiten, zurück.

Wertet man die Spektren des Vanadyl(IV)perchlorates im Lichte dieser Betrachtungen, so kann für das *DMSO* und *AN* eine im Typ ähnliche Wechselwirkung in der Koordinationssphäre angenommen werden, wobei *DMSO* auf Grund seiner hohen Donorzahl⁴ und das *AN* auf Grund seiner geringen sterischen Hinderung ähnlich wirken. Wenn man die Erscheinung der Umkehr der Intensitäten der Banden I und II in *TMP* und *PDC* als Erhöhung der Elektronendonierung in der $\text{V}=\text{O}$ -Komponente betrachtet, so ist sowohl eine veränderte Wechselwirkung in der äquatorialen Ebene als auch in der sechsten Position als Erklärung möglich. π -Bindungsmöglichkeit in der äquatorialen Ebene kann als Ursache ausgeschlossen werden. Besetzt man die sechste Position in $\text{VO}(\text{acac})_2$ mit einem Lösungsmittelliganden und betrachtet die Wechselwirkung, die sich in der Verschiebung der Banden I und II äußert, so erhält man eine Reihung der angeführten Lösungsmittel, die mit der Reihung nach Donorzahlen übereinstimmt (Abb. 12). Eine starke sterische Hinderung in der sechsten Position muß für *TMP* und *PDC* im Vanadyl(IV)perchlorat angenommen werden, die durch die Bindungsverhältnisse und sterische Anordnung in der äquatorialen Ebene beeinflußt wird. In *TMP* kommt es auf Grund des Auftretens zusätzlicher Banden wahrscheinlich zu einer Erniedrigung der Symmetrie.

b) *Vanadyl(IV)chlorosystem*: Die Spektren lassen bei Zusatz von Chloridionen die Abhängigkeit der Bildung von Chlorokomplexen vom Lösungsmittel deutlich werden (Tab. 1 und 2). Die Bildung der Koordi-

³⁹ *J. Arris* und *J. A. Duffy*, *J. Chem. Soc. [London]* **1964**, 5857.

nationsformen $[\text{VOCl}]^+$, $[\text{VOCl}_2]$ und $[\text{VOCl}_4]^{2-}$ in *AN*, $[\text{VOCl}]^+$, $[\text{VOCl}_2]$, $[\text{VOCl}_3]^-$ und $[\text{VOCl}_4]^{2-}$ in *PDC*, von $[\text{VOCl}_2]$, $[\text{VOCl}_3]^-$ und $[\text{VOCl}_4]^{2-}$, in *TMP* und von $[\text{VOCl}]^+$ in *DMSO* lassen den Einfluß von Lösungsmit-

Tabelle 1. Chlorokomplexe des Vanadyl(IV)ions in Lösung

Lösungsmittel	Untersuchungsmethode		
	spektrophotometr.	potentiometr.	konduktometr.
<i>AN</i>	$[\text{VOCl}]^+$ $[\text{VOCl}_2]$ $[\text{VOCl}_4]^{2-}$	$[\text{VOCl}]^+$ $[\text{VOCl}_2]$ $[\text{VOCl}_4]^{2-}$	$[\text{VOCl}]^+$ $[\text{VOCl}_2]$ $[\text{VOCl}_4]^{2-}$
<i>PDC</i>	$[\text{VOCl}]^+$ $[\text{VOCl}_2]$ $[\text{VOCl}_3]^-$ $[\text{VOCl}_4]^{2-}$	$[\text{VOCl}]^+$ $[\text{VOCl}_2]$ $[\text{VOCl}_3]^-$ $[\text{VOCl}_4]^{2-}$	$[\text{VOCl}]^+$ $[\text{VOCl}_2]$ $[\text{VOCl}_3]^-$ $[\text{VOCl}_4]^{2-}$
<i>TMP</i>	$[\text{VOCl}_2]$ $[\text{VOCl}_3]^-$ $[\text{VOCl}_4]^{2-}$	$[\text{VOCl}_2]$ $[\text{VOCl}_3]^-$ $[\text{VOCl}_4]^{2-}$	$[\text{VOCl}_2]$ $[\text{VOCl}_3]^-$ —
<i>DMSO</i>	$[\text{VOCl}]^+$	$[\text{VOCl}]^+$	$[\text{VOCl}]^+$

teln niedriger Donorzahl auf die Begünstigung anionischer Komplexe und im Falle des *DMSO*, einem Lösungsmittel höherer Donorzahl, die Begünstigung von kationischen Komplexen erkennen.

Tabelle 2. Banden im Vanadyl(IV)chlorosystem

Koordinationsform	Lösungsmittel	Maxima nm	Schultern nm
$[\text{VOCl}]^+$	<i>AN</i>	760, 730	395
	<i>PDC</i>	680	710, 385
	<i>DMSO</i>	815	720
$[\text{VOCl}_2]$	<i>AN</i>	705, 405	
	<i>PDC</i>	670	700, 395
	<i>TMP</i>	815	680, 380
$[\text{VOCl}_3]^-$	<i>PDC</i>	710	695, 410
	<i>TMP</i>	785	720, 680, 375, 345
$[\text{VOCl}_4]^{2-}$	<i>AN</i>	730, 415	
	<i>PDC</i>	760, 735	850, 415
	<i>TMP</i>	740, 345	620, 375

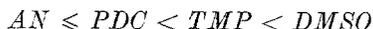
Das geht im Falle des *DMSO* so weit, daß sogar das kristalline Solvat $\text{VOCl}_2 \cdot 3 \text{DMSO}$ in *DMSO* ionisiert als $[\text{VOCl}]^+\text{Cl}^-$ vorliegt. Durch Zugabe von Antimon(V)chlorid im molaren Verhältnis 2:1 wird das Spek-

trum des vollständig lösungsmittelkoordinierten Molekülkations ausgebildet: $\text{VOCl}_2 + 2 \text{SbCl}_5 \rightarrow \text{VO}^{++} + 2 [\text{SbCl}_6]^-$. Selbst Überschüsse an Chloridionen ändern die Charakteristik des Spektrums des $[\text{VOCl}]^+\text{Cl}^-$ nicht. Diese Stufe $[\text{VOCl}]^+$ tritt in *TMP*, dessen Donorzahl zwischen dem *AN* und *PDC* einerseits und dem *DMSO* andererseits liegt, nicht auf. Schon bei $x = 1$ wird in *TMP* die Stufe $[\text{VOCl}_2]$ gebildet. Die Abnahme der Extinktion bis zur Stufe $[\text{VOCl}_2]$ in *TMP* deutet darauf hin, daß die Verzerrung der oktaedrischen Symmetrie zwar etwas abnimmt, jedoch die Anzahl der auftretenden Banden deutet auf eine Verminderung der Symmetrie.

Die Verhältnisse in *AN* und *PDC* entsprechen ihren ähnlichen Donorzahlen. Die Addition eines Chloridions führt zur Bildung der Stufe $[\text{VOCl}]^+$, nur die Auswirkung auf die Lage der Banden lassen Unterschiede erkennen, die sich verringern, wenn weniger Lösungsmittelmoleküle koordiniert sind. Das Auftreten der Stufe $[\text{VOCl}_3]^-$ in *PDC* und *TMP* läßt auf eine stärkere Lösungsmittelwechselwirkung schließen, die diese Stufe stabilisiert, während diese Wechselwirkung in *AN* nicht nachweisbar ist. In Anlehnung an die sehr ähnlichen Reflexionsspektren von Oxotrichlorovanadat(IV)hydraten²⁴ kann für diese Stufe eine Konfiguration $[\text{VOCl}_3L_2]^-$ zumindest in *PDC* angenommen werden. Die Endstufe $[\text{VOCl}_4]^{2-}$ erscheint sowohl in *AN* als auch in *PDC* bei fast stöchiometrischen Verhältnissen, während sie in *TMP* erst zwischen $x = 6$ und 20 ausgebildet wird. Das breite Maximum bei etwa 730 nm in *AN* scheint mindestens zwei Banden zu enthalten, die in *PDC* als Doppelmaximum bei 760 und 735 nm aufgelöst sind, während in *TMP* das Maximum bei 740 nm und eine Schulter bei etwa 610 nm erscheint. Das kurzwellige Maximum bei 450 nm in *AN* tritt in *PDC* nur als Schulter auf, während es in *TMP* unter einer intensiven *CT*-Bande liegen dürfte. Vergleicht man die Spektren in *AN* und *PDC* für die Endstufe mit den Reflexionsspektren von $M_2\text{VOCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ²⁴, wobei die Strukturanalyse eine Konfiguration $M_2[\text{VOCl}_4(\text{H}_2\text{O})]$ gibt, so kann ein analoges Bild für die Endstufe $[\text{VOCl}_4]^{2-}$ in *AN* und *PDC* angenommen werden, wobei die sechste Position von einem Lösungsmittelmolekül *AN* bzw. *PDC* eingenommen wird.

Es ist nicht auszuschließen, daß bei Chloridionenüberschuß anstatt des Lösungsmittelmoleküls ein Chloridion in die sechste Position herangeführt wird, ohne daß durch die geringe Wechselwirkung eine charakteristische Änderung des Spektrums hervorgerufen wird und weder potentiometrisch noch konduktometrisch erfaßt werden kann. Daß die Bildung der Stufe $[\text{VOCl}_5]^{3-}$ zumindest in Wirtsgittern möglich ist, ist bekannt^{25, 26}.

Betrachtet man die Bildung der Endstufe $[\text{VOCl}_4]^{2-}$ als Kriterium der Donorstärke, so erhält man eine zur Reihung nach Donorzahlen analoge Reihung:



c) Vanadyl(IV)azidosystem (Tab. 3 und 4):

Tabelle 3. Azidokomplexe des Vanadyl(IV)ions in Lösung

Lösungsmittel	Untersuchungsmethode		
	spektrophotometr.	potentiometr.	konduktometr.
<i>AN</i>	[VON ₃] ⁺ [VO(N ₃) ₂] [VO(N ₃) _{2+n}] ⁿ⁻	[VON ₃] ⁺ [VO(N ₃) ₂] [VO(N ₃) _{2+n}] ⁿ⁻	[VON ₃] ⁺ [VO(N ₃) ₂]
<i>PDC</i>	[VON ₃] ⁺ [VO(N ₃) ₂] [VO(N ₃) _{2+n}] ⁿ⁻	[VO(N ₃) ₂] [VO(N ₃) _{2+n}] ⁿ⁻	[VO(N ₃) ₂]
<i>TMP</i>	[VO(N ₃) ₂] [VO(N ₃) _{2+n}] ⁿ⁻	[VO(N ₃) ₂] [VO(N ₃) _{2+n}] ⁿ⁻	[VO(N ₃) ₂]
<i>DMSO</i>	[VON ₃] ⁺ [VO(N ₃) ₂] [VO(N ₃) _{2+n}] ⁿ⁻	[VON ₃] ⁺ [VO(N ₃) ₂]	[VON ₃] ⁺ [VO(N ₃) ₂]

Tabelle 4. Banden in Vanadyl(IV)azidosystem

Koordinationsform	Lösungsmittel	Maxima nm	Schultern nm
[VON ₃] ⁺	<i>AN</i>		nicht aufgelöst
	<i>PDC</i>	720	
	<i>DMSO</i>	825, 695	
[VO(N ₃) ₂]	<i>AN</i>		675
	<i>PDC</i>	580	
	<i>TMP</i>	800, 380	700
	<i>DMSO</i>	825, 695	
[VO(N ₃) _{2+n}] ⁿ⁻	<i>AN</i>	740, 675, 465	
	<i>PDC</i>	745, 675, 460	
	<i>TMP</i>	750	760, 730, 630, 450
	<i>DMSO</i>	740, 680, 465	

Während im Chlorosystem sowohl kationische als auch anionische Komplexe auftreten, deren Bildung mit Hilfe der unterschiedlichen Donorzahlen der Lösungsmittel *AN*, *DPC*, *TMP* und *DMSO* interpretiert wurde, werden in den Azidosystemen anionische Komplexe begünstigt. Neben der erhöhten Ligandenstärke, die das Azidion in der spektrochemischen Serie an die Seite des Fluoridions⁴⁰ stellt, kann weiters der wahrscheinlich stärker kovalente Anteil in der Metall—Azidbindung zur Erklärung herangezogen werden⁴⁰.

Das Auftreten der Komplexstufen [VON₃]⁺, [VO(N₃)₂] und [VO(N₃)_{2+n}]ⁿ⁻ in *AN* und *PDC*, von [VO(N₃)₂] und [VO(N₃)_{2+n}]ⁿ⁻ in

⁴⁰ H. H. Schmidtke, Private Mitteilung.

TMP und $[\text{VO(N}_3\text{)}]^+$, von $[\text{VO(N}_3\text{)}_2]$ und $[\text{VO(N}_3\text{)}_{2+n}]^{n-}$ in *DMSO* fügt sich relativ gut in die Vorstellungen ein, die aus anderen Azidosystemen¹¹⁻¹⁴ gewonnen wurden. $[\text{VO(N}_3\text{)}]^+$ tritt in *AN*, *PDC* und *DMSO* auf, wahrscheinlich auch in *TMP*. Die Bildung der Stufe $[\text{VO(N}_3\text{)}_2]$ läßt sich in allen Lösungsmitteln bei stöchiometrischen Verhältnissen feststellen, und zwar auf Grund der potentiometrischen und konduktometrischen Untersuchungsmethode. In *AN* und *PDC* wird die Endstufe bei fast stöchiometrischen Verhältnissen erreicht, während sie in *TMP* erst bei $x = 10$ und in *DMSO* bei $x = 150$ eintritt, da mit steigender Donorzahl des Lösungsmittels der Austausch durch Azidionen erschwert wird. Die Kurvenformen und Extinktionen gleichen sich in *AN*, *PDC* und *DMSO*, während in *TMP* die Extinktion nur etwa halb so hoch ist und kein Doppelmaximum entsteht, sondern ein breites Maximum mit einer kurzwelligen Schulter. Vielleicht besitzt die Endform $[\text{VO(N}_3\text{)}_{2+n}]^{n-}$ auch in *PDC* und *DMSO* diese kurzwellige Schulter, welche aber durch das intensive Doppelmaximum verdeckt ist.

Die Frage, ob in den Endformen $[\text{VO(N}_3\text{)}_{2+n}]^{n-}$ $n = 4$ oder $n = 5$ ist, kann nicht mit Sicherheit beantwortet werden. Das Spektrum von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[\text{VO(N}_3\text{)}_4]$ in Methylenchlorid⁴¹ stimmt mit den von uns gefundenen Endformspektren sehr gut überein. Die potentiometrischen Messungen in *AN*, *PDC* und *TMP* deuten aber auf die Endform $[\text{VO(N}_3\text{)}_5]^{3-}$ hin. Löst man $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[\text{VO(N}_3\text{)}_4]$ in *AN* und gibt Azidionen zu, so kommt es zu einer leichten Extinktionssteigerung und einem leichten Auseinanderrücken des Doppelmaximums, doch kann nicht gesagt werden, ob dies auf Addition eines weiteren Azidions zurückgeht. Wenn man annimmt, daß im Falle des Vorliegens einer Stufe $[\text{VO(N}_3\text{)}_4]^{2-}$ die sechste Position von einem Lösungsmittelmolekül besetzt ist, so soll sein Austausch gegen ein Azidion keine grundlegende Veränderung des Spektrums hervorrufen.

Die Reihung nach Koordinationsstärke bei Betrachtung der Bildung der Endstufe läßt wieder eine den Donorzahlen der Lösungsmittel⁴ analoge Reihung erkennen: $\text{AN} \leq \text{PDC} < \text{TMP} < \text{DMSO}$.

Für die teilweise Unterstützung der Untersuchung wird der Regierung der USA gedankt. Lösungsmittel haben dankenswerterweise bereitgestellt: Dr. Hughes, Standard Oil Co., Cleveland/Ohio (*AN*), Dr. Hellmann, Chemische Werke Hüls (*PDC*), Dr. Coffield, Ethyl Corporation, Detroit/Mich. (*TMP*), und die Union Rheinische Braunkohlen-Kraftstoff AG. (*DMSO*).

⁴¹ W. Beck, Private Mitteilung.