

# Chlorokomplexe von Ti(III), V(III) und Cr(III) in Propandiol-1,2-carbonat und Trimethylphosphat\*

Von

V. Gutmann, A. Scherhauser und H. Czuba

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Januar 1967)

Die Zugabe von Chloridionen zu den lösungsmittelhexakoodinierten Ionen von Ti(III), V(III) und Cr(III) in Propandiol-1,2-carbonat (*PDC*) und Trimethylphosphat (*TMP*) dürfte zu folgenden Koordinationsformen führen:  $[\text{TiCl}]^{2+}$  (in *PDC*),  $[\text{TiCl}_2]^+$  (in *TMP*),  $\text{TiCl}_3$  (in *PDC* und *TMP*, schwer löslich in *TMP*),  $[\text{TiCl}_4]^-$  (in *PDC* und *TMP*?),  $[\text{TiCl}_6]^{3-}$  (in *PDC*);  $[\text{VCl}]^{2+}$  (in *PDC* und *TMP*),  $\text{VCl}_3$  (in *PDC* und *TMP*, schwer löslich in *TMP*),  $[\text{VCl}_4]^-$  (in *PDC*);  $[\text{CrCl}]^{2+}$  (in *TMP*),  $[\text{CrCl}_2]^+$  (in *PDC*),  $\text{CrCl}_3$  (in *PDC* und *TMP*),  $[\text{CrCl}_4]^-$  (in *PDC*).

Addition of chloride ions to the hexasolvated ions of Ti(III), V(III) and Cr(III) in propandiol-1,2-carbonate (*PDC*) and trimethylphosphate (*TMP*) may lead to the following complexes:  $[\text{TiCl}]^{2+}$  (in *PDC*),  $[\text{TiCl}_2]^+$  (in *TMP*),  $\text{TiCl}_3$  (in *PDC* and *TMP*, low solubility in *TMP*),  $[\text{TiCl}_4]^-$  (in *PDC* and *TMP*?),  $[\text{TiCl}_6]^{3-}$  (in *PDC*);  $[\text{VCl}]^{2+}$  (in *PDC* and *TMP*),  $\text{VCl}_3$  (in *PDC* and *TMP*, low solubility in *TMP*),  $[\text{VCl}_4]^-$  (in *PDC*);  $[\text{CrCl}]^{2+}$  (in *TMP*),  $[\text{CrCl}_2]^+$  (in *PDC*),  $\text{CrCl}_3$  (in *PDC* and *TMP*),  $[\text{CrCl}_4]^-$  (in *PDC*).

## 1. Einleitung

In Analogie zu den Untersuchungen über Azidokomplexe<sup>1</sup> wird im folgenden über das Verhalten von solvatisierten Titan(III)-, Vanadin(III)- und Chrom(III)ionen gegenüber Chloridionen berichtet. Da die Koordinationsstärke des Chloridions kleiner ist als die des Azidions, sollte vor

\* Herrn Professor Dr. Dr. h. c. *F. Wessely* zum 70. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> *V. Gutmann, O. Leitmann, A. Scherhauser* und *H. Czuba*, *Mh. Chem.* **98**, 188 (1967).

allem bei Verwendung schwächer donierender Lösungsmittel die Bildung der Chlorokomplexe schwieriger erfolgen als die der Azidokomplexe.

### Experimenteller Teil

Die Reinigung der Lösungsmittel Propandiol-1,2-carbonat (*PDC*) und Trimethylphosphat (*TMP*) erfolgte, wie früher beschrieben<sup>1, 2</sup>. Lösungen von  $\text{Ti}(\text{BF}_4)_3$ ,  $\text{V}(\text{BF}_4)_3$  und  $\text{Cr}(\text{BF}_4)_3$  wurden durch Umsetzung der wasserfr. Chloride mit wasserfr. Silberfluorborat im jeweiligen Lösungsmittel hergestellt.  $\text{TiCl}_3$  stammte von der Stauffer Chemical Comp., USA;  $\text{VCl}_3$  von Dr. Sally M. Horner, University of North Carolina, USA;  $\text{CrCl}_3$  wurde durch Entwässern von  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  mit Thionylchlorid erhalten<sup>3</sup>.

Für die spektroskopischen Messungen wurde ein Spektralphotometer der Fa. Zeiss (PMQ II) herangezogen, die potentiometrischen Titrationsen wurden mit einer  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Elektrode durchgeführt. Für die konduktometrischen Titrationsen wurde eine Leitfähigkeitsmeßbrücke Philips PR 9501 verwendet<sup>2</sup>.

### 2. Ergebnisse

*Ti(III)chlorosystem in PDC* (Abb. 1):  $\text{Ti}(\text{BF}_4)_3$  zeigt in *PDC* Maxima bei 730 und 470 nm. Bei Zugabe von Chloridionen kommt es beim Molverhältnis  $x (\text{Cl}^- : \text{Ti}^{3+}) = 1$  und 2 unter Extinktionsanstieg zur Verschiebung beider Banden nach höheren Wellenlängen. Bei  $x = 3$  besitzt das Spektrum ein Maximum bei 682 nm und eine Schulter bei 733 nm. Bei  $x = 4$  tritt ein Spektrum mit einem Maximum bei 686 nm auf. Weiterer Zusatz von Chloridionen führt zunächst zu einem Spektrum mit einem Maximum bei 700 nm und einer Schulter bei 527 nm ( $x = 5$ ) und in weiterer Folge ( $x = 6$ ) zur Ausbildung eines zweiten Maximums bei 686 nm. Bei weiterer Zugabe von Chloridionen ( $x = 10$ ) erhält man ein Spektrum mit einem Maximum bei 534 nm und einer Schulter bei 677 nm.

Die potentiometrische Verfolgung der  $\text{Cl}^-$ -Koordination ergibt drei deutliche Sprünge, und zwar bei  $x = 1, 3$  und 4 sowie einen geringen bei  $x = 6$  (Abb. 2); die Leitfähigkeitstiteration ergibt hingegen eine Kurve ohne deutlich ausgeprägte Knickpunkte (Abb. 3).

*Ti(III)chlorosystem in TMP* (Abb. 4): Die Zugabe von Chloridionen zu  $\text{Ti}(\text{BF}_4)_3$  (Maximum bei 770 nm und 490 nm) führt zu einem starken Extinktionsanstieg beider Maxima unter Ausbildung einer Schulter bei 560 nm ( $x = 1$ ) bzw. bei 580 nm ( $x = 2$ ) unter gleichzeitiger Abflachung des ursprünglich bei 770 nm liegenden Maximums zu einer Schulter bei 750 nm ( $x = 2$ ). Beim Molverhältnis  $x = 3$  tritt eine starke Abnahme der Extinktion auf, wobei sich das Spektrum geringfügig nach kürzeren Wellenlängen verschiebt. Bei  $x = 4$  bis  $x = 10$  ergeben sich keine charakteristischen Änderungen.

<sup>2</sup> V. Gutmann und O. Leitmann, Mh. Chem. **97**, 926 (1966).

<sup>3</sup> H. Hecht, Z. anorg. allgem. Chem. **254**, 37 (1947).

Die potentiometrische Titration gibt Sprünge bei  $x = 2, 3$  und  $4$ , wobei derjenige bei  $x = 3$  am ausgeprägtesten ist (Abb. 2); bei der konduktometrischen Titration treten bei  $x = 2, 3$  und  $4$  wenig ausgeprägte Knickpunkte auf (Abb. 3).

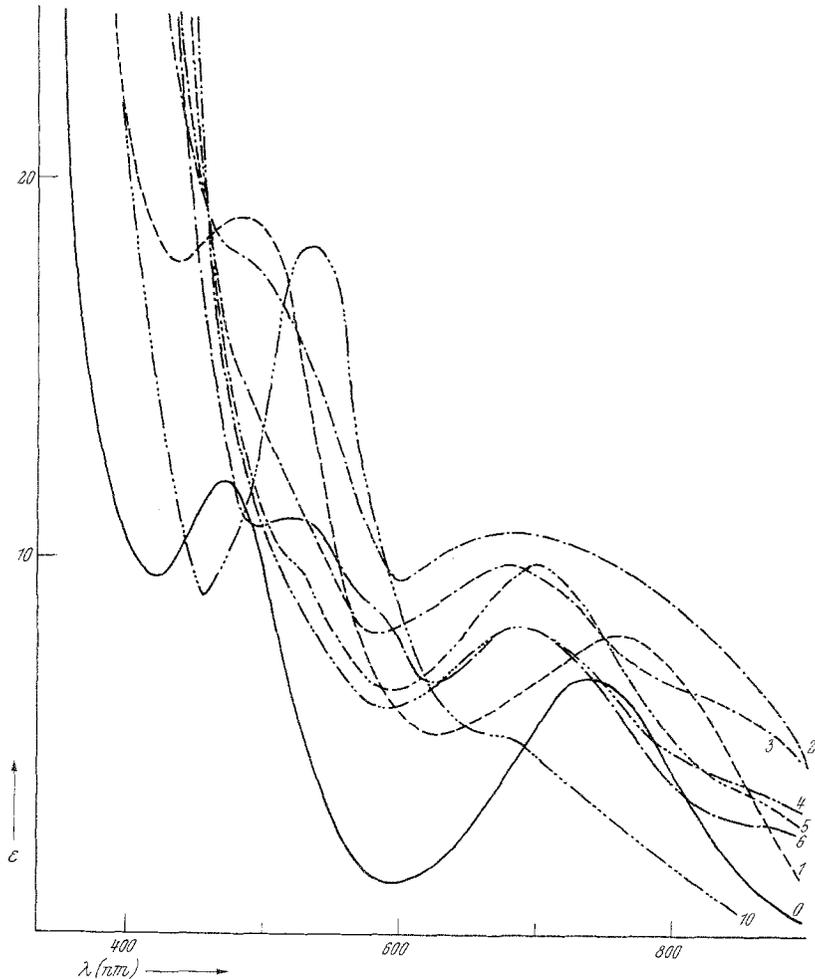


Abb. 1. Titan(III)chlorosystem in PDC (die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis  $\text{Cl}^- : \text{Ti}^{3+}$ )

*V(III)chlorosystem in PDC* (Abb. 5): Das Spektrum von  $\text{V}(\text{BF}_4)_3$  besitzt ein Maximum bei 670 nm und eine Schulter bei 431 nm. Zusatz von Chloridionen führt zu einem Ansteigen der Extinktion und zur Ausbildung eines Spektrums mit zwei Banden. Zwischen  $x (\text{Cl}^- : \text{V}^{3+}) = 1$  und 3 liegt ein isosbestischer Punkt bei 695 nm. Während die Extinktionen

der längerwelligen Bande konstant bleiben, steigen sie bei der kürzerwelligen stetig an.

Die Spektren für  $x = 4$  bis  $x = 10$  zeigen einen geringen Anstieg der Extinktion der längerwelligen Bande unter gleichzeitiger Verschiebung zu

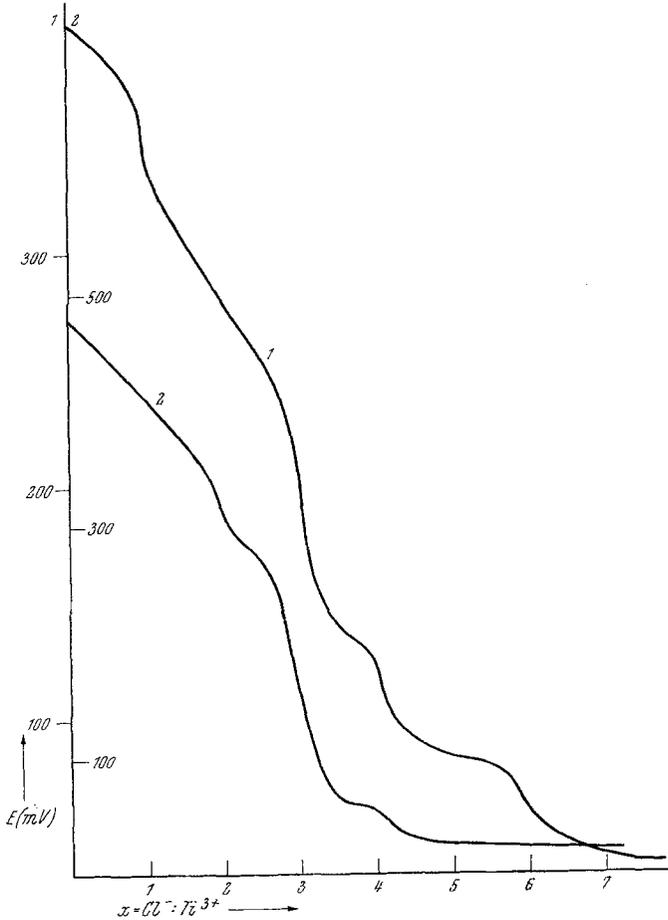


Abb. 2. Potentiometrische Titration in den Titan(III)chlorosystemen in *PDC* (1) und *TMP* (2)

höheren Wellenlängen, während die Wellenlänge der kürzerwelligen Bande mit 510 nm gleichbleibt, die Extinktion jedoch stärker ansteigt. Potentialsprünge treten bei  $x = 1, 3$  und  $4$  auf (Abb. 6); die zunächst nur langsam ansteigende spezifische Leitfähigkeit steigt stärker beim Überschreiten von  $x = 1$  und abermals stärker nach  $x = 3$  an (Abb. 7).

*V(III)chlorosystem in TMP* (Abb. 8): Das Spektrum der Lösung von  $V(\text{BF}_4)_3$  in *TMP* zeigt Maxima bei 715 nm, 520 nm und 405 nm. Bei

Zugabe von Chloridionen treten nur mehr zwei Maxima bei 450 nm und 725 nm auf, wobei bei  $x = 3$  die Extinktion der kürzerwelligen Bande stark zunimmt. Weiterer Zusatz von Chloridionen führt zu einer Abnahme der Extinktion der kürzerwelligen Bande, während die länger-

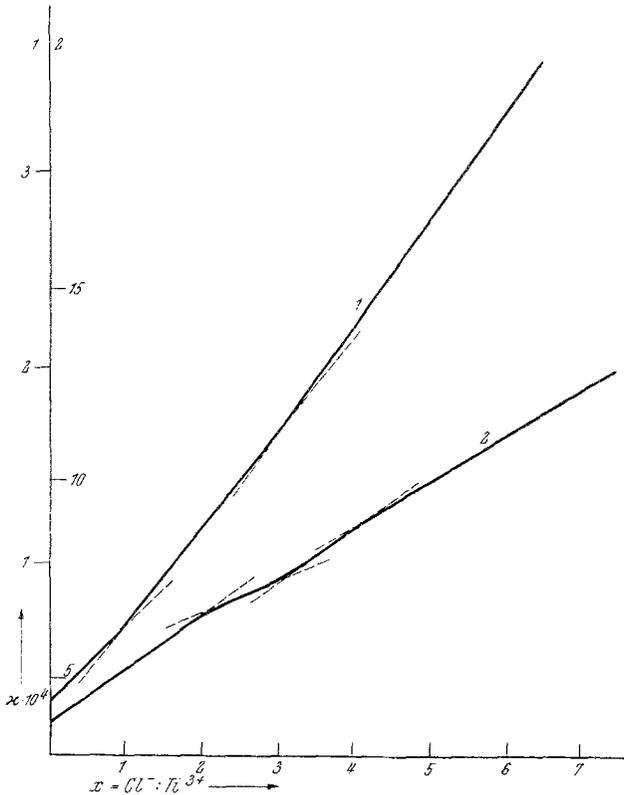


Abb. 3. Konduktometrische Titrations in den Titan(III)chlorosystemen in *PDC* (1) und *TMP* (2)

wellige Bande geringfügig nach kürzeren Wellenlängen hin verschoben wird. Ein starker Potentialsprung tritt bei  $x = 1$  und ein schwächerer bei  $x = 3$  auf (Abb. 6); schwache Knickpunkte sind auch im Leitfähigkeitsdiagramm bei denselben Molverhältnissen festzustellen (Abb. 7).

*Cr(III)chlorosystem in PDC* (Abb. 9): Das Spektrum der Lösung von  $\text{Cr}(\text{BF}_4)_3$  zeigt in *PDC* zwei Maxima bei 596 und 430 nm. Durch Zugabe von Chloridionen erfolgt eine Verschiebung beider Banden nach höheren Wellenlängen; die Extinktion der kürzerwelligen Bande steigt an, während die der längerwelligen Bande nahezu gleichbleibt. Die Verschiebung der kürzerwelligen Bande nach höheren Wellenlängen ist bei  $x = 4$  abgeschlossen. Weitere Chloridionenzugabe bewirkt nur mehr ein schwaches

Ansteigen der Extinktion; Potentialsprünge treten bei  $x = 2, 3$  und  $4$  auf (Abb. 10), Änderungen im Gang der Leitfähigkeit bei  $x = 2$  und  $x = 3$  (Abb. 11).

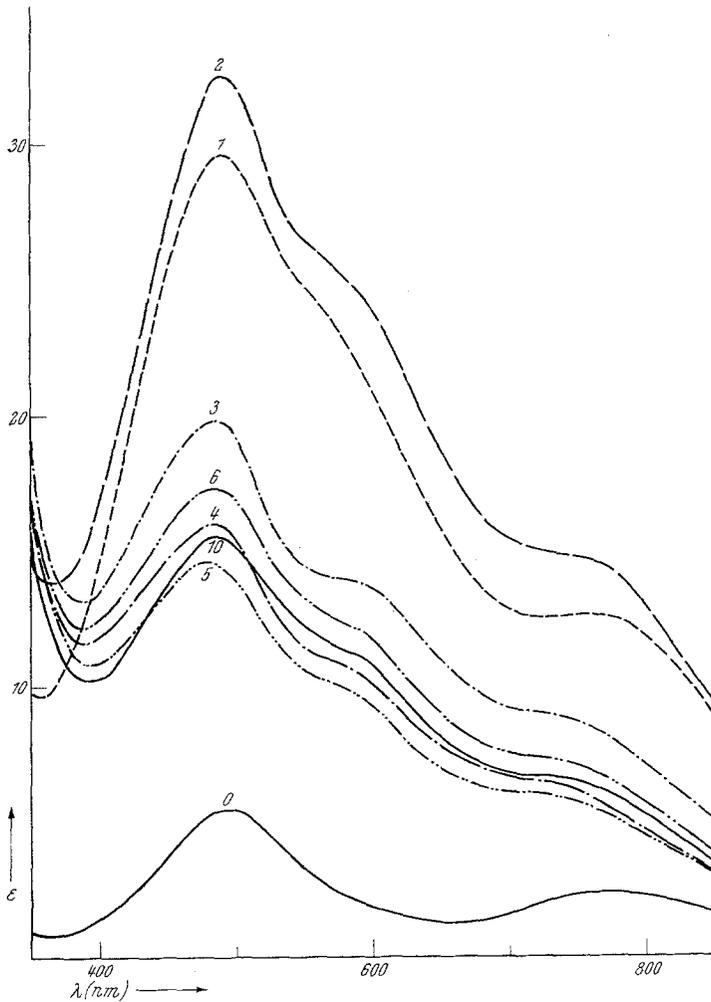


Abb. 4. Titan(III)chlorosystem in *TMP* (die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis  $\text{Cl}^- : \text{Ti}^{3+}$ )

*Cr(III)chlorosystem in TMP* (Abb. 12): Das Spektrum der Lösung von  $\text{Cr}(\text{BF}_4)_3$  zeigt in *TMP* ein Doppelmaximum bei 693 und 663 nm und ein Maximum bei 470 nm. Bei  $x = 1$  erfolgt keine Änderung. Bei  $x = 2$  beginnt die Extinktion anzusteigen. Bei  $x = 3$  erhält man Maxima bei 690 nm, 653 nm und 460 nm und eine Schulter bei 630 nm. Weitere Zugabe von Chloridionen führt unter Extinktionsanstieg zu einem Spektrum mit

Maxima bei 650 nm, 630 nm und 455 nm und einer Schulter bei 690 nm ( $x = 4$ ). Bei  $x = 6$  besitzt das Spektrum nur mehr 2 Maxima bei 630 nm und 450 nm und zwei Schultern bei 690 nm und 650 nm, wobei letztere

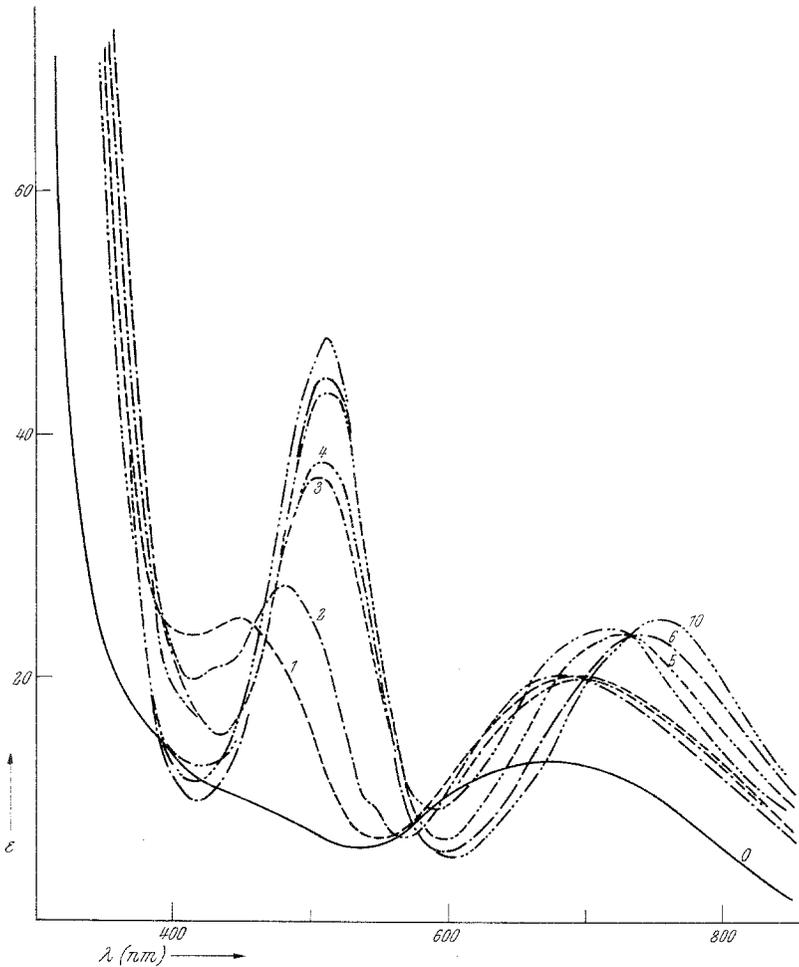


Abb. 5. Vanadin(III)chlorosystem in PDC (die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis  $\text{Cl}^- : \text{V}^{3+}$ )

aus dem Maximum bei 650 nm niedrigerer molarer Verhältnisse entstanden ist. Ein Überschuß an Chloridionen ( $x = 10$ ) führt nur mehr zu einer Erhöhung der Extinktion, ändert jedoch nichts an der Lage der Maxima und Schultern.

Die potentiometrische Titration zeigt deutliche Potentialänderungen bei  $x = 1$  und  $x = 3$  (Abb. 10) und die konduktometrische Titration wenig ausgeprägte Knickpunkte bei denselben Molverhältnissen (Abb. 11).

## 3. Diskussion

Das Spektrum des sechsfach lösungsmittelkoordinierten  $Ti^{3+}$ -Ions zeigt in *PDC* eine Doppelbande mit Maxima bei 730 nm und 470 nm. Da eine Aufspaltung nach *Jahn—Teller*<sup>4</sup> in diesem Ausmaß nur im Kristall zu erwarten ist<sup>5</sup>, dürfte der Effekt einer Wechselwirkung von  $[Ti(PDC)_6]^{3+}$

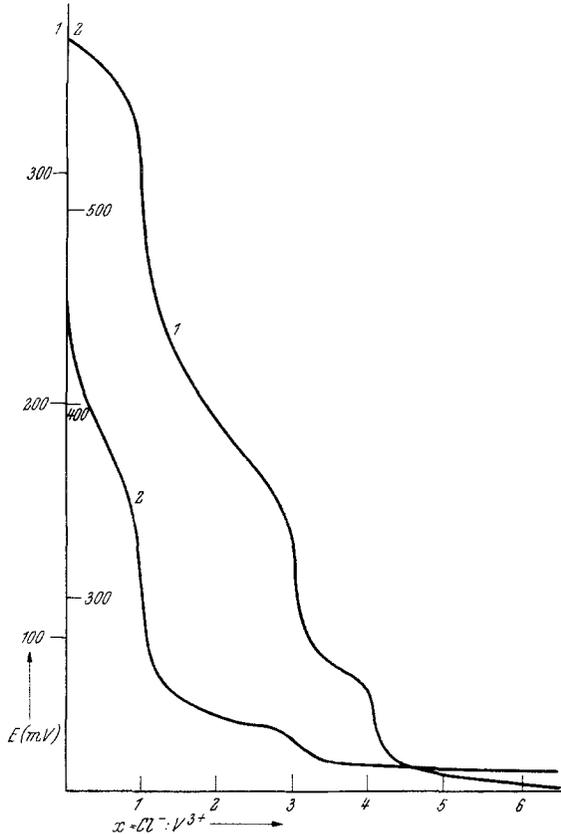


Abb. 6. Potentiometrische Titrations in den Vanadin(III) chlorosystemen in *PDC* (1) und *TMP* (2)

mit dem  $[BF_4]^-$ -Anion zuzuschreiben sein. Das Spektrum bei  $x = 1$  dürfte dem Monochlorokomplex  $[TiCl]^{2+}$  zukommen, dessen Bildung auch potentiometrisch angezeigt wird. Ab  $x = 2$  beobachtet man ein starkes Einsinken der *CT*-Bande, wodurch bei  $x = 3$  das kürzerwellige Maximum vollkommen verdeckt wird. Die Bildung von  $TiCl_3$  und  $[TiCl_4]^-$  ergibt sich aus den Ergebnissen der potentiometrischen Titrations. Die Kon-

<sup>4</sup> H. A. Jahn und E. Teller, Proc. Roy. Soc. [London] A 161, 220 (1937).

<sup>5</sup> H. L. Schläfer, Symposium Wrocław 1962, Pergamon Press 1964, S. 181.

duktometrie führt zu einer Änderung der Leitfähigkeit nur bei  $x = 3$ . Ab einem Molverhältnis von  $x = 5$  erscheint unter starkem Intensitätsanstieg die kürzerwellige Bande wieder, wobei es bei gleichzeitigem Extinktionsabfall der längerwelligen Bande zur Ausbildung einer Schulter kommt. Dies zeigt, daß eine Struktur erhalten wurde, die der eines regulären Oktaeders ähnlich ist und der Form  $[\text{TiCl}_6]^{3-}$  zuzuordnen sein

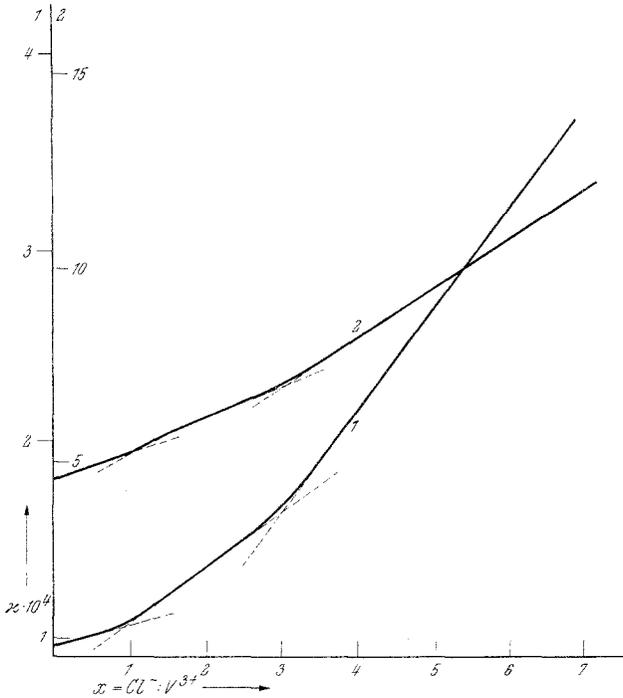


Abb. 7. Konduktometrische Titrations in den Vanadin(III)chlorosystemen in *PDC* (1) und *TMP* (2)

kann. Der hierzu erforderliche Überschuß an Chloridionen dürfte auf die geringe Stabilitätskonstante von  $[\text{TiCl}_6]^{3-}$  in *PDC* zurückzuführen sein.

Auch in *TMP* könnte die Wechselwirkung zwischen  $[\text{BF}_4]^-$  und dem Zentralion für die Aufspaltung der Bande verantwortlich sein. Zugabe von Chloridionen führt zu einem starken Anstieg der Extinktion der kürzerwelligen Bande mit Andeutung einer Doppelstruktur, während die längerwellige Bande in eine Schulter übergeht. Das bei  $x = 2$  auftretende Extinktionsmaximum dürfte auf die Bildung von  $[\text{TiCl}_2]^+$  zurückgehen, was auch im Einklang mit potentiometrischen und konduktometrischen Ergebnissen steht. Weiters zeigen sich noch die schwer lösliche Form  $\text{TiCl}_3$  und Tetrachlorotitanat(III)  $[\text{TiCl}_4]^-$ , das sich durch weiteren Intensitätsabfall im Spektrum bemerkbar macht. Die potentiometrische Titrationskurve weist bei  $x = 4$  einen Potentialsprung auf.

In *PDC* besitzt das Spektrum von  $V(BF_4)_3$  ein Maximum bei 670 nm und eine Schulter bei 431 nm. Die starke *CT*-Bande dürfte die zweite im sichtbaren Bereich zu erwartende Bande, die durch die Schulter ange-

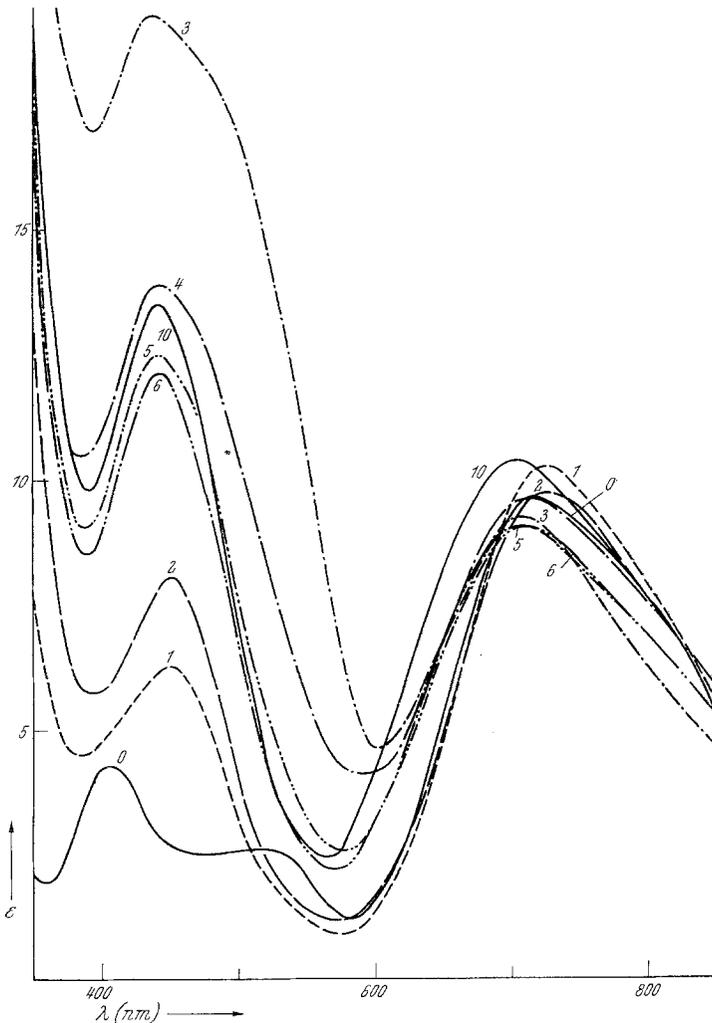


Abb. 8. Vanadin(III)chlorid in *TMP* (die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis  $Cl^- : V^{3+}$ )

deutet ist, verdecken. Bei Zugabe von Chloridionen tritt eine stufenweise Verdrängung der sechs Solvens-Moleküle unter Beibehaltung der hexakoordinierten Struktur auf. Der isobestische Punkt bei 695 nm zwischen den Stufen  $[VCl]^{2+}$  und  $VCl_3$  zeigt das Vorhandensein beider Koordinationsformen im Gleichgewicht an. Eine weitere Bestätigung dafür liefert die

potentiometrische und konduktometrische Titration. Bei Untersuchungen in Acetonitril (AN)<sup>6</sup> zur Bestimmung der Chloridionenaffinität von Akzeptorchloriden<sup>7</sup> wurden hingegen zwischen  $V^{3+}$  und  $VCl_3$  keine

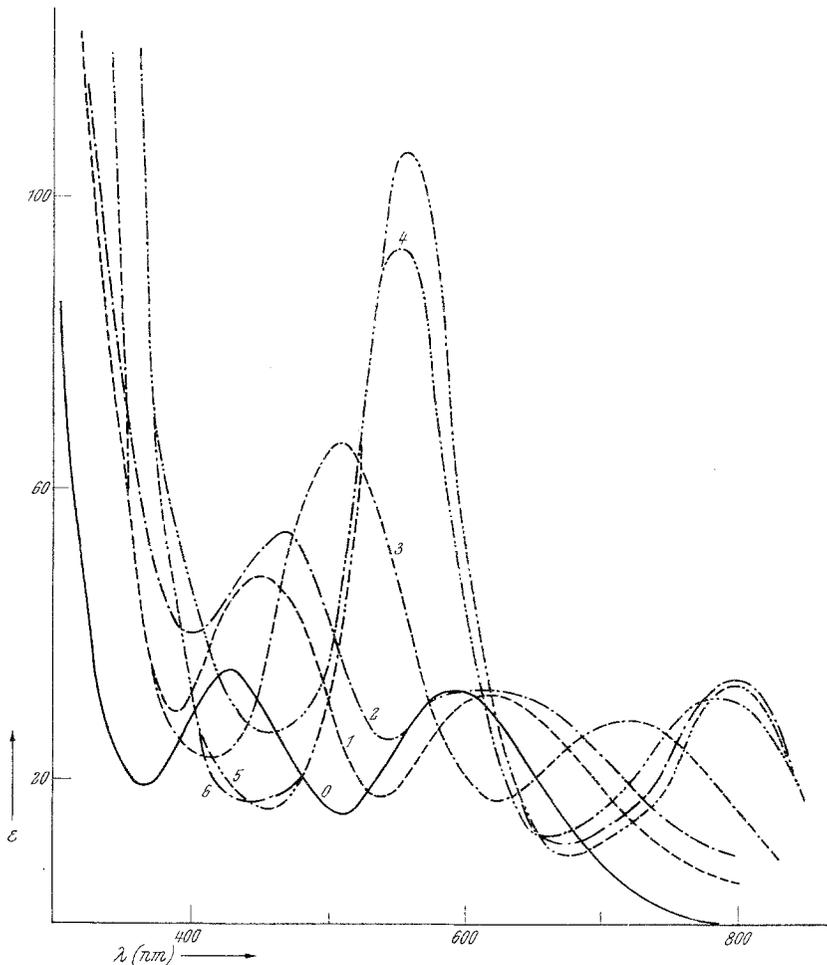


Abb. 9. Chrom(III)chlorosystem in PDC (die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis  $Cl^- + Cr^{3+}$ )

Zwischenstufen festgestellt. Das beim Molverhältnis 4 erscheinende Spektrum wird durch weitere Chloridionenzugabe nicht mehr verändert und muß der Form  $[VCl_4]^-$  zugeschrieben werden. Die potentiometrische Titration zeigt ebenfalls diese Form als Endstufe im V(III)chlorosystem an.

<sup>6</sup> V. Gutmann, G. Hampel und W. Lux, Mh. Chem. **96**, 533 (1965).

<sup>7</sup> V. Gutmann und O. Kunze, Mh. Chem. **94**, 786 (1963).

In *TMP* besitzt  $V(BF_4)_3$  drei Banden im sichtbaren Bereich. Als Erklärung für die dritte Bande könnte eine Wechselwirkung zwischen dem Zentralion und dem Fluoroboration in Betracht gezogen werden, die auf Zusatz von Chloridionen zurückgedrängt wird, da bei  $x = 1$  nur mehr

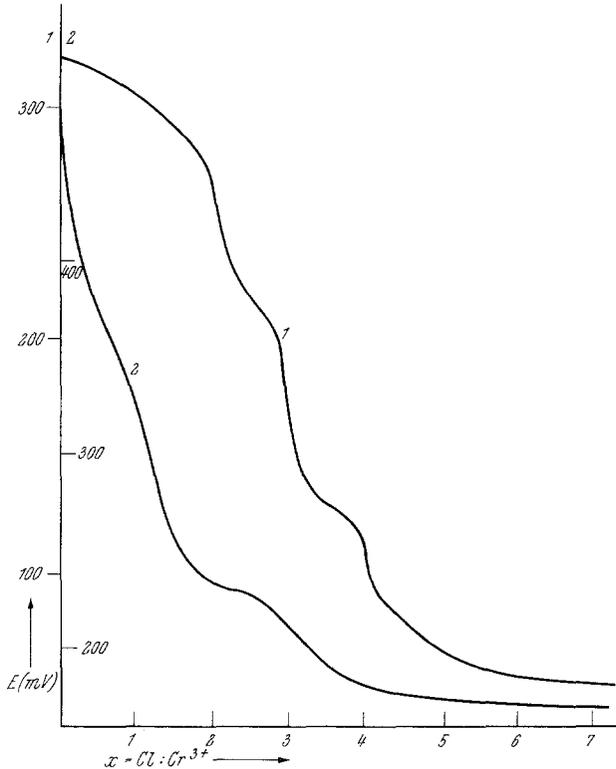


Abb. 10. Potentiometrische Titrations in den Chrom(III)chlorosystemen in *PDC* (1) und *TMP* (2)

zwei Banden auftreten. Höhere Formen als das elektroneutrale  $VCl_3$  konnten infolge seiner Schwerlöslichkeit nicht beobachtet werden.

Im  $Cr(III)$ chlorosystem zeigt das Spektrum in *PDC* zwei Maxima gleicher Intensität bei 596 nm (I) und 430 nm (II).  $Cl^-$ -Zusatz führt zu einer Verschiebung der Bande (II) nach höheren Wellenlängen, während Bande I bis zu  $x = 2$  nur wenig verschoben wird. Ähnliche Spektren treten auch in *AN* auf<sup>6</sup>. Man kann sie der Spezies  $[CrCl_2]^+$  zuordnen. Die Konduktometrie und Potentiometrie zeigen ebenfalls Knick- bzw. Wendepunkte bei  $x = 2$ . Das bei  $x = 3$  auftretende Spektrum ist mit dem der Lösung von  $CrCl_3$  identisch und der elektroneutralen Form  $CrCl_3$  zuzuschreiben. Das bei  $x = 4$  erhaltene Spektrum wird durch weitere Zugabe von Chloridionen nicht mehr verändert; bei der potentiometrischen

Titration tritt bei  $x = 4$  ein Wendepunkt auf; die Bildung von  $[\text{CrCl}_4]^-$  erscheint damit erwiesen.

Das Spektrum von  $\text{Cr}(\text{BF}_4)_3$  in *TMP* besitzt ebenfalls zwei Maxima, wobei das längerwellige aufgespalten ist. Die elektroneutrale Form  $\text{CrCl}_3$

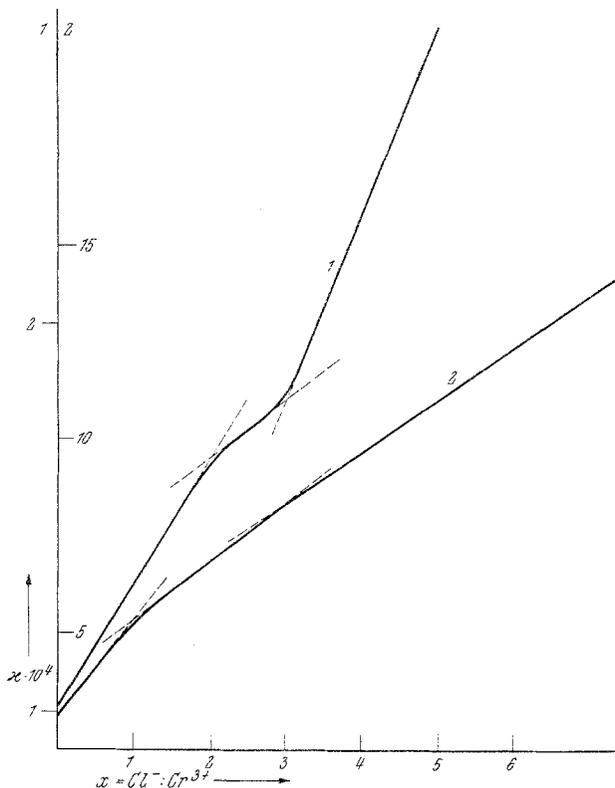


Abb. 11. Konduktometrische Titrationsen in den Chrom(III)chlorosystemen in *PDC* (1) und *TMP* (2)

dürfte in diesem System die Endform sein. Aus dem Titrationsverlauf der potentiometrischen und konduktometrischen Untersuchung kann man auf die Koordinationsformen  $[\text{CrCl}]^{2+}$  und  $\text{CrCl}_3$  schließen.

Bei einem Vergleich der Ergebnisse in beiden Lösungsmitteln ergibt sich, daß in *TMP* weniger und vor allem niedrigere Koordinationsformen auftreten als in *PDC*. Dies dürfte nicht allein auf die höhere Koordinationsstärke<sup>8</sup> des *TMP* ( $DZ_{\text{SbCl}_5} = 23$ ), sondern auf die Bildung höhermolekularer und demnach schwer löslicher Trichloride zurückzuführen sein. Mit Ausnahme des Titan(III)chlorosystems treten

<sup>8</sup> V. Gutmann und E. Wyckera, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 257 (1966). Rev. Chim. Min. im Druck.

keine Anionenkomplexe in *TMP* auf, was durch die relativ hohe Bereitschaft des  $Ti^{3+}$  zur Bildung von Anionenkomplexen zu erklären ist. In *PDC* wird neben dem  $[TiCl_4]^-$  wahrscheinlich auch  $[TiCl_6]^{3-}$  gebildet, wenn auch erst bei sehr hohem Chloridionenangebot. Die Bildung von

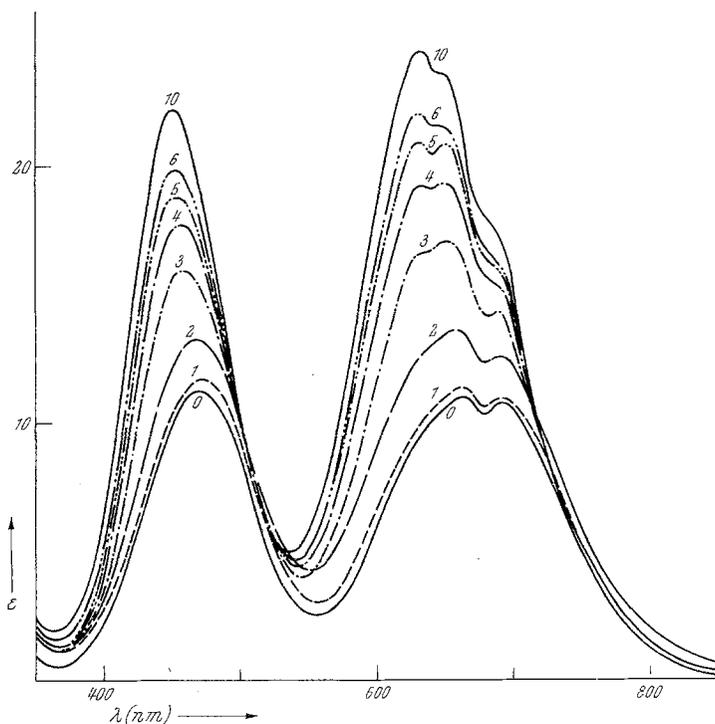


Abb. 12. Chrom(III)chlorosystem in *TMP* (die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis  $Cl^- + Cr^{3+}$ )

Tetrachlorokomplexen bei  $V^{3+}$  in *PDC* ist in Übereinstimmung mit dem Verhalten in wäßrigen Lösungen<sup>9</sup>. Das Auftreten der Spezies  $[CrCl_2]^+$  in *PDC* entspricht den Verhältnissen in *AN*<sup>6</sup>.

Für die Unterstützung der Untersuchungen wird der Regierung der USA gedankt, für die Bereitstellung von Trimethylphosphat Herrn Dr. *T. S. Coffield*, Ethyl Corporation, Detroit/Mich. und von Propandiol-1,2-carbonat Herrn Prof. Dr. *H. Hellmann*, Chemische Werke Hüls.

<sup>9</sup> S. M. Horner und S. Y. Tyree, *Inorg. Chem.* **3**, 1173 (1964).