

Donorstärken von Halogenid- und Pseudohalogenidionen

Von

V. Gutmann und U. Mayer

Mit 2 Abbildungen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

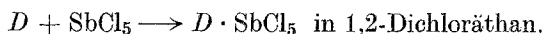
(Eingegangen am 8. März 1968)

Die Komplexbildung von Vanadyl(IV)-acetylacetonat wird mit Neutraldonatoren sowie mit Halogenid- und Pseudohalogenidionen in CH_2Cl_2 und CH_3CN als Lösungsmittel spektrophotometrisch untersucht. Daraus ergibt sich folgende Reihung der Donorstärken: $\text{J}^- < \text{Br}^- < \text{TMP} < \text{DMF} \leq \text{Cl}^- < \text{DMSO} < \text{Ph}_3\text{PO} < \text{HMPA} \leq \text{Py} < \text{NCS}^- < \text{N}_3^-$.

Complex formation of vanadyl(IV) acetylacetonate with neutral donors, halide and pseudohalide ions was measured spectrophotometrically in acetonitrile and methylene chloride solutions. The following order of donor strengths was found: $\text{J}^- < \text{Br}^- < \text{TMP} < \text{DMF} \leq \text{Cl}^- < \text{DMSO} < \text{Ph}_3\text{PO} < \text{HMPA} \leq \text{Py} < \text{NCS}^- < \text{N}_3^-$.

1. Einleitung

Zur Charakterisierung der Donorstärke D eines Lösungsmittels dient der Begriff der „Donorzahl“¹, ² DZ_{SbCl_5} , definiert als negativer ΔH -Wert der Reaktion



Ordnet man verschiedene nichtwäßrige Lösungsmittel nach ihrer Donorzahl DZ_{SbCl_5} , so erhält man eine Reihung³, die mit gewissen Einschränkungen — bei großen Donormolekülen, wie z. B. Hexamethylphosphor-

¹ V. Gutmann und E. Wychera, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 257 (1966).

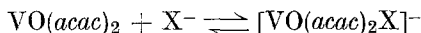
² V. Gutmann, „Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions“. Wien-New York: Springer, 1968.

³ V. Gutmann und A. Scherhauser, Mh. Chem. **99**, 335 (1968).

triamid oder Propandiolcarbonat, spielen neben der Donorzahl DZ_{SbCl_5} sterische Faktoren eine bedeutende Rolle — qualitative Aussagen über die Bildung der Koordinationsformen zuläßt⁴, z. B. für Übergangsmetallionen mit Halogenid- oder Pseudohalogenidionen als Liganden. Die Donorstärke der Halogenid- und Pseudohalogenidionen sind bis jetzt noch nicht erfaßt worden².

Die Bestimmung der Donorstärke für X^- -Ionen ($X^- = J^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-$ usw.) durch kalorimetrische Messung der Reaktion $\text{SbCl}_5 + X^- \longrightarrow [\text{SbCl}_5X]^-$ ist nicht möglich, da einerseits mit SbCl_5 Halogenaustauschreaktionen eintreten können und andererseits die Löslichkeit der Halogenidionendonoren in 1,2-Dichloräthan zu gering ist.

Als Akzeptor sollte sich jedoch Vanadyl(IV)acetylacetonat eignen, in dem Vanadin(IV) fünffach koordiniert vorliegt und über eine freie Koordinationsstelle verfügt. Die Stabilität der Chelatbindungen ist ausreichend, um Austauschreaktionen zu verhindern⁵. Die Besetzung der sechsten Koordinationsstelle des $\text{VO}(\text{acac})_2$ ist mit einer spektralphotometrisch auswertbaren Änderung der Absorptionseigenschaften verbunden^{6, 7, 8}. Da $\text{VO}(\text{acac})_2$ als Akzeptor wesentlich schwächer ist als SbCl_5 , war es angezeigt, die spektrophotometrische Untersuchung der Gleichgewichte



der kalorimetrischen Messung der Bindungsstärken vorzuziehen.

Halogenid- und Pseudohalogenidionen wurden in Form ihrer Tetraäthylammoniumsalze angeboten. Als Lösungsmittel wurden Methylenchlorid und Acetonitril gewählt, welche einerseits relativ schwache Donatoren sind und andererseits meist gute Löseeigenschaften für Tetraalkylammoniumsalze aufweisen. Lösungsmittel wie Hexan und Tetrachlorkohlenstoff, die an sich gestatten, den Verhältnissen in der Gasphase näherzukommen, konnten wegen der schlechten Löseeigenschaften nicht herangezogen werden.

Experimenteller Teil

Alle Messungen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Spektralphotometer: PMQ II der Firma Zeiss; Meßtemperatur: 27°.

Konzentration der $\text{VO}(\text{acac})_2$ -Stammlösung: etwa $6-10 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. In diese Stammlösungen wurden wechselnde Überschüsse von $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NX}$ einewogen und die dadurch verursachten Volumsänderungen berücksichtigt.

⁴ V. Gutmann, Coord. Chem. Revs. **2**, 237 (1967).

⁵ M. M. Jones, B. J. Yow und N. R. May, Inorg. Chem. **1**, 166 (1962).

⁶ R. C. Carlin und F. A. Walker, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2128 (1965).

⁷ I. Bernal und P. H. Rieger, Inorg. Chem. **2**, 256 (1963).

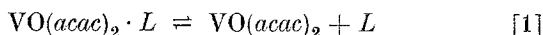
⁸ D. Kivelson und S. K. Lee, J. Chem. Physics **41**, 1896 (1964).

$\text{VO}(\text{acac})_2$ wurde nach der Methode von Rowe und Jones⁹ hergestellt, aus 1,2-Dichloräthan umkristallisiert und im Vak. getrocknet. $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ (Schuchardt) wurde mit verd. HN_3 neutralisiert, eingedampft, aus CH_2Cl_2 umgelöst, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{N}_3$ aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ umkristallisiert und bei 80° im Vak. getrocknet. Aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ und KSCN wurde in Äthanol $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{NCS}$ hergestellt, in Aceton gelöst, mit Äther gefällt und bei 80° im Vak. getrocknet. Tetraäthylammoniumchlorid (Schuchardt) und Tetraäthylammoniumbromid (Schuchardt) wurden aus Aceton/ CH_2Cl_2 mehrmals umkristallisiert und bei 100° im Vak. getrocknet. Tetraäthylammoniumjodid (Fluka, puriss.) wurde nach Trocknung unmittelbar verwendet. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ (Fluka) wurde mehrmals aus Äthanol/Äther umkristallisiert; Schmp. $153\text{--}154^\circ$. Alle übrigen Neutral-donatoren wurden nach Behandlung mit entsprechenden Trocknungsmitteln durch ein- oder mehrmalige fraktionierte Destillation gereinigt.

Methylenchlorid (Loba-Chemie) wurde über P_2O_5 unter Rückfluß gekocht, mit geglühtem K_2CO_3 behandelt und fraktioniert, Sdp. 40° . Acetonitril (Österr. Stickstoffwerke AG., Linz) wurde mit CaCl_2 , dann mit CaH_2 und P_2O_5 behandelt und fraktioniert destilliert; Sdp. 82° .

3. Meßergebnisse

Die spektralphotometrische Meßmethode gestattet aus den bei konstanter Temperatur durchgeführten Messungen die Berechnung der Dissoziationskonstanten K_D der Gleichgewichte



$$K_D = \frac{[\text{VO}(\text{acac})_2] \cdot [L]}{[\text{VO}(\text{acac})_2 \cdot L]} \quad [2]$$

Abb. 1 zeigt in Methylenchlorid die Änderung des Absorptionsspektrums von reinem $\text{VO}(\text{acac})_2$ bei steigendem Zusatz von Dimethylsulfoxid. Ein isosbestischer Punkt bei 730 nm zeigt das Vorliegen von nur zwei absorbierenden Spezies, nämlich $\text{VO}(\text{acac})_2$ und $[\text{VO}(\text{acac})_2 \cdot \text{DMSO}]$ an. Die Spektren in Acetonitril sind weitgehend ähnlich.

Für die Berechnung von K_D gelten unter der Voraussetzung, daß im untersuchten Spektralbereich die Liganden nicht absorbieren, folgende Ansätze und Umformungen:

E = Extinktion, ε = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient, A = Akzeptor, L = Ligand (Neutralligand oder X^-), C = Komplex, $[\]$ = wahre Konzentrationen, $(\)$ = analytische Konzentrationen.

$$E = \varepsilon_A \cdot [A] + \varepsilon_C [C] \quad [3]$$

$$[A] = (A) - [C] \quad [4]$$

$$K_D = \frac{[A] \cdot [L]}{[C]} \quad [5] \equiv [2]$$

⁹ R. A. Rowe und M. M. Jones, in: „Inorganic Syntheses“ V, 114, McGraw Hill, New York-Toronto-London, 1957.

Aus [3] und [4]: $E = [C] \cdot (\varepsilon_C - \varepsilon_A) + \varepsilon_A (A)$;

daraus folgt mit $E_0 \equiv \varepsilon_A \cdot (A)$

$$[C] = \frac{E - E_0}{\varepsilon_C - \varepsilon_A} \quad [6]$$

$$K_D = \frac{E - E_0}{\varepsilon_C - \varepsilon_A} (A) - (L) + \frac{(A)(L)(\varepsilon_C - \varepsilon_A)}{E - E_0} \quad [7]$$

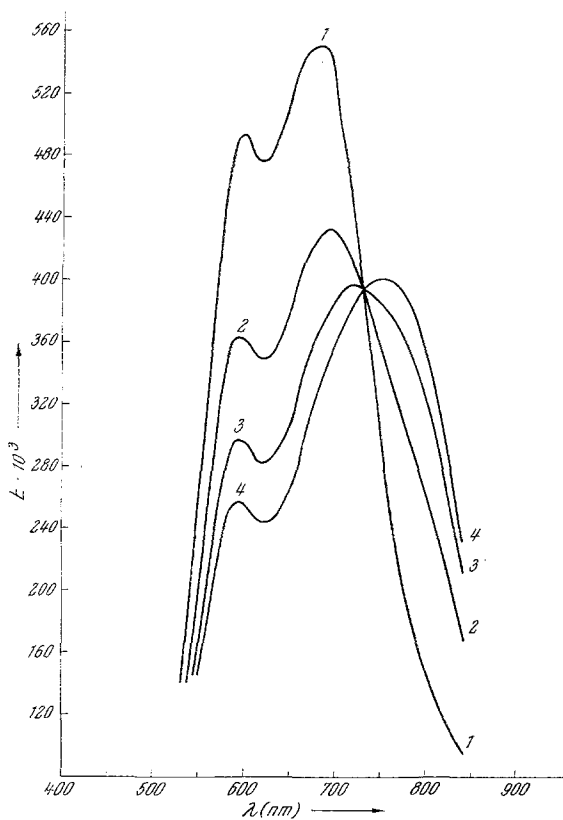


Abb. 1. Spektrum von $\text{VO}(\text{acac})_2$ bei steigendem Zusatz von Dimethylsulfoxid in CH_2Cl_2

$$(A) = 1,08 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l, } x = \frac{(L)}{(A)}$$

(1) $\text{VO}(\text{acac})_2$; (2) $x = 11,3$; (3) $x = 23,2$; (4) $x = 35,9$

ε_A ist aus dem Spektrum von $\text{VO}(\text{acac})_2$ unmittelbar zugänglich, ε_C und K_D sind unbekannt. Man erhält für 2 Messungen mit zwei verschiedenen

Überschüssen an Ligand L zwei Gleichungen der Form [7] mit 2 Unbekannten.

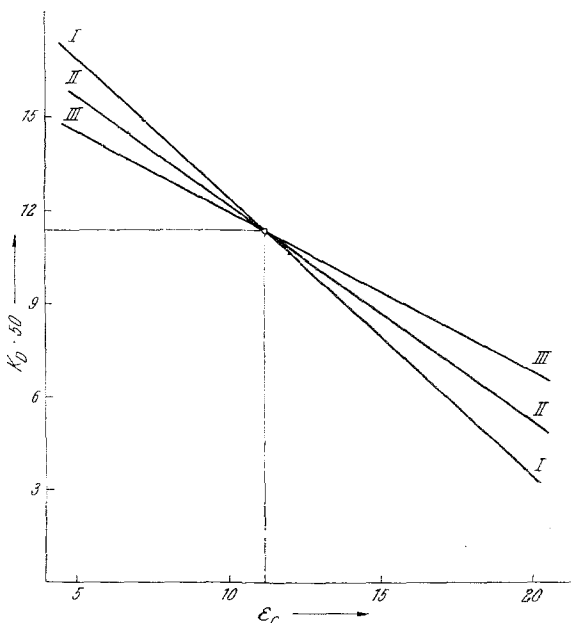


Abb. 2. Graphisches Verfahren zur Bestimmung von K_D und ϵ_C für das Gleichgewicht $\text{VO}(\text{acac})_2 + \text{DMSO} \rightleftharpoons [\text{VO}(\text{acac})_2 \cdot \text{DMSO}]$ in CH_2Cl_2 , s. Abb. 1, $\lambda = 590 \text{ nm}$

Tabelle 1. Dissoziationskonstanten von $[\text{VO}(\text{acac})_2L]$

Ligand	$K_{\text{Diss.}}$ in AN	$K_{\text{Diss.}}$ in CH_2Cl_2
N_3^-	$0,0008 \pm 0,0001$	$0,0023 \pm 0,0005$
NCS^-	$0,011 \pm 0,001$	$0,018 \pm 0,001$
Py	$0,019 \pm 0,002$	$0,029 \pm 0,003$
HMPA	$0,017 \pm 0,001$	$0,044 \pm 0,002$
Ph_3PO	$0,029 \pm 0,003$	$0,065 \pm 0,009$
DMSO	$0,16 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,01$
Cl^-	$0,37 \pm 0,06$	$0,42 \pm 0,07$
DMF	$0,41 \pm 0,07$	$0,39 \pm 0,06$
TMP	$1,3 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,2$
Br^-	$> K_{\text{TMP}}$	$> K_{\text{TMP}}$
J^-	$> K_{\text{Br}^-}$	$> K_{\text{Br}^-}$

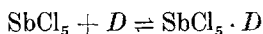
Zur graphischen Lösung betrachtet man beide Gleichungen für sich und läßt ϵ_C jeweils Werte durchlaufen, innerhalb derer sich der wahre

Wert ε_C befinden muß. Letzterer läßt sich aus den Spektren gut abschätzen. Für jedes ε_C erhält man einen zugehörigen Wert K_D .

Abb. 2 zeigt die graphische Auswertung. Kurve I gilt für Gl. [7]_I, Kurve II für Gl. [7]_{II}; im Schnittpunkt der beiden Kurven liegt der gesuchte wahre Wert von ε_C . Kurve III gilt für eine zur Kontrolle ausgeführte weitere Messung. Im Idealfall müssen sich sämtliche Kurven in einem Punkt schneiden. Die Kurven haben im Rahmen der Zeichengenauigkeit zumeist die Form von Geraden. Häufig schneiden die Kurven einander nicht in einem Punkt, sondern man erhält eine Anhäufung von Schnittpunkten, deren zugehörige Ordinaten (K_D) und Abszissen (ε_C) gemittelt werden müssen.

4. Diskussion

Die Verwendung von $\text{VO}(\text{acac})_2$ als Akzeptor bietet die Möglichkeit, mit Hilfe der $K_{\text{Diss.}}$ -Werte Neutraldonatoren und Halogenid- bzw. Pseudohalogenidionen hinsichtlich ihrer Donorstärke zu vergleichen; für eine Reihe von Neutralliganden D sind die DZ_{SbCl_5} -Werte den Logarithmen der zugehörigen Gleichgewichtskonstanten der Reaktion



proportional^{2, 10}.

Die Donorstärke der Halogenidionen nimmt in der Reihe $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{J}^-$ ab. Die Stärke des Br^- -Ions konnte durch Vergleich mit den Ergebnissen beim Liganden Trimethylphosphat abgeschätzt werden. Noch schwächer ist das Jodidion, wie aus dem Vergleich mit den Br^- -Spektren folgt. Die Pseudohalogenidionen NCS^- und N_3^- sind stärker als die stärksten hier gemessenen Liganden, nämlich Hexamethylphosphortriamid und Pyridin. Bei F^- und CN^- als Donatoren traten Schwierigkeiten auf, da die primär erhaltenen Spektren einer raschen Änderung unterliegen. Die Untersuchung dieses Verhaltens ist derzeit im Gange.

Die gegen $\text{VO}(\text{acac})_2$ erhaltene Reihung der Neutraldonatoren geht der gegen SbCl_5 erhaltenen konform^{11, 12}. Eine Ausnahme bildet Hexamethylphosphortriamid ($DZ_{\text{SbCl}_5} = 38,8$)³, welches gegenüber $\text{VO}(\text{acac})_2$ ein relativ schwächerer Donor als gegenüber SbCl_5 ist; wenn mehrere HMPA -Molekeln an ein Metallion koordiniert werden, scheint die Bindungsstärke — vermutlich aus sterischen Gründen — weiter abzusinken.

¹⁰ V. Gutmann und U. Mayer, Mh. Chem. **98**, 294 (1967).

¹¹ V. Gutmann, A. Steininger und E. Wyckera, Mh. Chem. **97**, 460 (1966).

¹² I. Lindqvist, „Inorganic Adduct Molecules of Oxo-Compounds“. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer, 1963.

Folgende Reihungen wurden erhalten:

In Methylenchlorid: $\text{J}^- < \text{Br}^- < \text{TMP} < \text{DMF} \sim \text{Cl}^- < \text{DMSO} <$
 $< \text{Ph}_3\text{PO} < \text{HMPA} < \text{Pyridin} < \text{NCS}^- < \text{N}_3^-$

In Acetonitril: $\text{J}^- < \text{Br}^- < \text{TMP} < \text{DMF} \leq \text{Cl}^- < \text{DMSO} < \text{Ph}_3\text{PO} <$
 $< \text{HMPA} \sim \text{Py} < \text{NCS}^- < \text{N}_3^-$.

Abgesehen von gewissen quantitativen Verschiebungen (Tab. 1) erhält man in beiden Lösungsmitteln dieselben qualitativen Reihungen.