

Das polarographische Verhalten von Übergangsmetallverbindungen in Dimethylsulfoxid und N,N-Dimethylformamid

1. Mitt.: Titanverbindungen

Von

V. Gutmann und M. Michlmayr*

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 23. September 1967)

Das polarographische Verhalten von Titan(III)chlorid, Titan(IV)chlorid, Titan(IV)oxychlorid, Titan(IV)oxyperchlorat und Dicyclopentadienyltitan(IV)dichlorid wurde in Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid untersucht. Die Lage der Halbwellenpotentiale (bezogen auf die gesätt. wäßr. Kalomel-elektrode), die Natur der Grenzströme, die Temperaturkoeffizienten von Halbwellenpotentialen und Stufenhöhen, die Reversibilität bzw. Irreversibilität der Abscheidungsvorgänge und der Einfluß von Wasser werden angegeben.

Polarographic investigations on TiCl_3 , TiCl_4 , TiOCl_2 , titanium(IV)oxyperchlorate and dicyclopentadienyltitanium(IV)-dichloride have been carried out in *DMSO* and *DMF*. The half-wave potentials (vs. aqueous saturated calomel electrode), the nature of the limiting currents, the temperature coefficients of the half-wave potentials and the wave heights, the reversibility or irreversibility of the electrode processes and the influence of water have been determined.

Einleitung

Titanverbindungen können in wäßriger Lösung polarographisch kaum

* Derzeitige Adresse: Department of Chemistry, University of California, Riverside/Calif. 92502 (USA).

erfaßt werden¹⁻⁷. Neben Studien in wasserfreien Schmelzen⁸⁻¹³ wurden auch Untersuchungen in nichtwäßrigen organischen Lösungsmitteln durchgeführt. In 0,5*n*-Lösungen von LiCl in CH₃OH wurden für TiCl₄ zwei Wellen bei -0,41 und -1,25 V gefunden, deren erste der reversiblen Reduktion Ti(IV)—Ti(III) entsprechen soll¹⁴. Dicyclopentadienyltitan(IV)dichlorid gibt in Morpholin¹⁵ und Äthylendiamin¹⁶ jeweils eine Ti(IV)—Ti(III)-Welle, in Phenylphosphoroxydichlorid¹⁷ drei Wellen, deren letzte der Abscheidung des organischen Restes zugeschrieben wurde, da TiCl₄ nur zwei Wellen gab¹⁷. In Acetonitril reagiert TiCl₄ mit Hg zu Ti(III) und Hg₂Cl₂, und Ti(III) gibt mit Perchlorat TiO²⁺ und Chlorid, was die Untersuchungen schwierig macht¹⁸. In 0,1*m*-Et₄NClO₄ wurden Ti(IV)—Ti(III)-Wellen bei sehr positiven Potentialen und Ti(IV)—Ti(O)-Stufen bei -1,75 V festgestellt; die drei in 0,1*m*-Et₄NCl gefundenen Wellen bei -0,80, -1,39 und -1,92 V wurden den Vorgängen Ti(IV) — Ti(III), Ti(IV)—Ti(II) und Ti(IV)—Ti(O) zugeordnet. Die Ergebnisse in 0,1*m*-Et₄NJ, 0,1*m*-Et₄NBr und 0,05*m*-Et₄NClO₄/0,05 *m*-Et₄NCNS sind unübersichtlich. Dicyclopentadienyltitan(IV)dibromid gab in Formamid

¹ S. Zeltzer, Coll. Czechosl. Chem. Comm. **4**, 319 (1932).

² I. M. Kolthoff und J. J. Lingane, Polarography, Intersc. Publ., New York 1952, S. 442.

³ G. M. Habashy, Coll. Czechosl. Chem. Comm. **25**, 3166 (1960); Z. anorg. Chem. **306**, 312 (1960); Adv. in Polarogr., Pergamon Press, London 1960, S. 868; J. Electroanal. Chem. **8**, 237 (1964).

⁴ A. G. Stromberg und A. J. Kartushinskaya, Zhur. Fiz. Khim. **34**, 1684 (1960); **35**, 1058 (1961); **37** (8), 1793 (1963); Fiz. Khim. Analiz., Akad. Nauk SSSR **1960**, 315; Izv. Sibirsk Otd. Akad. Nauk SSSR **1961**, 11, 88; Zhur. Neorgan. Khim. **7**, 291 (1962); Teoriya i Prakt. Poly. Anal. Akad. Nauk Moldavsk SSSR **1962**, 341.

⁵ J. J. Lingane und J. H. Kennedy, Anal. Chim. Acta **15**, 294 (1956).

⁶ R. Ralea und L. Bosena, Analele Stiint. Univ. „Al J. Cuza“, Jasi Sect. J. **11 c** (1), 23 (1965).

⁷ A. G. Hamza und J. B. Headridge, Talanta **12**, 1043 (1965).

⁸ R. D. Caton und H. Freund, Anal. Chem. **35**, 2103 (1963).

⁹ R. Baboian, D. L. Hill und R. A. Bailey, Canad. J. Chem. **43**, 197 (1965).

¹⁰ T. N. Kapstova, Fiz. Khim. Rasplaren Solei i Schlabov, Akad. Nauk SSSR **1960**, 469.

¹¹ K. Delimarskii und V. V. Kuzmovich, Teoriya i Prakt. Poly. Anal., Akad. Nauk Moldavsk. SSSR **1962**, 77.

¹² S. Okada, M. Kawana und T. Hashino, Z. Elektrochem. **62**, 437 (1958).

¹³ M. V. Smirnov, L. A. Tsiovkina und N. Loginov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **136**, 1388 (1961).

¹⁴ P. Desideri und F. Patani, Ricerca **30**, 2000 (1960).

¹⁵ V. Gutmann und E. Nedbalek, Mh. Chem. **88**, 320 (1957).

¹⁶ V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **88**, 206 (1957).

¹⁷ V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **93**, 1353 (1962).

¹⁸ I. M. Kolthoff und F. G. Thomas, J. Electrochem. Soc. **111**, 1065 (1964), J. Polarogr. Soc. **10**, 22 (1964).

mit Et_4NClO_4 als Leitsalz eine nur schlecht ausgeprägte Welle bei $-0,62\text{ V}^{19,20}$. Da sich Dimethylsulfoxid (*DMSO*) und *N,N*-Dimethylformamid (*DMF*) schon für polarographische Studien an hydrolysierbaren Verbindungen der Lanthanoide^{21, 22} und Actinoide^{23, 24} bewährt hatten, wurden nun Titanverbindungen in diesen Lösungsmitteln untersucht.

Experimenteller Teil

Die Untersuchungen erfolgten mittels eines Gleichspannungspolarographen Polariter PO 4 b der Fa. Radiometer, Kopenhagen. Die Tropf­elektroden stammten von der Fa. Sargent, Chicago (Tropfzeit 6 bis 12 sec.). Zur direkten Überprüfung der Reversibilität stand ein Umschalter nach *Kalousek* und *Ralek*²⁵, modifiziert auf Grund der Angaben von *Konrad*²⁶, in Verwendung. Wasserbestimmungen nach *Karl Fischer* wurden mittels eines automatischen Titrators TTT 1 c der Fa. Radiometer, Kopenhagen, ausgeführt.

Als Bezugs­elektrode diente eine gesätt. wäβr. Kalomelektrode; die Trennung der nichtwäβrigen von der wäβrigen Phase erfolgte durch ein speziell gedichtetes Diaphragma¹⁶. Die Kompensation des Spannungsabfalles erfolgte direkt mit Hilfe einer Dreielektrodenschaltung (Platindraht oder Platinblech als Arbeitselektrode) und eines *iR*-Compensators E 446 von Metrohm, Herisau. Außerdem wurde der Widerstand mit einem Philips-Gerät PR 9501 gemessen und *iR* rechnerisch berücksichtigt. Zur Bestimmung der Elektronenzahl wurde eine mikro­coulometrische Methode²⁷, die eine potentiostatische Elektrolyse in kleinen Volumina darstellt, verwendet. Die Art der Elektrodenreaktionen wurde nach kürzlich beschriebenen²⁴ Methoden festgestellt. Überdies wurde die Temperaturabhängigkeit der Halbwellenpotentiale zwischen 20 und 40° bestimmt, wobei die Temperaturabhängigkeit der Kalomelektrode nach einer empirischen Formel²⁸ berücksichtigt wurde.

Alle Messungen erfolgten bei $25,0 \pm 0,1^\circ$ in früher beschriebenen Zellen¹⁶; die Reinigung der Lösungsmittel sowie die Herstellung der Grundlösungen ($0,1m\text{-}Et_4NClO_4$) erfolgten wie schon beschrieben^{21, 23}.

Handelsübliches $TiCl_3$ wurde eingesetzt, dessen Reinheit überprüft wurde (Cl Ber. 68,9%, Gef. 68,1% [potentiometrisch]). Die Lösungen von $TiCl_3$ in *DMF* bzw. *DMSO* waren ohne Titan(IV) einige Tage lang stabil.

¹⁹ *Hsiao-shu Hsiung*, Diss. Abstr. **21**, 3629 (1960/61).

²⁰ *H. G. Brown* und *Hsiao-shu Hsiung*, J. Electrochem. Soc. **110**, 1085 (1963).

²¹ *G. Gritzner*, *V. Gutmann* und *G. Schöber*, Mh. Chem. **96**, 1056 (1965).

²² *G. Gritzner*, *V. Gutmann* und *R. Schmid*, Electrochim. Acta [London], im Druck.

²³ *G. Gritzner*, *V. Gutmann* und *M. Michlmayr*, Z. anal. Chem. **224**, 245 (1967).

²⁴ *M. Michlmayr*, *G. Gritzner* und *V. Gutmann*, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 227 (1966).

²⁵ *M. Kalousek* und *M. Ralek*, Coll. Czechosl. Chem. Comm. **19**, 1099 (1954).

²⁶ *D. Konrad*, Heyrovský-Inst. Prag, private Mitteilung 1966.

²⁷ *G. A. Gilbert* und *E. K. Rideal*, Trans. Farad. Soc. **47**, 369 (1951).

²⁸ *H. Chateau* und *J. Pouradier*, C. r. Soc. Chim. Phys. in J. chim. phys. **52**, 358 (1955).

Feste Titan(IV)chloridsolvate von *DMF* bzw. *DMSO* wurden verwendet. Frisch über Cu-Späne destilliertes TiCl_4 wurde in absol. CCl_4 gelöst und ein schwacher Überschuß reines *DMF* bzw. *DMSO* zugegeben, die Kristalle abfiltriert, gereinigt und getrocknet. Ti wurde als TiO_2 , Cl potentiometrisch, C, H und S mikroanalytisch bestimmt.

	Ti	Cl	C	H	S
$\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{DMSO}$	Ber. 13,9%	41,0%	6,95%	1,74%	9,26%
	Gef. 13,7	40,3	7,0	1,8	9,4
$\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{DMF}$	Ber. 14,3	42,2	10,7	2,85	—
	Gef. 14,1	41,9	10,9	2,9	—

Das *DMSO*-Solvat war gelblich, das *DMF*-Solvat kräftig gelb. Lösungen dieser Produkte in den entsprechenden Lösungsmitteln färbten sich nach mehrtägigem Stehen über Hg blauviolett (Reduktion); bei Anwesenheit von Ti(IV) reagierte das primär entstandene Ti(III) mit Perchlorat (Leitsalz) zu Titanyl-(IV) und Chlorid. Die Zunahme der Chloridwelle kann polarographisch verfolgt werden.

Wasserfreies Titanyl(IV)perchlorat wurde nach *Willeboordse*²⁹ aus TiCl_4 und 70proz. HClO_4 erhalten (nach Trocknen im Hochvak. kein Wassergehalt nachweisbar).

Ber. für $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$:	75,6% Cl	18,9% Ti
Gef.	76,2	18,1

Wasserfr. Titanyl(IV)chlorid wurde aus TiCl_4 und As_2O_3 hergestellt³⁰.

Ber. für TiOCl_2 :	35,5% Ti	52,6% Cl
Gef.	35,8	52,2

Die Lösungen der beiden Titanylverbindungen sind farblos; ihre Löslichkeiten sind geringer als die von TiCl_4 . Dicyclopentadienyltitan(IV)dichlorid ($\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_2$) wurde von Th. Schuchardt, München, bezogen.

Als Stammlösungen für die polarographischen Untersuchungen dienen Lösungen in der entsprechenden Grundlösung von $c = 5\text{--}10 \text{ mM/l}$. Lösungen von TiCl_4 und $\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_2$ änderten rasch ihre Farben sowie ihr polarographisches Verhalten.

Ergebnisse

1. Titan(III)chlorid

In *DMSO* wird eine irreversible Welle bei $-1,49 \text{ V}$ gefunden (*Tomeš*-Anstieg $-0,11 \text{ V}$), die bei $c > 0,5 \text{ mM/l}$ in zwei Wellen bei $-1,43$ und $-1,72 \text{ V}$ mit Differenzen von Dreiviertel- und Einviertelwellenpotentialen von $-0,069$ und $-0,14 \text{ V}$ aufgespalten wird. Der Grenzstrom ist von $c = 5 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-3} \text{ M/l}$ diffusionsbedingt.

²⁹ *F. Willeboordse*, Dissert. Univ. Amsterdam (1959), S. 154.

³⁰ *G. Brauer*, Hb. präp. anorg. Chem., 2. Aufl., II. Bd., Stuttgart 1962, S. 1058.

In *DMF* treten zwei irreversible Wellen bei $-1,53$ und $-1,91$ V auf, deren Stufenhöhen sich wie 1:2 verhalten. Die *Tomeš*-Beziehung ergibt $-0,080$ bzw. $-0,23$ V. Zwischen $5 \cdot 10^{-5}$ und $3 \cdot 10^{-3}$ M/l sind die Grenzströme durch Diffusion bedingt.

Stufenhöhenvergleiche mit Pb^{2+} - und K^+ -Ionen sowie mikrocoulo-

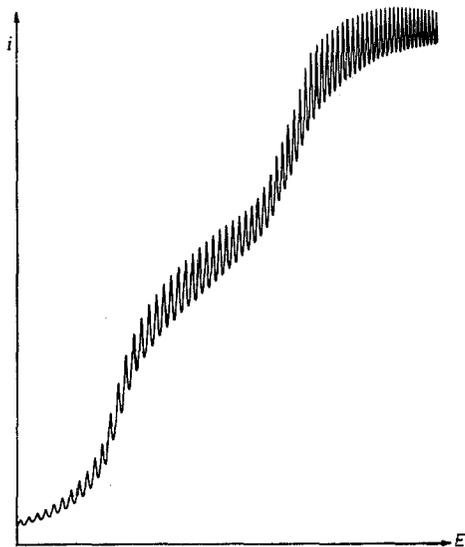


Abb. 1. $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ in *DMF*

Tomeš-Beziehung). Das Halbwellenpotential verschiebt sich mit zunehmender Temperatur um $4,5 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ zu positiveren Werten. Der Grenzstrom ist im Bereich von $c = 5 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ M/l diffusionsbedingt, sein Temperaturkoeffizient beträgt $1,2\%/^\circ\text{C}$. Bei Wasserzusätzen über 1% wird das Halbwellenpotential positiver und die Stufenhöhe kleiner. In *DMF* treten zwei Wellen bei $-1,22$ und $-1,76$ V auf (Abb. 1), deren Differenzen von Dreiviertel- und Einviertelwellenpotentialen bei $-0,11$ und $-0,13$ V liegen. Die Temperaturkoeffizienten der Halbwellenpotentiale betragen $2,7$ bzw. $6,8 \text{ mV}/^\circ\text{C}$. Bei 40° ergibt die *Tomeš*-Beziehung $-0,098$ bzw. $-0,081$ V. Das Stufenhöhenverhältnis von 1:1 ändert sich mit der Konzentration. Auf Grund der linearen $i-c$ - und $i-\sqrt{h}$ -Beziehungen und der Temperaturkoeffizienten der Wellenhöhen von $1,1$ bzw. $0,9\%/^\circ\text{C}$ ist der diffusionsbedingte Grenzstrom im Bereich von $5 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ M/l bewiesen. Geringste Wasserzusätze ändern die Halbwellenpotentiale nach $-1,20$ bzw. $-1,74$ V und es tritt ein Maximum nach der ersten Welle auf; das Verhältnis der Stufenhöhen ändert sich, während der Gesamtgrenzstrom bis

elektronenübergang für die gesamte Stufenhöhe. Bei Zutritt geringster Sauerstoffmengen finden sich sofort Wellen bei positiveren Potentialen (bei $-0,64$ und $-1,17$ V in *DMSO*, bei $-0,60$ V in *DMF*), wie sie für TiCl_4 in den beiden Lösungsmitteln gefunden wurden.

2. Titan(IV)verbindungen

Titanylperchlorat und Titanylchlorid ergaben übereinstimmende Ergebnisse. In *DMSO* tritt eine Welle bei $-1,41$ V mit einem Anstieg von $-0,083$ V auf (gemäß

8% Wasser konstant bleibt. In beiden Lösungsmitteln erhält man aus mikrocoulometrischen Bestimmungen der Elektronenzahl sowie auf Grund von Stufenhöhenvergleichen mit Pb^{2+} einen Einelektronenübergang für die Gesamtwellenhöhe.

$\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{DMSO}$ gibt in *DMSO* vier Wellen bei $-0,56$, $-1,17$, $-1,45$ und $-1,87$ V, deren *Tomeš*-Anstiege $-0,10$, $-0,12$, $-0,11$ und

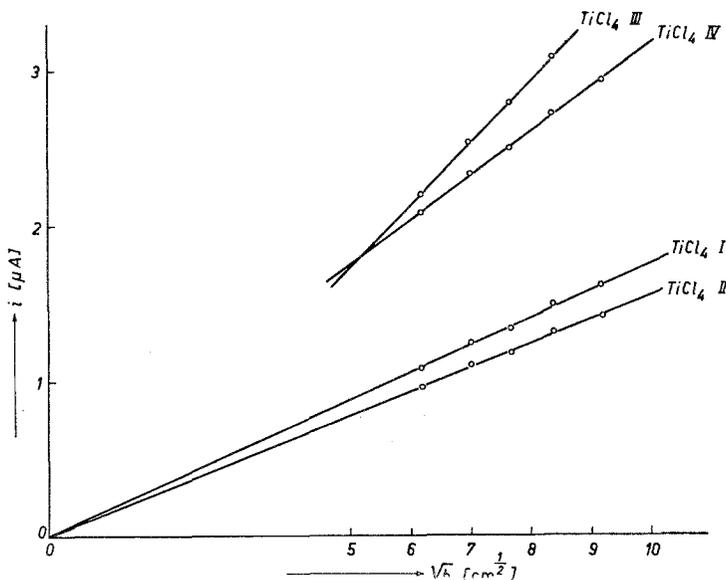


Abb. 2. Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Wurzel aus der Quecksilberhöhe für TiCl_4 in *DMSO*

$-0,15$ V betragen. Die Temperaturkoeffizienten der Halbwellenpotentiale liegen bei $1,6$, $5,5$, $3,2$ und $-0,9$ $\text{mV}/^\circ\text{C}$. Die Wellenhöhen verhalten sich etwa wie $1:1:2:2$. Die Grenzströme aller Wellen sind im Bereich von $5 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ M/l konzentrationsproportional, allerdings zeigt sich aus der Abhängigkeit der Stufenhöhen von der Wurzel aus der Quecksilberhöhe (Abb. 2), daß bei den Wellen 3 und 4 ein Gleichgewicht zweier elektroaktiver Formen vorliegen dürfte. Die mittleren Temperaturkoeffizienten der Grenzströme liegen bei $2,5$, $2,4$, $1,0$ und 0% $^\circ\text{C}$. Stufenhöhenvergleiche geben abnormal hohe Werte, Dauerelektrolysen führen zu keinen brauchbaren Ergebnissen. Wasserzusatz verringert die Gesamtwellenhöhe.

$\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{DMF}$ gibt in *DMF* Wellen bei $-0,57$, $-1,34$, $-1,59$, $-1,72$ und $-1,93$ V mit einem Stufenhöhenverhältnis von etwa $2:2:1:1:4$. Die *Tomeš*-Beziehung ergibt für diese Wellen $-0,15$, $-0,085$,

— 0,052, — 0,060 und — 0,078 V. Die beiden niedrigsten Wellen könnten auch eine einzige etwas verzerrte Welle bei — 1,67 V (*Tomeš*-Anstieg

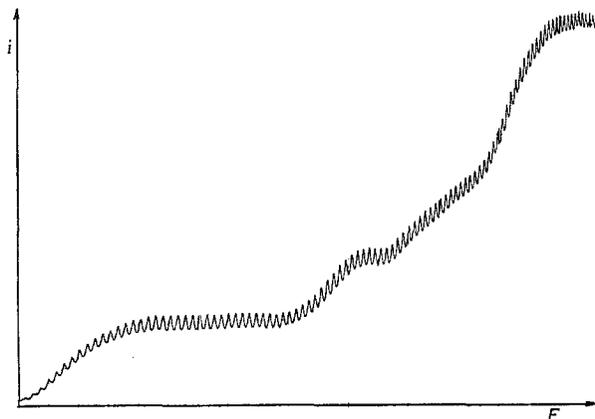


Abb. 3. TiCl_4 in *DMF*

— 0,11 V) darstellen, womit das Stufenhöhenverhältnis 1:1:1:2 wäre (Abb. 3). Die Halbwellenpotentiale dieser vier Wellen verschieben sich

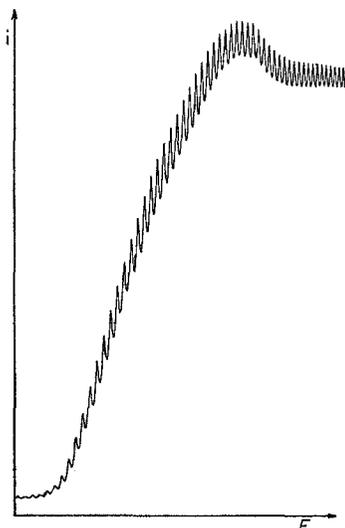


Abb. 4. Cy_2TiCl_2 in *DMSO*

mit zunehmender Temperatur um 1,8, 2,9, 3,2 bzw. 5,2 $\text{mV}/^\circ\text{C}$ zu positiveren Werten. Zwischen $5 \cdot 10^{-5}$ und $3 \cdot 10^{-3}$ M/l sind die Grenzströme durch Diffusion bedingt (Temperaturkoeffizienten 1,4, 1,1, 1,0 und $1,0\%/^\circ\text{C}$). Stufenhöhenvergleiche erbrachten keine sinnvollen Werte. Wasserzusatz bis zu 3% verändert Lage und Form der Wellen, nicht aber den Gesamtgrenzstrom.

In *DMSO* gibt Cy_2TiCl_2 drei Wellen bei — 0,46, — 0,64 und — 1,53 V, mit Differenzen von Einviertel- und Dreiviertelwellenpotentialen von — 0,084, — 0,057 und — 0,19 V. Die log. Analyse bestätigte für die zweite Welle mit einem Anstieg von 0,060 V den reversiblen Ein-elektronenübergang. Bei — 1,75 V tritt ein Maximum auf. Das ursprüngliche Stufenhöhenverhältnis von 1:1:4,5 ändert sich

rasch zugunsten der dritten Welle, die nach 30 Min. allein verbleibt (Abb. 4), und deren Grenzstrom diffusionsbedingt ist. Der Temperaturkoeffizient der Stufenhöhe beträgt $1,0\%/^\circ\text{C}$, der des Halb-

wellenpotentials $5,7 \text{ mV}/^\circ \text{C}$. Bei $0,1\%$ Wasser liegt diese Welle bei $-1,44 \text{ V}$ und die Verschiebung zu positiveren Werten geht mit weiterem Wasserzusatz weiter (bei 20% Wasser: $-1,2 \text{ V}$). Das Maximum verbleibt dabei immer bei $-1,75 \text{ V}$. Der Grenzstrom sinkt ab 2% Wasser.

In *DMF* zeigen sich für Cy_2TiCl_2 vier Wellen bei $-0,62$, $-1,79$, $-1,93$ und $-2,27 \text{ V}$, deren Stufenhöhen sich wie $1,5 : 1 : 1,2 : 1$ ver-

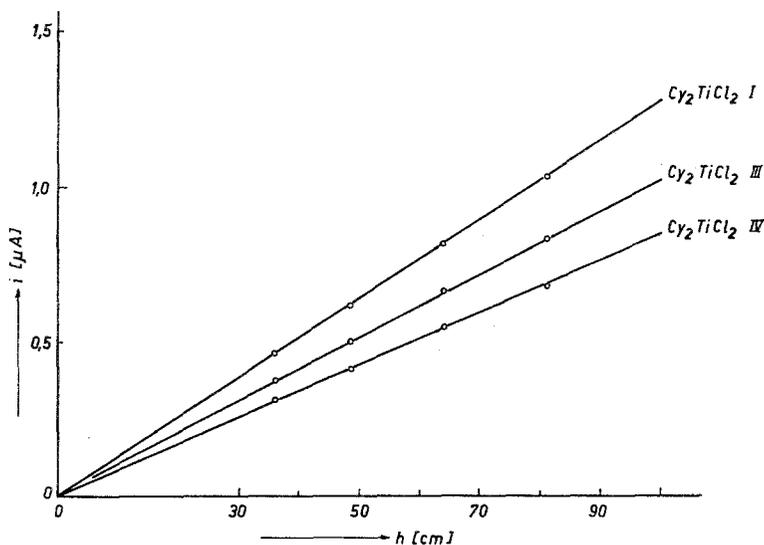


Abb. 5. Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Quecksilberhöhe für Cy_2TiCl_2 in *DMF*

halten. Die *Tomeš*-Anstiege erbrachten $-0,057$, $-0,065$, $-0,062$ und $-0,073 \text{ V}$. Die Reversibilität der 1. Welle wurde durch logarithmische Analyse ($0,060 \text{ V}$) und direkt mittels *Kalousek*-Umschalter festgestellt. Von $5 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$ sind die Vorgänge an der Elektrode vorwiegend durch Diffusion bestimmt; bei höheren Konzentrationen zeigen sich deutliche Abweichungen, die durch Adsorptionserscheinungen hervorgerufen werden; für die Wellen 1, 3 und 4 ist der adsorptiv bedingte Grenzstrom bei $c = 1,00 \text{ mM/l}$ aus dem $i-h$ -Diagramm (Abb. 5) eindeutig bewiesen. Die Stufenhöhen wachsen um $1,1$, $4,0$, $2,0$ und $0,4\%/^\circ \text{C}$ mit zunehmender Temperatur. Die Ergebnisse der Stufenhöhenvergleiche und Dauerelektrolysen widersprechen sich. Durch graduellen Wasserzusatz verändert sich das Aussehen der Polarogramme langsam, bei 5% Wasser kommt es dann zur Entfärbung der roten Lösung und das polarographische Verhalten wird vollkommen anders. Die Gesamtwellenhöhe ist dann etwa doppelt so groß wie bisher.

Diskussion

In *DMSO* verläuft die Titan(III)reduktion in einem einzigen Schritt $\text{Ti(III)} \rightarrow \text{Ti(0)}$, während in *DMF* derselbe Gesamtvorgang in zwei Stufen abläuft, möglicherweise zufolge eines $\text{Ti(II)} \rightarrow \text{DMF}$ -Komplexes gemäß $\text{Ti(III)} \rightarrow \text{Ti(II)} \rightarrow \text{Ti(0)}$. Damit wurden zum ersten Mal kathodische Wellen an Titan(III)verbindungen erhalten; auch die Reduktion zu Ti(0) ist erstmals bewiesen worden, da in Acetonitril der Vorgang $\text{Ti(IV)} \rightarrow \text{Ti(0)}$ nicht gesichert ist¹⁸.

Die Ergebnisse an Titan(IV)chlorid sind schwierig zu interpretieren, da Ti(IV) langsam mit Quecksilber reagiert und in der Folge uneinheitliche Produkte bildet; das primär entstandene Ti(III) reagiert bei Anwesenheit von Ti(IV) mit als Leitsalz verwendetem Perchlorat zu TiO^{2+} und Chlorid. Reine Titan(III)- oder Titanyl(IV)lösungen dagegen sind stabil (s. exper. Teil). Das polarographische Verhalten von TiCl_4 in *DMSO* und *DMF* unterscheidet sich offensichtlich durch die Verschiedenheit der ablaufenden chemischen Reaktionen. Sowohl Titan(III) als auch Titanyl(IV) zeigen in *DMSO* jeweils eine, in *DMF* zwei Wellen. Die irreversible Reduktion von TiO^{2+} -Ion geht bis zur Stufe von Titan(III).

TiCl_4 und C_yTiCl_2 geben in *DMSO* die Titanyl(IV)welle, wenngleich etwas verschoben. Bei Dicyclopentadienyltitan(IV)dichlorid erscheint nach einiger Zeit in der Untersuchungslösung nur eine Welle bei $-1,53$ V, bei der es sich um die Titanyl(IV)reduktion handeln dürfte. Zwei vorerst auftretende positivere Wellen können der Titan(IV)reduktion zugeordnet werden. Titan(IV)chlorid gibt ebenfalls zwei relativ positiv liegende Wellen bei $-0,65$ und $-1,17$ V, die man der Titan(IV)reduktion zuschreiben kann, während die negativeren Wellen bei $-1,45$ und $-1,87$ V das Vorhandensein von Titanyl(IV)ionen in der Untersuchungslösung anzeigen. Auf Grund der sehr hohen Diffusionsstromkonstanten von Titan(IV)chlorid in beiden Lösungsmitteln kann man als Gesamtvorgang die Reduktion zu Titan(0) annehmen.

In *DMF* sind die Ergebnisse sehr unübersichtlich. Eine Welle bei etwa $-0,6$ V, die bei TiCl_4 und C_yTiCl_2 gefunden wurde, entspricht dem Vorgang $\text{Ti(IV)} \rightarrow \text{Ti(III)}$. Im Komplexverband von C_yTiCl_2 erfolgt dieser Vorgang sogar reversibel. Weiters kann man die Welle bei $-1,93$ V dem Reduktionsvorgang $\text{Ti(II)} \rightarrow \text{Ti(0)}$ zuordnen, die bei etwa $-1,7$ V der Reduktion von Titanyl(IV)ionen. Die Welle bei $-2,27$ V für C_yTiCl_2 dürfte durch die Reduktion des organischen Restes hervorgerufen sein. Bei Konzentrationen über $0,7$ mM/l wird für C_yTiCl_2 die Adsorption an der Elektrode zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der polarographischen Reduktion.

Titan(III)- und Titanyl(IV)verbindungen geben in *DMF* wie in

DMSO klare, gut auswertbare, diffusionsbedingte Grenzströme; *DMSO* ist aber für analytische Zwecke geeigneter, da nur eine Welle auftritt, so daß polarographische Trennungsmöglichkeiten gegeben sind, obwohl die Stufen ziemlich flach ausgebildet sind.

Den Herren Dr. *J. Mašek* und Dr. *J. Křta*, Polarographisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag (ČSSR), sei für wertvolle Hinweise und Ratschläge bei der Interpretation der Ergebnisse herzlich gedankt.