

Bromo- und Rhodanokomplexe des Vanadyl(IV)ions in Acetonitril, 1,2-Propandiol-carbonat, Trimethylphosphat und Dimethylsulfoxid*

Von

V. Gutmann und H. Laussegger

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 23. November 1967)

Die Bildung von Bromo- und Rhodanokomplexen des VO^{2+} -Ions in Acetonitril (*AN*), 1,2-Propandiol-carbonat (*PDC*), Trimethylphosphat (*TMP*) und Dimethylsulfoxid (*DMSO*) wurde auf spektrophotometrischem, potentiometrischem und konduktometrischem Wege verfolgt. Folgende Koordinationsstufen dürften in Lösung vorliegen: $[\text{VOBr}]^+$ (in *AN* und *PDC*), $[\text{VOBr}_2]$ (in *AN* und *PDC*), $[\text{VOBr}_3]^-$ (in *PDC*?), $[\text{VOBr}_4]^{2-}$ (in *AN* und *PDC*), $[\text{VO}(\text{NCS})]^+$ (in *AN*, *PDC* und *DMSO*), $[\text{VO}(\text{NCS})_2]$ (in *AN*, *PDC* und *TMP*), $[\text{VO}(\text{NCS})_3]^-$ (in *AN*, *PDC* und *TMP*), $[\text{VO}(\text{NCS})_4]^{2-}$ (in *AN*, *PDC*, *TMP* und *DMSO*). Die Ergebnisse werden unter Zuhilfenahme der Donorzahlen der verwendeten Lösungsmittel diskutiert.

The formation of bromo- and thiocyanatocomplexes of $\text{VO}^{2+}(\text{IV})$ has been investigated in acetonitrile (*AN*), trimethylphosphate (*TMP*), 1,2-propanediol-carbonate (*PDC*) and dimethylsulfoxide (*DMSO*) by spectrophotometric, potentiometric and conductometric methods. The following coordination forms are indicated to be present in solution: $[\text{VOBr}]^+$ (in *AN* and *PDC*), $[\text{VOBr}_2]$ (in *AN* and *PDC*), $[\text{VOBr}_3]^-$ (in *PDC*?), $[\text{VOBr}_4]^{2-}$ (in *AN* and *PDC*), $[\text{VO}(\text{NCS})]^+$ (in *AN*, *PDC* and *DMSO*), $[\text{VO}(\text{NCS})_2]$ (in *AN*, *PDC* and *TMP*), $[\text{VO}(\text{NCS})_3]^-$ (in *AN*, *PDC* and *TMP*), $[\text{VO}(\text{NCS})_4]^{2-}$ (in *AN*, *PDC*, *TMP* and *DMSO*). The results are discussed using the donor numbers of the respective solvents.

* Herrn Prof. Dr. J. W. Breitenbach zum 60. Geburtstag gewidmet.

1. Einleitung

Die Bildung von Chloro- und Azidokomplexen des Vanadyl(IV)ions wurde in Acetonitril (*AN*), 1,2-Propandiol-carbonat (*PDC*), Trimethylphosphat (*TMP*) und Dimethylsulfoxid (*DMSO*) untersucht¹. Dabei konnte der Einfluß der Donorzahl (*DZ*) der verwendeten Lösungsmittel sowie sterischer Faktoren auf die Ausbildung von kationischen und anionischen Koordinationsstufen festgestellt werden. Lösungsmittel kleiner Donorzahl fördern die Ausbildung anionischer Koordinationsstufen, Lösungsmittel hoher *DZ* die Ionisation und allenfalls die Ausbildung kationischer Koordinationsstufen². Im folgenden werden Untersuchungen über die Bildung von Bromo- und Rhodanokomplexen des Vanadyl(IV)-ions in den genannten Lösungsmitteln beschrieben.

An Vanadyl(IV)bromokomplexen sind lediglich einige Verbindungen des Vanadylbromids mit organischen Liganden bekannt^{3, 4}. Umfangreicher ist die Literatur über Rhodanokomplexe, deren Bildung in wäßriger Lösung⁵, in wäßrigem Methanol, Methanol und Aceton⁶ und wäßrigem Aceton⁷ untersucht wurde. Daneben wurde eine Reihe von Vanadylrhodanokomplexen mit organischen Liganden hergestellt^{3, 4, 6-9}. An Hand der Röntgenstrukturanalyse der Verbindung $[\text{NH}_4]_2[\text{VO}(\text{NCS})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})](3 \text{ H}_2\text{O})$ wurde gezeigt, daß die Koordination über das Stickstoffatom erfolgt⁹, was aus der Zugehörigkeit des VO^{2+} -Ions zu den Klasse-(a)-Metallionen („harte Säuren“) zu erwarten war.

2. Experimenteller Teil

Die Reinigung und Entwässerung von Acetonitril, 1,2-Propandiolcarbonat, Trimethylphosphat und Dimethylsulfoxid erfolgte wie früher berichtet¹, ebenso die Herstellung der kristallinen Verbindungen $\text{VO}(\text{ClO}_4)_2 \cdot$

¹ V. Gutmann und H. Laussegger, Mh. Chem. **98**, 439 (1967).

² V. Gutmann und E. Wyckera, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 257 (1966); Rev. Chim. Min. **3**, 941 (1966); V. Gutmann, Coord. Chem. Revs. **2**, 2, 239 (1967); „Coordination Chemistry in Non-aqueous Solutions“, Springer-Verlag, Wien-New York 1968; „New Pathways in Inorganic Chemistry“, Cambridge Univ. Press, im Druck.

³ L. H. Holmes, Jr., Dissertation, Louisiana State Univ., 1961; J. Selbin und L. H. Holmes, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 1111 (1962).

⁴ R. G. Garvey und R. O. Ragsdale, Inorg. Chem. **4**, 1605 (1965); J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 745 (1967).

⁵ C. E. Crouthamel, C. E. Johnson und B. E. Hjelte, Anal. Chem. **27**, 507 (1955); C. Meites, Jr., Dissertation, Harvard University, 1947; S. C. Furman und C. S. Garner, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4528 (1951).

⁶ A. M. Golub und R. A. Kostrova, Ukr. Khim. J. **29**, 128 (1963).

⁷ A. M. Golub und R. A. Kostrova, Russ. J. Inorg. Chem. **5**, 349 (1960).

⁸ J. Koppel und R. Goldmann, Z. anorg. Chem. **36**, 281 (1903); G. H. Ayres und L. E. Scroogie, Anal. Chim. Acta **26**, 470 (1962).

⁹ A. C. Hazell, J. Chem. Soc. [London] **1963**, 5457.

· 5 *DMSO*, $\text{VO}(\text{BF}_4)_2 \cdot 5 \text{DMSO}$, $\text{VO}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5 \text{TMP}$ und $\text{VO}(\text{BF}_4)_2 \cdot 5 \text{TMP}$ sowie der wasserfr. Lösung von $\text{VO}(\text{BF}_4)_2$ in *PDC*¹. Die Lösung von $\text{VO}(\text{BF}_4)_2$ in *AN* wurde aus $\text{VOCl}_2 \cdot 2,8 \text{AN}$ mit wasserfr. AgBF_4 in einem Gemisch *AN*— CCl_4 gewonnen, in dem AgCl schwerer löslich ist als in reinem *AN*¹⁰. Nach dem Abfiltrieren des AgCl wurde bis zur sirupösen Konsistenz eingedampft und in wasserfr. *AN* aufgenommen. Eindampfen zur Trockene ergab ein hellblaues hygroskopisches Pulver, das zur Bereitung einer Standardlösung verwendet wurde. Wasserfr. Vanadylchlorid wurde durch mehrwöch. Behandeln einer sirupösen Vanadylchloridhydratlösung mit SOCl_2 in der Kälte und anschließende Entfernung des überschüss. SOCl_2 im Vak. hergestellt. Mit *AN* wurden hellblaue Kristalle der Zusammensetzung $\text{VOCl}_2 \cdot 2,8 \text{AN}$ gewonnen.

Wasserfr. Vanadylbromid wurde analog mit SOBr_2 erhalten. Mit *DMSO* wurde hellblaues $\text{VOBr}_2 \cdot 5 \text{DMSO}$ gewonnen, welches auch aus der wäbr. Vanadylbromidlösung mit *DMSO*-Überschuß erhalten wurde³.

Tetraäthylammoniumbromid (Th. Schuchardt, reinst) wurde aus einem Aceton—Äthergemisch umkristallisiert und 20 Stdn. bei 80° im Ölpumpenvak. getrocknet. Tetraäthylammoniumrhodanid wurde aus Tetraäthylammoniumperchlorat und KCNS in Äthanol hergestellt und wie *Et}_4\text{NBr} weiterbehandelt¹¹.*

Die spektrophotometrischen Messungen wurden mit einem Spektralphotometer ZEISS PMQ II bei $c = 1\text{—}5 \cdot 10^{-3}$ Mol VO^{2+}/l durchgeführt, die potentiometrischen Messungen im Bromosystem mit Hilfe von Silber/Silberbromidelektroden¹² und im Rhodanosystem mit Silber/Silberrhodanidelektroden¹³. Als Meßgerät diente ein Röhrenvoltmeter Heathkit VTVM-IM 13. Die konduktometrischen Messungen erfolgten in bekannter Anordnung¹⁴ mittels eines direkt anzeigenden Leitfähigkeitsmeßgerätes Philips PR 9501.

3. Ergebnisse

In Acetonitril (Abb. 1) zeigt das Spektrum des Vanadylfluoroborates ein Maximum bei 785 nm und eine verdeckte Schulter bei etwa 675 nm. Bei Zugabe von Bromidionen im Molverhältnis $x = 1$ ($x = \text{Br}^- : \text{VO}^{2+}$) verschiebt sich das Maximum nach 730 nm, wobei bei 785 nm eine Schulter erhalten bleibt. Bis $x = 2$ verschiebt sich dieses Maximum unter Extinktionszunahme nach 725 nm, wobei bei 410 nm eine Schulter deutlich wird. Weiterer Bromidionenzusatz gibt Extinktionssteigerung und eine ganz geringfügige Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen unter deutlicher Ausbildung der Schulter bei 410 nm zu einem Maximum. Das Endspektrum wird bei $x = 100$ mit Maximum bei 720 nm erreicht. Das Maximum bei 410 nm ist unter einer intensiven *CT*-Bande verdeckt. Im langwelligen Teil deutet eine Unstetigkeit im Kurvenverlauf auf eine Absorption im Bereich 830 bis 860 nm hin.

¹⁰ H. Ulrich und G. Spiegel, Z. physik. Chem. **177**, 103 (1936).

¹¹ V. Gutmann und G. Paulsen, unveröffentlicht.

¹² V. Gutmann und K. Fenkart, Mh. Chem. **98**, 1, 286 (1967).

¹³ V. Gutmann und O. Bohunovsky, Mh. Chem. **99**, 751 (1968).

¹⁴ V. Gutmann und O. Leitmann, Mh. Chem. **97**, 926 (1966).

In 1,2-Propandiol-carbonat (Abb. 2) hat das Vanadylfluoroborat-spektrum ein breites Maximum bei etwa 680 nm. Bromidionenzugabe ($x = 1$) bringt die Ausbildung eines Maximums bei 685 nm. Bis $x = 2$ verschiebt sich das Maximum nach 695 nm, während im kurzwelligen Teil eine Schulter bei etwa 400 nm erkennbar wird. Bei $x = 3$ liegt das Maxi-

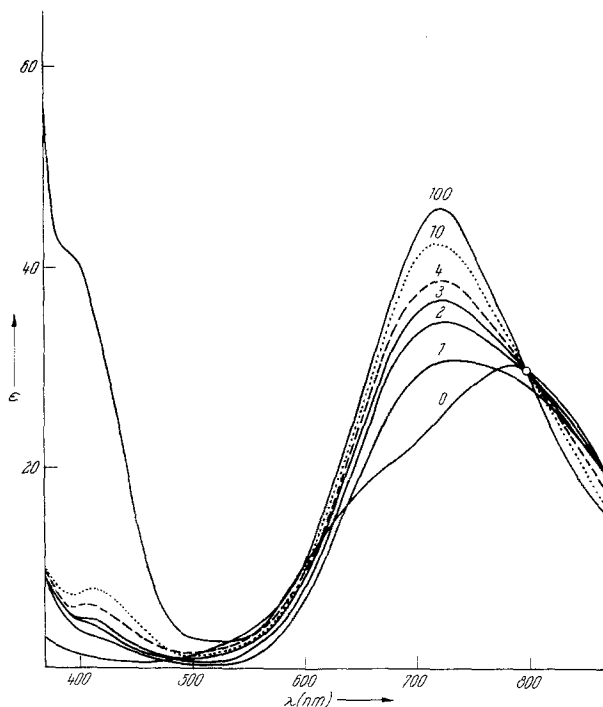


Abb. 1. Vanadyl(IV)bromosystem in AN
(die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis $\text{Br}^- : \text{VO}^{2+}$)

mum bei 705 nm mit Schulter bei 675 nm, und die Schulter bei 400 nm wird deutlicher. Bei $x = 4$ ist das Maximum bei 710 nm, bei $x = 20$ bei 725 nm, wobei mit dem Verschwinden der Schulter bei 675 nm zwischen $x = 4$ und $x = 20$ eine neue Schulter bei 760 nm entsteht. Im kurzwelligen Teil bleibt die Schulter bei 410 nm, die im Verlauf der Bromidionenzugabe deutlicher geworden war, erhalten.

In Trimethylphosphat (Abb. 3) weist das Spektrum des Vanadylfluoroborats Maxima bei 720 nm und 380 nm sowie Schultern bei 820, 785 und 750 nm auf. Die Bromidionenkoordination stellt eine Zeitreaktion dar, die erst nach 48 Stunden abgeschlossen ist. Bei $x = 1$ sinkt das Maximum bei 720 nm zu einer Schulter ab, während ein neues Maximum

bei 810 nm entsteht und das kleine Maximum bei 380 nm etwas intensiver wird. Bei $x = 2$ ist dasselbe Maximum wie bei $x = 1$ vorhanden, nur die Schulter scheint nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Bei steigendem x erfolgt weitere Extinktionsabnahme, wobei die Schulter weiter nach

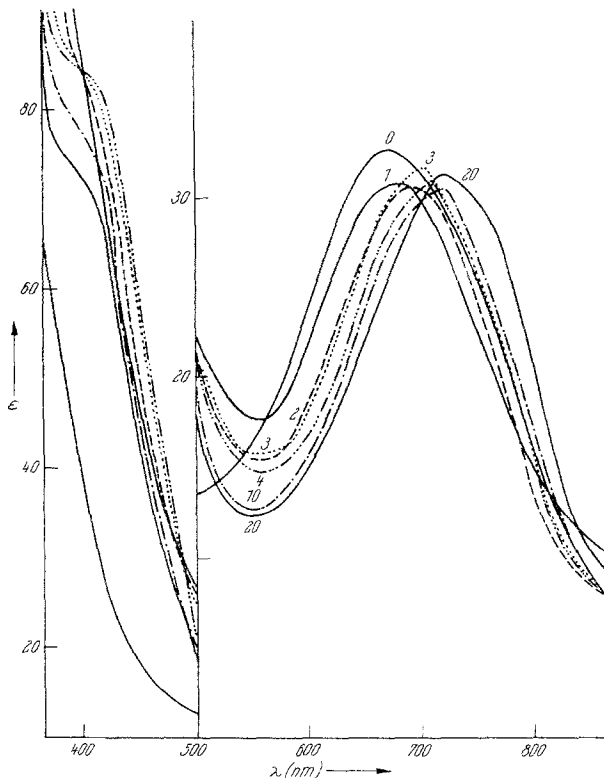


Abb. 2. Vanadyl(IV)bromosystem in PDC
(die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis $\text{Br}^- : \text{VO}^{2+}$)

kürzeren Wellenlängen verschoben wird, während das Maximum bei 380 nm intensiver wird. Bei $x = 4$ liegt das Maximum bei 800 nm, eine Schulter etwa bei 680 nm, das Maximum bei 370 nm ist am intensivsten. Bei $x = 20$ ist das Maximum nach 760 nm verschoben, die Schulter liegt bei 620 nm, im kurzwelligen Teil ist das Maximum von 370 nm verschwunden und eine neue Schulter bei 390 nm entstanden. Außerdem sind Schultern bei 790 und 730 nm vorhanden.

In Dimethylsulfoxid hat Vanadylperchlorat (und auch -fluoroborat) ein Spektrum mit einem Maximum bei 825 nm und einer Schulter bei etwa 700 nm. Dasselbe Spektrum besitzt auch $\text{VOBr}_2 \cdot 5 \text{DMSO}$ in DMSO.

Die Zugabe von Bromidionen, auch in hohen Überschüssen, führt nur zu einer ganz schwachen Extinktionssteigerung. Bei längerem Stehen fallen hellblaue Kristalle der Zusammensetzung $\text{VOBr}_2 \cdot 5 \text{DMSO}$ aus.

In Acetonitril (Abb. 4) führt die Zugabe von Rhodanidionen im Molverhältnis $x = 1$ ($x = \text{NCS}^- : \text{VO}^{2+}$) zu einem Maximum bei 775 nm

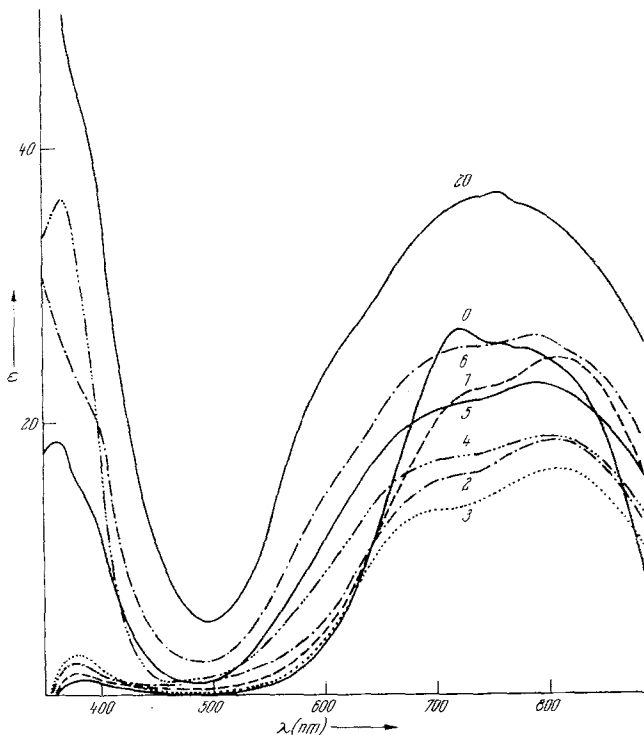


Abb. 3. Vanadyl(IV)bromosystem in *TMP*
(die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis $\text{Br}^- : \text{VO}^{2+}$)

und einer Schulter bei 650 nm. Mit steigendem x wandert das Maximum von 770 nm nach 760 nm unter gleichzeitiger Extinktionserhöhung. Bei $x = 4$ liegt das Maximum bei 755 nm, die Schultern bei 600 und 425 nm. Dasselbe Spektrum erhält man beim Auflösen der Verbindung $[(\text{Et}_4\text{N})_3][\text{VO}(\text{NCS})_5]$ in *AN* bei Rhodanidionenüberschuß.

In 1,2-Propandiol-carbonat (Abb. 5) liegt bei $x = 1$ das Maximum bei 730 nm, das zwischen 650 und 550 nm eine Schulter besitzt. Bei $x = 2$ rückt das Maximum nach 760 nm, während eine Schulter bei 600 nm erkennbar wird. Bei $x = 3$ liegt das Maximum bei 750 nm mit Schultern bei 725 und 580 nm. Bei $x = 10$ ist das Endspektrum voll ausgebildet, welches ein Maximum bei 760 nm und eine Schulter bei

585 nm besitzt. Dasselbe Spektrum erhält man beim Auflösen der Verbindung $[(Et_4N)_3][VO(NCS)_5]$ in einer rhodanidionenhaltigen 1,2-Propandiol-carbonatlösung.

In Trimethylphosphat (Abb. 6) sieht man bei $x = 1$ ein Maximum bei 790 nm und eine Schulter bei 700 nm, das Maximum bei 380 nm

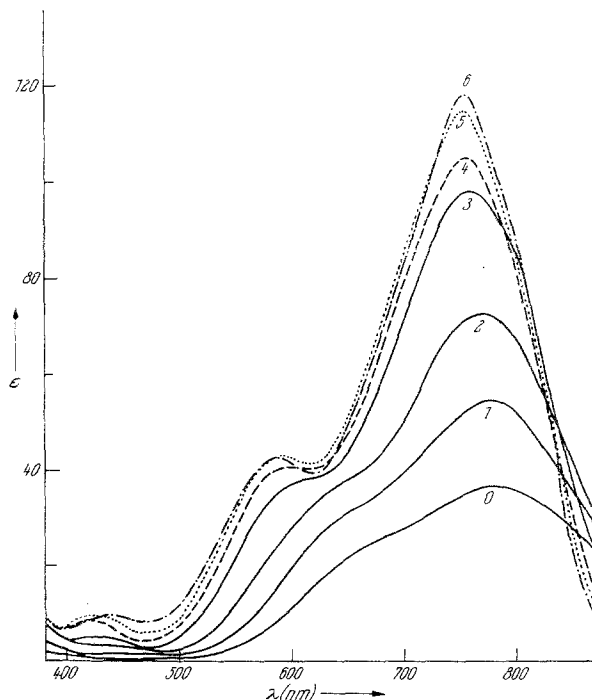


Abb. 4. Vanadyl(IV)rhodanosystem in AN
(die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis $NCS^- : VO^{2+}$)

wird kaum verändert. Bei $x = 2$ ist das Spektrum durch ein Maximum bei 785 nm und Schultern bei 680 und 400 nm gekennzeichnet. Bei $x = 3$ ist das Maximum bei 780 nm und eine Schulter bei 650 nm, die Schulter bei 400 nm ist verschwunden. Bei $x = 10$ wird die Endform erreicht, die ein Maximum bei 755 nm und Schultern bei 790, 590 und 390 nm besitzt. Dasselbe Spektrum erhält man bei Zugabe von Rhodanidionen zu einer Lösung von $[(Et_4N)_3][VO(NCS)_5]$ in *TMP*.

In Dimethylsulfoxid (Abb. 7) führt Zugabe von Rhodanidionen in von $x = 0$ bis $x = 400$ steigenden Molverhältnissen zu einer fast linearen Verschiebung des Maximums von 825 nach 760 nm, wobei die Schulter von 700 nach 610 nm ausrückt. Im kurzwelligen Teil befindet sich bei $x = 400$ eine kleine Schulter bei 440 nm. Bei Gewährleistung desselben

Rhodianionenüberschusses erhält man in *DMSO* für die Verbindung $[\text{Et}_4\text{N}]_3 [\text{VO}(\text{NCS})_5]$ das gleiche Spektrum.

In den Bromosystemen des VO^{2+} -Ions (Abb. 8) treten in den potentiometrischen Titrationskurven Wendepunkte in *AN* bei $x = 2$, in *PDC* bei $x = 1$ und 2 auf, während in *TMP* und *DMSO* keine Wendepunkte

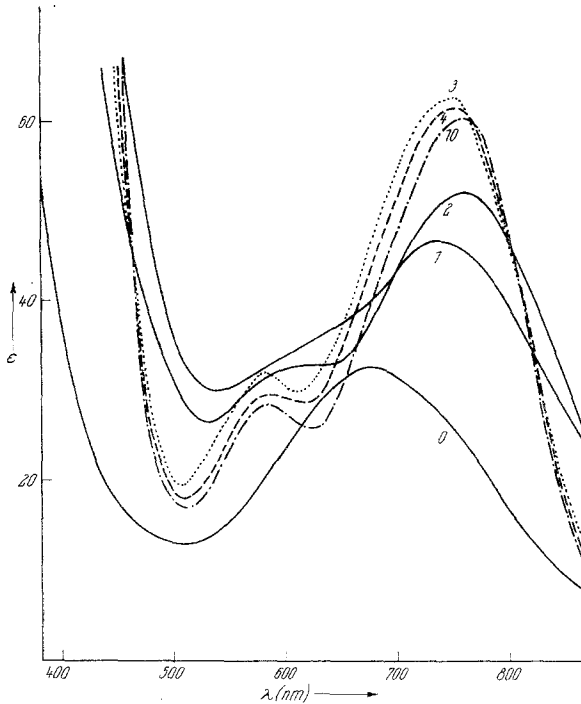


Abb. 5. Vanadyl(IV)rhodanosystem in *PDC*
(die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis $\text{NCS}^- : \text{VO}^{2+}$)

zu sehen sind. In den Rhodanosystemen des VO^{2+} -Ions (Abb. 9) treten in den potentiometrischen Titrationskurven Wendepunkte in *AN* bei $x = 1, 2, 3$ und 4, in *PDC* bei $x = 1, 2, 3$ und 4, in *TMP* bei $x = 2$ und in *DMSO* bei $x = 1$ auf.

In den Bromosystemen des VO^{2+} -Ions (Abb. 10) sind in den konduktometrischen Titrationskurven Knickpunkte in *AN* bei $x = 1$, in *PDC* bei $x = 1$ und in *TMP* bei $x = 2$ zu erkennen, während in *DMSO* keine Knickpunkte auftreten. In den Rhodanosystemen des VO^{2+} -Ions (Abb. 11) treten in den konduktometrischen Titrationskurven Knickpunkte in *AN* bei $x = 1$ und 2, in *PDC* bei $x = 2$, in *TMP* bei $x = 2$ und 4 und in *DMSO* bei $x = 1$ auf.

4. Diskussion

Die Ausbildung von Koordinationsstufen in Lösung wird vom Verlauf der Ligandenauschreaktion der am Zentralkation koordinierten Solvensmolekeln gegen die konkurrierenden Anionenliganden bedingt¹⁵. Die Gleichgewichte werden wesentlich von den relativen Donoreigen-

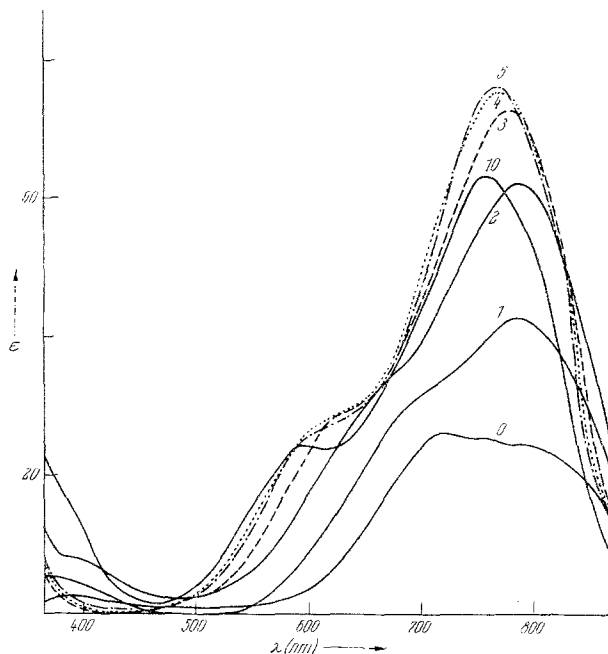


Abb. 6. Vanadyl(IV)rhodanosystem in *TMP*
(die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis $\text{NCS}^- : \text{VO}^{2+}$)

schaften der Lösungsmittel und der Liganden sowie durch sterische Faktoren beeinflusst. Die Reihung des Bromid- und Rhodanidions in der spektrochemischen Serie¹⁶ spiegelt sich in der Form der Spektren wider, in denen allerdings die Änderungen in den Absorptionslagen nicht sehr übersichtlich und charakteristisch sind.

Im Bromosystem in *AN* lassen sich nur wenig eindeutige Aussagen machen. Ein Knickpunkt in den Molverhältniskurven bei $x = 2$ zeigt

¹⁵ V. Gutmann und M. Baaz, *Z. anorg. allgem. Chem.* **289**, 121 (1959); *Angew. Chem.* **71**, 571 (1959).

¹⁶ F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame und M. Goodgame, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4690 (1961); C. K. Jørgensen, „Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes“, Pergamon Press, London 1962.

[VOBr₂] an, welches auf Grund des isosbestischen Punktes bei 800 nm mit einem anionischen Komplex geringer Stabilität im Gleichgewicht steht. Die höchste Extinktion ist nicht einmal bei $x = 100$ erreicht, doch dürfte mit dem Maximum bei 725 nm wie in anderen Lösungsmitteln [VOBr₄]²⁻ vorliegen. In *PDC* kann man die Stufe [VOBr]⁺ konduktometrisch und potentiometrisch feststellen, [VOBr₂] zeigt sich in der

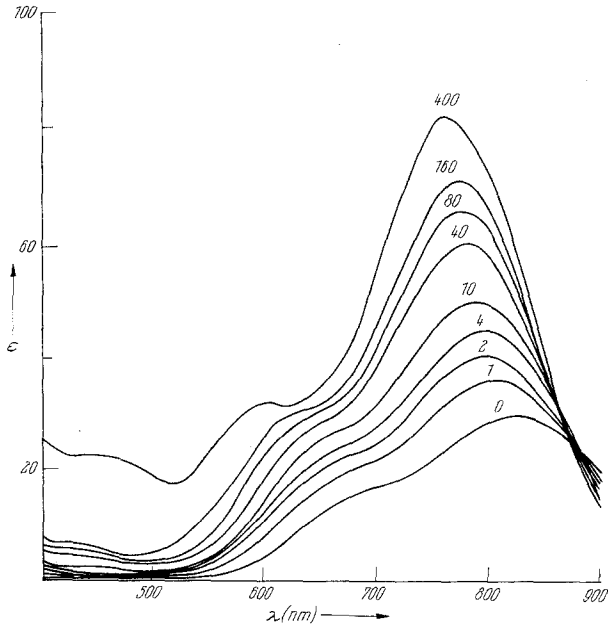


Abb. 7. Vanadyl(IV)rhodanosystem in *DMSO*
(die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis $\text{NCS}^- : \text{VO}^{2+}$)

Molverhältniskurve und der Potentiometrie. Hingegen ist [VOBr₃]⁻ nur aus den Molverhältniskurven wahrscheinlich, in der Potentiometrie könnte dieses durch den langgezogenen Wendepunkt in diesem Bereich angedeutet werden. Das Endspektrum, das mit dem Spektrum von [VOCl₄]²⁻ hinsichtlich der Kurvenform große Ähnlichkeit besitzt, wird der Stufe [VOBr₄]²⁻ zugeordnet. In *TMP* könnte man aus den Molverhältniskurven und der Konduktometrie auf die Bildung von [VOBr₂] schließen; die breite Bande mit Maximum bei 760 nm besitzt große Ähnlichkeit mit den Endspektren im Chloro- und Azidosystem¹, doch sind die Absorptionslagen unter einer Einhüllenden verborgen und die molaren Extinktionen bedeutend geringer als in den genannten Systemen in anderen Lösungsmitteln. Hingegen besteht ausgezeichnete Übereinstimmung für das Rhodanosystem in anderen Lösungsmitteln. Vor

Kurzem wurde festgestellt¹⁷, daß Auflösen von Halogeniden von Übergangsmetallen in *TMP* zu teilweiser Zersetzung des Lösungsmittels führt, wobei Sauerstoff-koordinierte Komplexe entstehen. In *DMSO* ist überhaupt keine Bromidionenkoordination nachweisbar, das Spektrum bleibt praktisch unverändert. $\text{VOBr}_2 \cdot 5 \text{DMSO}$ zeigt in *DMSO* dasselbe

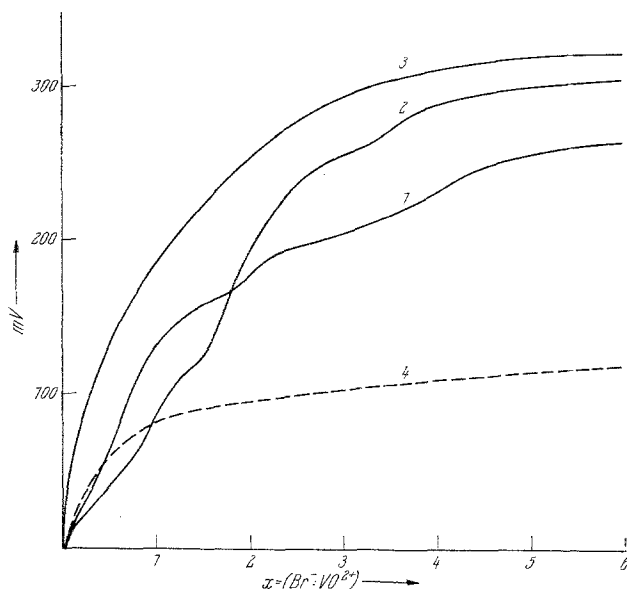


Abb. 8. Potentiometrische Titrationsen im Vanadyl(IV)bromosystem

1 (<i>AN</i>)	2 (<i>PDC</i>)	3 (<i>TMP</i>)	4 (<i>DMSO</i>)
$c = 5,34 \cdot 10^{-3}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$	$3,54 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$ Mol VO^{2+}/l

Spektrum wie $\text{VO}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5 \text{DMSO}$, so daß das VO^{2+} -Ion vollständig lösungsmittelkoordiniert und demnach VOBr_2 vollkommen ionisiert vorliegt.

Beim Auflösen von $\text{VOBr}_2 \cdot 5 \text{DMSO}$ in *AN* erhält man ein Spektrum, das große Ähnlichkeit mit der Stufe $[\text{VOBr}_2]$ in *AN* besitzt. Dies deutet an, daß in *AN* ein weitgehender Austausch der *DMSO*-Molekeln in der Koordinationssphäre des VO^{2+} -Ions durch Bromidionen zur Folge hat. Auch bei Leitfähigkeitsmessungen in Nitrobenzol gab $\text{VOBr}_2 \cdot 5 \text{DMSO}$ ein Resultat, welches auf die Koordination zumindest eines Bromidions hindeutet⁷.

Im Rhodanosystem dürften in *AN* $[\text{VO}(\text{NCS})]^+$ und $\text{VO}(\text{NCS})_2$ auf Grund der Potentiometrie und Konduktometrie vorliegen. $[\text{VO}(\text{NCS})_3]^-$

¹⁷ V. Gutmann und K. Fenkart, Unveröffentlicht.

wird durch die Potentiometrie angedeutet und $[\text{VO}(\text{NCS})_4]^{2-}$ durch das Spektrum und die Potentiometrie gezeigt. In *PDC* ergänzen sich die Molverhältniskurven und potentiometrischen Ergebnisse, welche das Vorhandensein der Stufen $[\text{VO}(\text{NCS})]^+$, $[\text{VO}(\text{NCS})_2]$, $[\text{VO}(\text{NCS})_3]^-$, $[\text{VO}(\text{NCS})_4]^{2-}$ anzeigen. In *TMP* ergibt sich $[\text{VO}(\text{NCS})_2]$ nach allen

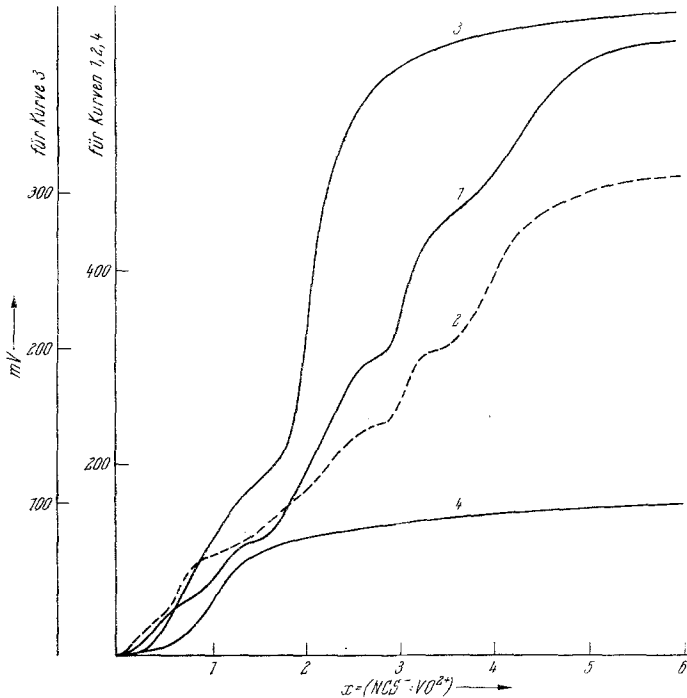


Abb. 9. Potentiometrische Titrations im Vanadyl(IV)rhodanosystem

1 (<i>AN</i>)	2 (<i>PDC</i>)	3 (<i>TMP</i>)	4 (<i>DMSO</i>)
$c = 6,28 \cdot 10^{-3}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$	$3,54 \cdot 10^{-3}$	$5,95 \cdot 10^{-3}$ Mol VO^{2+}/l

drei Methoden, auf $[\text{VO}(\text{NCS})_3]^-$ wird durch einen Knick der Molverhältniskurve hingewiesen und die Ähnlichkeit des Endspektrums mit denen in anderen Lösungsmitteln zusammen mit dem Knick der Leitfähigkeitskurve bei $x = 4$ lassen die Bildung einer Stufe $[\text{VO}(\text{NCS})_4]^{2-}$ erkennen. In *DMSO* geben Konduktometrie und Potentiometrie eine Stufe $[\text{VO}(\text{NCS})]^+$, während das bei $x = 400$ auftretende Spektrum auf Grund seiner Form und der Lage der Absorptionsbanden der Stufe $[\text{VO}(\text{NCS})_4]^{2-}$ zugeschrieben wird. Die Spektren von $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{VO}(\text{NCS})_5]^{7,8}$ mit NCS-Überschuß stimmen mit den nach der Methode der kontinuierlichen Variation der Molverhältnisse erhaltenen Endspektren überein, so daß

angenommen wird, daß entweder diese Verbindung in Lösung zu $[\text{VO}(\text{NCS})_4]^{2-}$ dissoziiert vorliegt oder die Koordination eines NCS^- -Ions in der freien „Oktaederposition“ keine spektralen Veränderungen hervor-

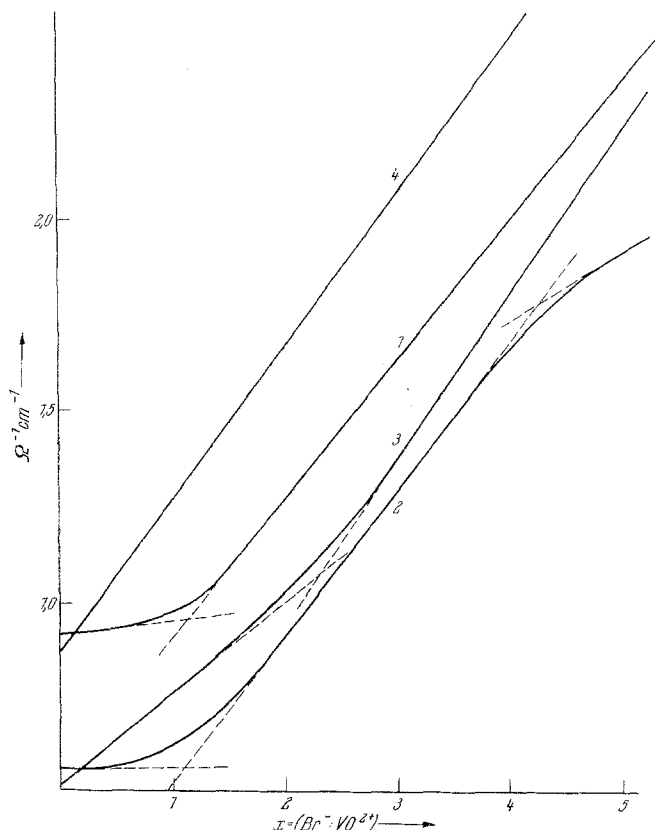


Abb. 10. Konduktometrische Titrationsen im Vanadyl(IV)bromosystem

1 (AN)	2 (PDC)	3 (TMP)	4 (DMSO)
$c = 5,34 \cdot 10^{-3}$	$2,33 \cdot 10^{-3}$	$3,54 \cdot 10^{-3}$	$5,40 \cdot 10^{-3}$ Mol VO^{2+}/l

ruft. Die geringfügigen Unterschiede der Absorptionslagen der Endspektren in den verschiedenen Lösungsmitteln sind wahrscheinlich auf die unterschiedlichen internuklearen Abstände zurückzuführen¹⁸.

Allgemeingültige theoretische Aussagen aus den für die Koordinationsstufen in Bromo- und Rhodanosystem gemessenen Absorptions-

¹⁸ C. K. Jørgensen, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 1587 (1963); Acta Chem. Scand. **17**, 1034 (1963).

banden zu treffen, ist auf Grund der umstrittenen Bandenzuordnung für Vanadyl(IV)komplexe unmöglich¹⁹.

Die erwartete geringe Bildungstendenz der Bromokomplexe zeigt sich in den bedeutend höheren molaren Überschüssen, die zur Aus-

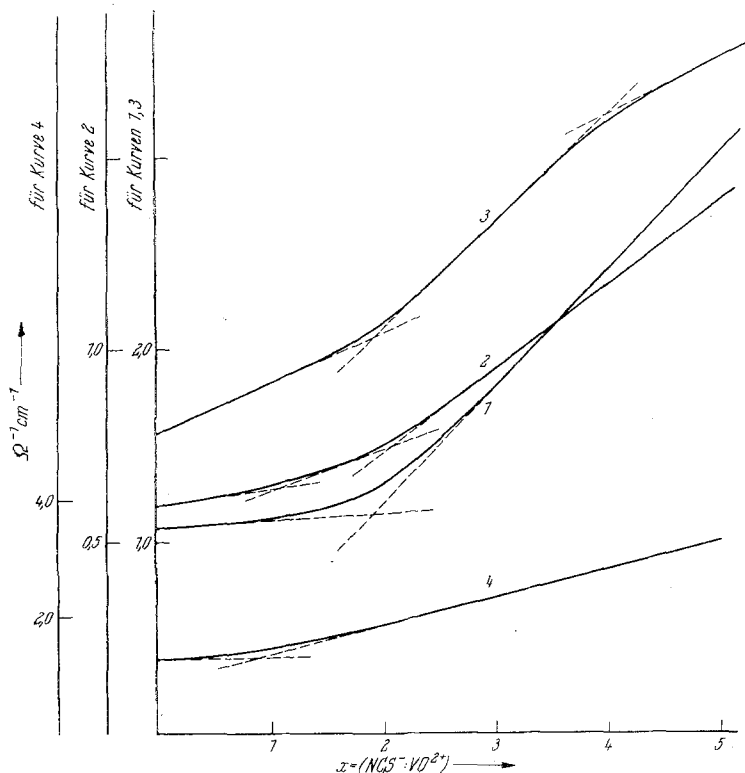


Abb. 11. Konduktometrische Titrationsen im Vanadyl(IV)rhodanosystem

1 (AN)	2 (PDC)	3 (TMP)	4 (DMSO)
$c = 6,28 \cdot 10^{-3}$	$2,33 \cdot 10^{-3}$	$3,54 \cdot 10^{-3}$	$5,95 \cdot 10^{-3}$ Mol VO^{2+}/l

bildung der Endform aufgebracht werden müssen, als im Rhodanosystem; besonders deutlich in *DMSO*, wo keine Bromidionenkoordination nachweisbar ist, während im Rhodanosystem neben der kationischen Stufe — allerdings erst bei hohem NCS^- -Überschuß — die Endform $[\text{VO}(\text{NCS})_4]^{2-}$ entstehen dürfte. Vergleicht man mit dem Chloro- und Azidosystem des Vanadyl(IV)ions¹, so lassen sich höhere Stabilitäten von Chloro- und Azidokomplexen gegenüber Bromokomplexen erkennen, Rhodanokomplexe besitzen gegenüber den Chlorokomplexen höhere

¹⁹ J. Selbin, Chem. Revs. **65**, 153 (1965); Coord. Chem. Revs. **1**, 293 (1966).

Tabelle 1. Bromo- und Rhodanokomplexe des Vanadyl(IV)ions in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Untersuchungsmethode		
	spektrophotometr.	konduktometr.	potentiometr.
<i>AN</i>		[VOBr] ⁺ (?)	
<i>DZ</i> _{SbCl₅} : 14,1	[VOBr ₂] (?) [VOBr ₄] ²⁻		[VOBr ₂]
	[VO(NCS) ₂]	[VO(NCS)] ⁺ [VO(NCS) ₂]	[VO(NCS)] ⁺ [VO(NCS) ₂] [VO(NCS) ₃] ⁻ [VO(NCS) ₄] ²⁻
<i>PDC</i>	[VOBr] ⁺	[VOBr] ⁺	[VOBr] ⁺
<i>DZ</i> _{SbCl₅} : 15,1	[VOBr ₂] [VOBr ₃] ⁻ (?) [VOBr ₄] ²⁻		[VOBr ₂]
	[VO(NCS)] ⁺ [VO(NCS) ₂] [VO(NCS) ₃] ⁻ [VO(NCS) ₄] ²⁻	[VO(NCS) ₂]	[VO(NCS)] ⁺ [VO(NCS) ₂] [VO(NCS) ₃] ⁻ [VO(NCS) ₄] ²⁻
<i>TMP</i>	[VO(NCS) ₂]	[VO(NCS) ₂]	[VO(NCS) ₂]
<i>DZ</i> _{SbCl₅} : 23,0	[VO(NCS) ₃] ⁻ [VO(NCS) ₄] ²⁻	[VO(NCS) ₄] ²⁻	
<i>DMSO</i>	keine Bromidionenkoordination nachweisbar		
<i>DZ</i> _{SbCl₅} : 29,8	[VO(NCS) ₄] ²⁻	[VO(NCS)] ⁺	[VO(NCS)] ⁺

Tabelle 2. Die zur Ausbildung der Endstufen [VOX₄]²⁻ erforderlichen α -Werte

Solvens	N ₃ ⁻	NCS ⁻
<i>AN</i>	5	5
<i>PDC</i>	4	4
<i>TMP</i>	10	10
<i>DMSO</i>	150	400

Tabelle 3. Absorptionslagen im Vanadyl(IV)bromosystem

Koordinationsstufe	Lösungsmittel	Maxima nm	Schultern nm
[VOBr] ⁺	<i>PDC</i>	685	660
[VOBr ₂]	<i>AN</i>	725	410
	<i>PDC</i>	695	400
[VOBr ₃] ⁻ (?)	<i>PDC</i>	705	675, 400
[VOBr ₄] ²⁻	<i>AN</i>	725	395
	<i>PDC</i>	725	760, 410

Tabelle 4. Absorptionslagen im Vanadyl(IV)rhodanosystem

Koordinations- stufe	Lösungsmittel	Maxima nm	Schultern nm
[VO(NCS)] ⁺	<i>AN</i>	775	650
	<i>PDC</i>	730	550, 650, (760)
	<i>DMSO</i>	805	680
[VO(NCS) ₂]	<i>AN</i>	770	630
	<i>PDC</i>	760	600
	<i>TMP</i>	785	680, 400
[VO(NCS) ₃] ⁻	<i>PDC</i>	750	725, 580
	<i>TMP</i>	780	650
	<i>AN</i>	755	590, 435
[VO(NCS) ₄] ²⁻	<i>PDC</i>	760	585
	<i>TMP</i>	755	790, 590, 390
	<i>DMSO</i>	760	610, 440

Stabilitäten, gegenüber dem Azidosystem ist der Unterschied nicht so deutlich. Bezogen auf die Ausbildung der Endformen lautet die Reihung in *AN* und *TMP*: $\text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{N}_3^- \sim \text{NCS}^-$; in *PDC*: $\text{Br}^- < \text{Cl}^- \sim \text{N}_3^- \sim \text{NCS}^-$ und in *DMSO*: $\text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{NCS}^- < \text{N}_3^-$.

Damit ist bestätigt, daß Lösungsmittel kleiner und mittlerer Donorzahl die Ausbildung anionischer Koordinationsstufen begünstigen. Die Differenzierung ist beim Br^- , einem schwachen Donor, stärker als bei Cl^- - und N_3^- -Ionen. In *AN* wird erst bei hohen Bromidionenüberschüssen die Endform erreicht, wie auch in anderen Bromosystemen in *AN*¹² und in *DMSO* tritt ausschließlich Ionisation von VOBr_2 auf.