

## Bromo-, Chloro-, Rhodano- und Azidokomplexe des Vanadyl(IV)ions in Nitromethan

Von

V. Gutmann und H. Laussegger

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 23. November 1967)

Die Bildung von Bromo-, Chloro-, Rhodano- und Azidokomplexen von  $\text{VO}^{2+}$  wurde in Nitromethan auf spektrophotometrischem, potentiometrischem und konduktometrischem Wege untersucht. Die Regel, daß ein Lösungsmittel geringer Donorzahl auch die Bildung schwacher Komplexe gestattet, wird bestätigt.

The formation of bromo-, chloro-, thiocyanato- and azido-complexes of  $\text{VO}^{2+}$  has been investigated in nitromethane by spectrophotometric, potentiometric and conductometric methods. The rule is confirmed that solvents of low donor number will allow also the formation of weak complexes.

### 1. Einleitung

Über die Bildung von Bromo-, Chloro-, Rhodano- und Azidokomplexen des Vanadyl(IV)ions in Acetonitril, 1,2-Propandiol-carbonat, Trimethylphosphat und Dimethylsulfoxid wurde vor kurzem bereits berichtet<sup>1, 2</sup>. Diese Lösungsmittel sind Donorlösungsmittel von mittlerer bis hoher Donorzahl (*DZ*). Die Bildungskonstanten der anionischen Komplexe nehmen mit abnehmender *DZ* zu<sup>3-5</sup>. Nitromethan (*NM*) mit einer Donor-

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

<sup>2</sup> V. Gutmann und H. Laussegger, *Mh. Chem.* **99**, 947 (1968).

<sup>3</sup> V. Gutmann und E. Wychera, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **2**, 257 (1966); *Rev. Chim. Min.* **3**, 941 (1966).

<sup>4</sup> V. Gutmann, *Coord. Chem. Revs.* **2**, 2, 239 (1967).

<sup>5</sup> V. Gutmann, „Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions“, Springer-Verlag: Wien, New York 1968.

zahl  $DZ_{\text{SbCl}_5} = 2,7^6$  hat demnach trotz seiner relativ hohen Dielektrizitätskonstante nur schwach ionisierende Eigenschaften<sup>7, 8</sup>. *NM* erweist sich aber als koordinationschemisch nivellierendes Solvens, das die Bildung von Jodo-, Bromo-, Chloro-, Rhodano-, Azido- und Cyanokomplexen des

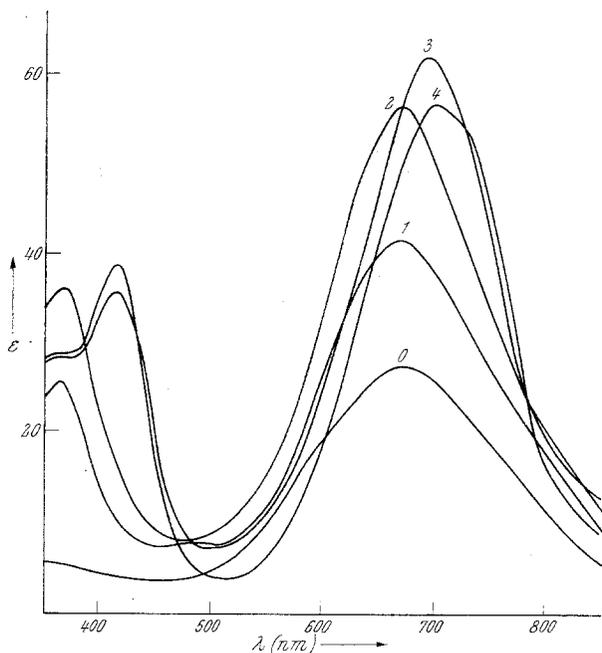


Abb. 1. Vanadyl(IV)bromosystem in *NM* (die Zahlen geben das Molverhältnis  $\text{Br}^- : \text{VO}^{2+}$  an)

$\text{Co(II)}$ ions hervorragend gestattet<sup>8</sup>. Es war daher zu erwarten, daß analoge  $\text{VO}^{2+}$ -Komplexe in *NM* leicht gebildet werden.

## 2. Experimenteller Teil

Nitromethan wurde auf bekanntem Wege gereinigt<sup>8</sup>. Der Wassergehalt (bestimmt nach *Karl Fischer*) lag bei 2 bis  $3 \cdot 10^{-3}$  Mol  $\text{H}_2\text{O/l}$ . Vanadylfluoroborat in *NM* wurde durch Umsetzung von wasserfr.  $\text{VOCl}_2 \cdot 2$  oder  $\text{VOCl}_2 \cdot 2,8 \text{AN}^2$  mit wasserfr.  $\text{AgBF}_4$  in frisch destill. *NM* hergestellt.  $\text{AgCl}$  wurde unter Feuchtigkeitsabschluß abfiltriert. Reinigung bzw. Herstellung von Tetraäthylammoniumbromid, -chlorid, -rhodanid und -azid erfolgte ebenfalls, wie bereits beschrieben<sup>1, 2</sup>.

<sup>6</sup> V. Gutmann und A. Scherhauser, Mh. Chem. **99**, 335 (1968).

<sup>7</sup> S. Buffagni und T. M. J. Dunn, J. Chem. Soc. [London] **1961**, 5105.

<sup>8</sup> V. Gutmann und K. H. Wegleitner, Mh. Chem. **99**, 368 (1968).

Die spektrophotometrischen Messungen erfolgten an Lösungen mit  $c = 1$  bis  $5 \cdot 10^{-3}$  Mol  $\text{VO}^{2+}/\text{l}$  und wurden mit einem Spektralphotometer Zeiss PMQ II durchgeführt. Für die potentiometrischen Messungen wurden  $\text{Ag}/\text{AgBr}^9$ ,  $\text{Ag}/\text{AgCl}^{10}$ ,  $\text{Ag}/\text{AgSCN}^{11}$  und  $\text{Tl}/\text{TlIN}_3^{10}$ -Elektroden und ein Röhrenvoltmeter Heathkit VTVM-IM 13 verwendet. Für die konduktometrischen Messungen stand ein direkt anzeigendes Leitfähigkeitsmeßgerät Philips PR 9501 zur Verfügung<sup>10</sup>.

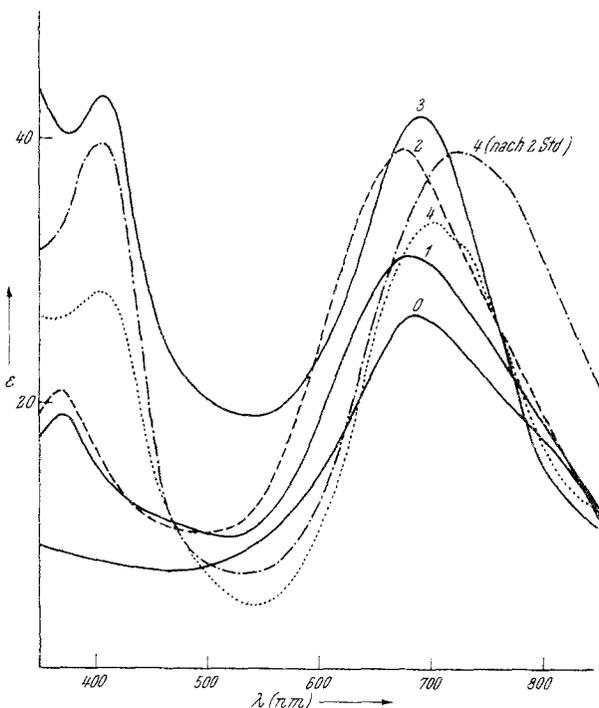


Abb. 2. Vanadyl(IV)chlorosystem in *NM* (die Zahlen geben das Molverhältnis  $\text{Cl}^- : \text{VO}^{2+}$  an)

### 3. Ergebnisse

Das Spektrum von Vanadylfluoroborat in *NM* weist ein Maximum bei etwa 680 nm und eine verdeckte Schulter bei etwa 785 nm auf. Die Zugabe von Bromidionen im Molverhältnis  $x$  ( $\text{Br}^- : \text{VO}^{2+}$ ) = 1 (Abb. 1) gibt ein Maximum bei 670 und 365 nm. Bei  $x = 2$  steigt das Maximum bei 670 nm in der Extinktion an, während im kurzwelligen Teil das Maximum bei 370 nm liegt. Für  $x = 3$  wird ersteres nach 695 nm verschoben,

<sup>9</sup> V. Gutmann und K. Fenkart, Mh. Chem. **98**, 1 und 286 (1967).

<sup>10</sup> V. Gutmann und O. Leitmann, Mh. Chem. **97**, 926 (1966).

<sup>11</sup> V. Gutmann und O. Bohumovsky, Mh. Chem. **99**, 751 (1968).

im kurzwelligen Teil wird das bisherige Maximum zu einer Schulter und es entsteht ein neues Maximum bei 700 nm. Bei  $x = 4$  tritt das endgültige Spektrum hervor. Es besitzt ein Maximum bei 700 nm mit einer Schulter bei 720 nm und ein Maximum bei 415 nm mit einer Schulter bei 370 nm.

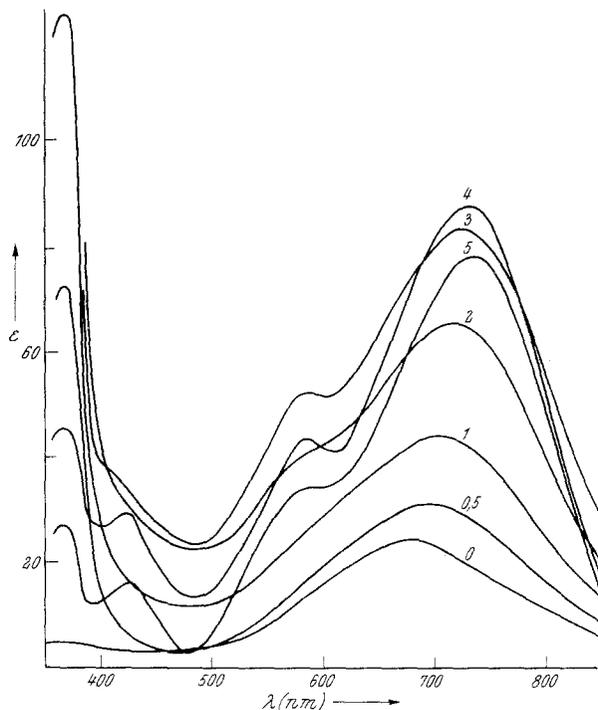


Abb. 3. Vanadyl(IV)rhodanosystem in NM (die Zahlen geben das Molverhältnis  $\text{NCS}^- : \text{VO}^{2+}$  an)

Die Zugabe von Chloridionen im Molverhältnis  $x = 1$  (Abb. 2) bringt Maxima bei 680 und 370 nm. Bei  $x = 2$  wird ersteres nach 675 nm verschoben und letzteres ein wenig intensiver. Für  $x = 3$  liegt ein Maximum bei 690 nm, ein zweites bei 405 nm. Bei  $x = 4$  kommt es unter Verminderung der Extinktion zur Ausbildung eines Maximums bei 700 und 405 nm mit einer Schulter bei 735 nm. Beim längeren Stehen oder bei höheren Chloridionenüberschüssen erhält man ein Endspektrum mit Maxima bei 725 und 405 nm sowie eine Schulter bei 765 nm.

Die Zugabe von Rhodanidionen im Molverhältnis  $x = 1$  (Abb. 3) gibt ein Maximum bei 700 und 370 nm. Bei  $x = 2$  liegt das Maximum bei 715 nm und eine Schulter bei etwa 585 nm; das Maximum bei 370 nm erreicht die höchste Extinktion. Bei  $x = 3$  verschiebt sich das Maximum von 715 nach 725 nm und die Schulter bei 585 nm wird deutlicher. Bei

$x = 4$  ist die Extinktion beim Maximum bei 730 nm ein wenig angestiegen, die der Schulter bei 585 nm jedoch gesunken.

Mit Azidionen fällt ein voluminöser Niederschlag aus, dessen Bildung bei  $x = 2$  beendet ist, und der sich oberhalb  $x = 2$  wieder auflöst. Bei  $x = 3$  erscheint ein Maximum bei 765 nm und Schultern bei 680 nm und

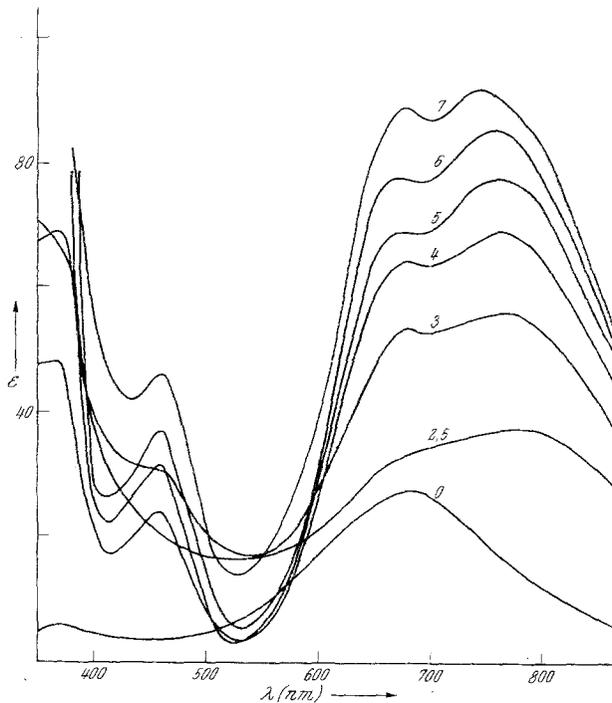


Abb. 4. Vanadyl(IV)azidosystem in *NM* (die Zahlen geben das Molverhältnis  $\text{N}_3^- : \text{VO}^{2+}$  an)

365 nm. Bei  $x = 4$  steigt die Extinktion des Maximums unter gleichzeitiger Verschiebung nach 760 nm, während die Schulter bei 680 nm deutlich hervortritt. Im kurzwelligen Teil kommt ein neues Maximum bei 460 nm zum Vorschein. Die Molverhältnisse  $x = 5$  bis  $x = 7$  führen zur Ausbildung eines Doppelmaximums bei 750 nm und 675 nm im langwelligen Bereich, im kurzwelligen Teil bleibt das Maximum bei 460 nm bestehen (Abb. 4).

Die potentiometrischen Titrationskurven (Abb. 5) zeigen Wendepunkte im Bromosystem bei  $x = 2, 3$  und 4, im Chlorosystem deutlich bei  $x = 1$  und 2 und undeutlich bei  $x = 3$  und 4, im Rhodanosystem bei  $x = 4$  und im Azidosystem bei  $x = 1, 2, 3$  und 4.

Die konduktometrischen Titrationskurven (Abb. 6) zeigen Knickpunkte im Bromsystem bei  $x = 2, 3$  und 4, im Chlorosystem bei  $x = 2, 3$  und 4, im Rhodanosystem sehr unscharf bei  $x = 1, 2$  und im Azidosystem bei  $x = 2$  und 3.

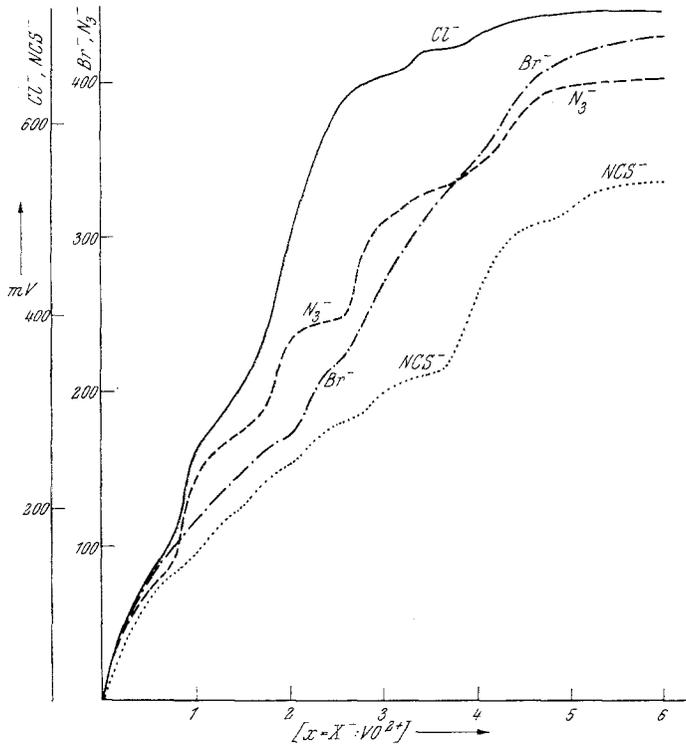


Abb. 5. Potentiometrische Titrationskurven in *NM*

$\text{Br}^-$ :  $c = 1,08 \cdot 10^{-2}$  Mol  $\text{VO}^{2+}/l$

$\text{Cl}^-$ :  $c = 1,08 \cdot 10^{-2}$  Mol  $\text{VO}^{2+}/l$

$\text{NCS}^-$ :  $c = 6,85 \cdot 10^{-3}$  Mol  $\text{VO}^{2+}/l$

$\text{N}_3^-$ :  $c = 1,08 \cdot 10^{-2}$  Mol  $\text{VO}^{2+}/l$

#### 4. Diskussion

Vanadyl(IV)fluoroborat zeigt in *NM* ein Spektrum, das dem in *PDC*<sup>1, 2</sup> sehr ähnlich ist. Beim Auflösen von Vanadylacetylacetonat in *NM* ist aus der Bandenverschiebung des optischen Spektrums eine nur schwache Wechselwirkung mit der freien „Oktaederposition“ festgestellt worden<sup>12</sup>. Demnach dürfte das  $\text{VO}^{2+}$ -Ion nur mit vier *NM*-Molekülen koordiniert

<sup>12</sup> J. Selbin und T. R. Ortolano, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 37 (1964).

vorliegen und in der sechsten Position am Vanadin mit einem weiteren Molekül nur in schwacher Wechselwirkung stehen.

Da beim Ersatz von Solvensmolekülen in der Koordinationssphäre durch die anionischen Konkurrenzliganden keine Änderung der

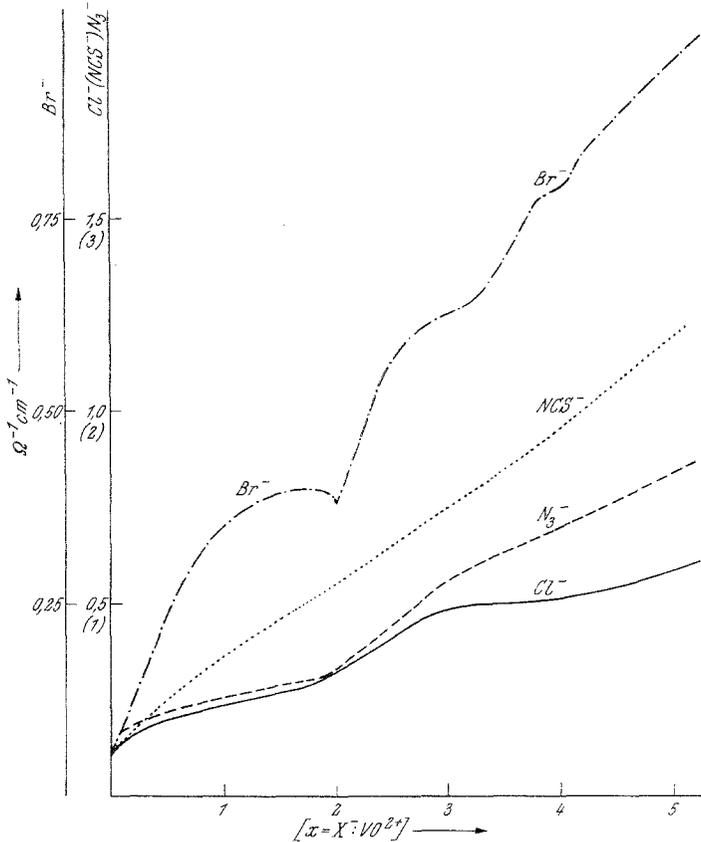


Abb. 6. Konduktometrische Titrations in NM

$\text{Br}^{-}$ :	$c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol VO}^{2+}/\text{l}$
$\text{Cl}^{-}$ :	$c = 6,85 \cdot 10^{-3} \text{ Mol VO}^{2+}/\text{l}$
$\text{NCS}^{-}$ :	$c = 6,85 \cdot 10^{-3} \text{ Mol VO}^{2+}/\text{l}$
$\text{N}_3^{-}$ :	$c = 1,08 \cdot 10^{-2} \text{ Mol VO}^{2+}/\text{l}$

Koordinationszahl auftreten dürfte, ist die Interpretation der Spektren nicht immer ganz eindeutig. Im Bromosystem (Abb. 1) kann aus der Verschiebung der Maxima bei  $x = 2, 3$  und  $4$  bei etwa gleicher Extinktion auf die stufenweise Bildung der Koordinationsformen  $[\text{VOBr}_2]$ ,  $[\text{VOBr}_3]^{-}$  und  $[\text{VOBr}_4]^{2-}$  schon bei stöchiometrischem Bromidionenangebot geschlossen werden. Bei der konduktometrischen Titration bei höherer Konzen-

tration tritt eine dem  $[\text{VOBr}_2]$  zukommende Fällungszacke auf, aber auch bei  $x = 2$  und  $3$  zeigen sich Änderungen des Ganges der Leitfähigkeit (Abb. 6). Schließlich weist auch die Potentiometrie auf die 3 Koordinationsformen hin, deren Stabilitäten nicht allzu verschieden sein dürften.

Ist die quantitative Bildung von Bromokomplexen schon bei stöchiometrischer Bromidionenzugabe in *NM* möglich, so sollte erst recht die Bildung von Chloro-, Azido- und Rhodanokomplexen erfolgen. Die Spektren des Chlorosystems sind analog denen des Bromosystems und lassen demnach  $[\text{VOCl}_2]$ ,  $[\text{VOCl}_3]^-$  und  $[\text{VOCl}_4]^{2-}$  erkennen. Aus der spektrophotometrischen Molverhältniskurve und aus der potentiometrischen Titration ist auch auf  $[\text{VOCl}]^+$  zu schließen.

Tabelle 1. Nachweis der Koordinationsstufen des  $\text{VO}^{2+}$ -Ions in *NM* (Zahlen geben Anzahl der am  $\text{VO}^{2+}$  koordinierten Anionen an)

	Spektrophotometrisch				Konduktometrisch				Potentiometrisch			
$\text{X}^- = \text{Br}^-$	—	2	3	4	—	2	3	4	—	2	3	4
$\text{X}^- = \text{Cl}^-$	1	2	3	4	—	2	3	4	1	2	—	—
$\text{X}^- = \text{NCS}^-$	1	2	3	(?)	1	2	—	—	—	—	—	4
$\text{X}^- = \text{N}_3^-$	—	—	—	4	—	2	3	—	1	2	3	4

Tabelle 2. Koordinationsstufen von Bromo-, Chloro-, Rhodano- und Azidosystemen des Vanadyl(IV)ions in verschiedenen Lösungsmitteln (unter Verwendung der Ergebnisse der Lit.<sup>1,2</sup>)

Koordinationsform	Solvens: <i>NM</i> <i>DZ</i> <sub>SbCl<sub>5</sub></sub> : 2,7	<i>AN</i> 14,1	<i>PDC</i> 15,1	<i>TMP</i> 23,0	<i>DMSO</i> 29,8
$[\text{VOBr}]^+$	—	+	+	—	—
$[\text{VOBr}_2]$	+	+	+	+	—
$[\text{VOBr}_3]^-$	+		?		—
$[\text{VOBr}_4]^{2-}$	+	+	+	+	—
$[\text{VOCl}]^+$	+	+	+	—	+
$[\text{VOCl}_2]$	+	+	+	+	—
$[\text{VOCl}_3]^-$	+	—	+	+	—
$[\text{VOCl}_4]^{2-}$	+	+	+	+	—
$[\text{VO}(\text{NCS})]^+$	+	+	+	—	+
$[\text{VO}(\text{NCS})_2]$	+	+	+	+	—
$[\text{VO}(\text{NCS})_3]^-$	+(?)	+	+	+	—
$[\text{VO}(\text{NCS})_4]^{2-}$	+	+	+	+	+
$[\text{VO}(\text{N}_3)]^+$	+	+	+	—	+
$[\text{VO}(\text{N}_3)_2]$	+	+	+	+	+
$[\text{VO}(\text{N}_3)_3]^-$	+				
$[\text{VO}(\text{N}_3)_4]^{2-}$	+	+	+	+	+

Im Rhodanosystem lassen sich aus der Molverhältniskurve und der konduktometrischen Titrationskurve die Stufen  $[\text{VONCS}]^+$  und  $[\text{VO}(\text{NCS})_2]$  erkennen.  $[\text{VO}(\text{NCS})_3]^-$  ist nur unklar der Molverhältniskurve zu entnehmen, während die Stufe  $[\text{VO}(\text{NCS})_4]^{2-}$  aus der Molverhältnis- und deutlich aus der potentiometrischen Titrationskurve (Abb. 5) hervorgeht.

Im Azidosystem weist nur die Potentiometrie auf  $[\text{VON}_3]^+$  hin, nach dessen Bildung es zum Ausfallen des Diazides kommt, welches ebenso wie die beiden folgenden Stufen  $[\text{VO}(\text{N}_3)_3]^-$  und  $[\text{VO}(\text{N}_3)_4]^{2-}$  aus der potentiometrischen Kurve deutlich erkennbar ist. Die Konduktometrie bestätigt  $[\text{VO}(\text{N}_3)_2]$  und  $[\text{VO}(\text{N}_3)_3]^-$ , während das Spektrum bei  $x = 4$  die quantitative Bildung von  $[\text{VO}(\text{N}_3)_4]^{2-}$  anzeigt. Das Spektrum von  $[\text{VO}(\text{N}_3)_4]^{2-}$  steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Spektrum der entsprechenden Tetraphenylarsoniumverbindung in Methylenchlorid<sup>13</sup>, und in guter Übereinstimmung mit den Spektren der Endformen in *AN*, *PDC*, *TMP* und *DMSO*<sup>1</sup>, so daß die in diesen Lösungsmitteln angegebene Stufe  $[\text{VO}(\text{N}_3)_{2+n}]^{n-1}$  mit großer Wahrscheinlichkeit  $[\text{VO}(\text{N}_3)_4]^{2-}$  darstellt.

Die hohe Bildungstendenz von Komplexen in *NM* läßt sich auf seine kleine Donorzahl zurückführen, die den Ligandentausch Solvensmolekel—Anionenliganden erleichtert. Sie wird besonders deutlich bei den potentiometrischen und konduktometrischen Titrationskurven, die bei stöchiometrisch erforderlichen Molverhältnissen auftreten und schön differenziert sind.

<sup>13</sup> W. Beck, Private Mitteilung.