

Untersuchungen zur Chlorokomplexbildung des Gallium(III)-kations in wäßriger Lösung

Erica Brendler, Berthold Thomas* und Siegfried Schönherr

Fachbereich Chemie, Bergakademie Freiberg, D-O-9200 Freiberg, Bundesrepublik Deutschland

Investigation of the Chlorocomplex Formation of the Gallium(III)-Cation in Aqueous Solution

Summary. Using aqueous GaCl_3 and chloride containing $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$ solutions measurements have been carried out to investigate the formation of complexes with mixed ligands beside the $[\text{GaCl}_4]^-$ ion. In contrast to the Raman spectra, which contain only the signals of the $[\text{GaCl}_4]^-$ and the $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ion, the ^{71}Ga -NMR spectra give clear evidence for the existence of complexes with mixed ligands. Investigations at low temperatures showed their coordination to be octahedral resulting in species $[\text{GaCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(3-n)+}$.

Keywords. Gallium-chloro complexes; ^{71}Ga -NMR; Raman spectroscopy.

Einleitung

Die bis zum heutigen Zeitpunkt vorliegenden Arbeiten zur Chlorokomplexbildung des Gallium(III)-kations in wäßriger Lösung, welche beispielsweise bei der Gewinnung des Galliums aus chloridhaltigen Lösungen von Bedeutung ist [1], weisen grundlegende Differenzen hinsichtlich der Existenz und der Koordination von möglichen Gemischtligandenkomplexen auf. Ramanspektroskopische Untersuchungen führten zu der Schlußfolgerung, daß der einzige gebildete Chlorokomplex das Tetrachlorogallation ist und keine Gemischtligandenkomplexe entstehen [2, 3]. Im Gegensatz dazu stehen die Resultate der ^{71}Ga - und ^1H -NMR-Spektroskopie, die für die Existenz derartiger Komplexe sprechen. Hier ist allerdings die Koordination in den Spezies umstritten, es sollen entweder oktaedrische [4, 5], tetraedrische [6–8] oder auch tetraedrische und oktaedrische Komplexe nebeneinander [9–11] entstehen. Durch die im folgenden vorgestellten Untersuchungen sollte deshalb ein Beitrag zur Klärung dieser Verhältnisse erbracht werden.

Ergebnisse und Diskussion

Zunächst wurden ramanspektroskopische Untersuchungen an 1.5 M und 1 M $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösungen mit variiertem Chloridgehalt von $\text{Cl}^-/\text{Ga}^{3+} = 0 \dots 4$ bzw. 7 sowie GaCl_3 -Lösungen unterschiedlicher Konzentration durchgeführt. Neben den Schwingungsbanden des Hexaquoogallium(III)-ions bei 520 cm^{-1} ($\bar{\nu}_{1(\text{A}_{1g})}$) und

310 cm^{-1} ($\bar{\nu}_{2(\text{F}2g)}$) sowie den Perchloratbanden ($\bar{\nu}_{2(\text{E})} = 464\text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_{4(\text{F}2)} = 631\text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_{1(\text{A}1)} = 937\text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_{3(\text{F}2)} = 1110\text{ cm}^{-1}$) sind 4 weitere Peaks bei 116 cm^{-1} , 148 cm^{-1} , 348 cm^{-1} und 381 cm^{-1} zu beobachten. Deren Lage stimmt sehr gut mit den bisher veröffentlichten Werten für das Tetrachlorogallation überein [2, 3, 5], weshalb sie dieser Spezies zugeordnet wurden. Die Intensität der Tetrachlorogallatbanden steigt mit zunehmender $\text{Cl}^-/\text{Ga}^{3+}$ -Verhältnis und steigender Ga^{3+} -Konzentration in den Lösungen an, wobei die Hexaquokomplexschwingungen gleichzeitig intensitätsschwächer werden und bei sehr hohem $\text{Cl}^-/\text{Ga}^{3+}$ -Verhältnis (4 in 1.5 M und 6 in 1.0 M Lsg.) nicht mehr zu beobachten sind. Da weder eine Lageverschiebung noch eine Änderung der Halbwertsbreite der Signale zu beobachten ist, konnte anhand der Ramanspektren zunächst nur auf die Existenz des Tetrachlorogallations und des Hexaquogallium(III)-komplexes geschlossen werden.

Abbildung 1 zeigt die ^{71}Ga -NMR-Spektren der bereits diskutierten 1.5 M $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösungen. Neben der Resonanz des oktaedrisch koordinierten Hexaquogallium(III)-komplexes bei 0 ppm tritt eine weitere Resonanz auf, die den gebildeten Chlorokomplexen zuzuordnen ist und mit steigendem $\text{Cl}^-/\text{Ga}^{3+}$ -Verhältnis ins tiefere Feld verschoben wird, wobei sie bei gleichzeitiger Senkung der Linienbreite an Intensität gewinnt. Diese Änderungen sind in Abb. 2 a und b für 1.5 M und 1 M $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösungen nochmals dargestellt. Wie Messungen mit äußerem Standard (0.9 M $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ in D_2O) zeigten, steigt die Intensität des Chlorokomplexsignals in dem Maße, wie die Resonanz des Hexaquogalliumkomplexes an Intensität verliert. Da aus den Ramanspektren bekannt ist, daß der GaCl_4^- -Komplex bereits in Lösungen mit niedrigen $\text{Cl}^-/\text{Ga}^{3+}$ -Werten auftritt, seine ^{71}Ga -NMR-Resonanz ($249 \pm 1\text{ ppm}$ [4]) aber erst in den Lösungen mit $\text{Cl}^-/\text{Ga}^{3+} = 4$ zu beobachten ist, müssen neben dem $[\text{GaCl}_4]^-$ -ion noch Gemischtligandenkomplexe $[\text{GaCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{m-n}]^{(3-n)+}$ vorliegen, die jedoch in einem schnellen Austauschgleichgewicht mit dem $[\text{GaCl}_4]^-$ -ion stehen und somit nicht einzeln zu beobachten sind. Aussagen zur Koordination der Teilchen sind anhand dieser Resultate noch nicht möglich.

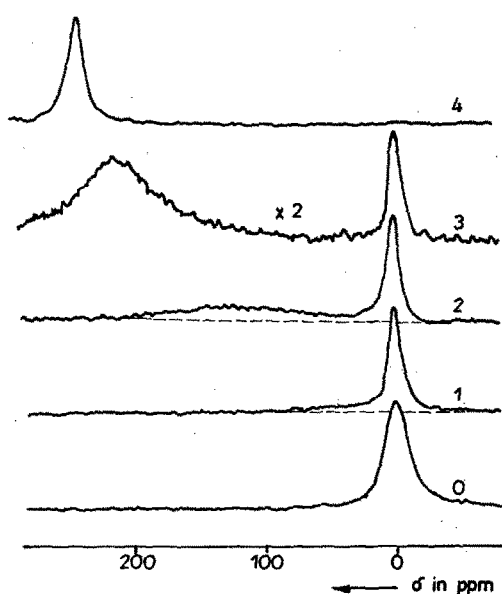


Abb. 1. ^{71}Ga -NMR-Spektren von 1.5 M $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösungen mit HCl -Zusatz, $0 \dots 4 \cong \text{Cl}^-/\text{Ga}^{3+}$

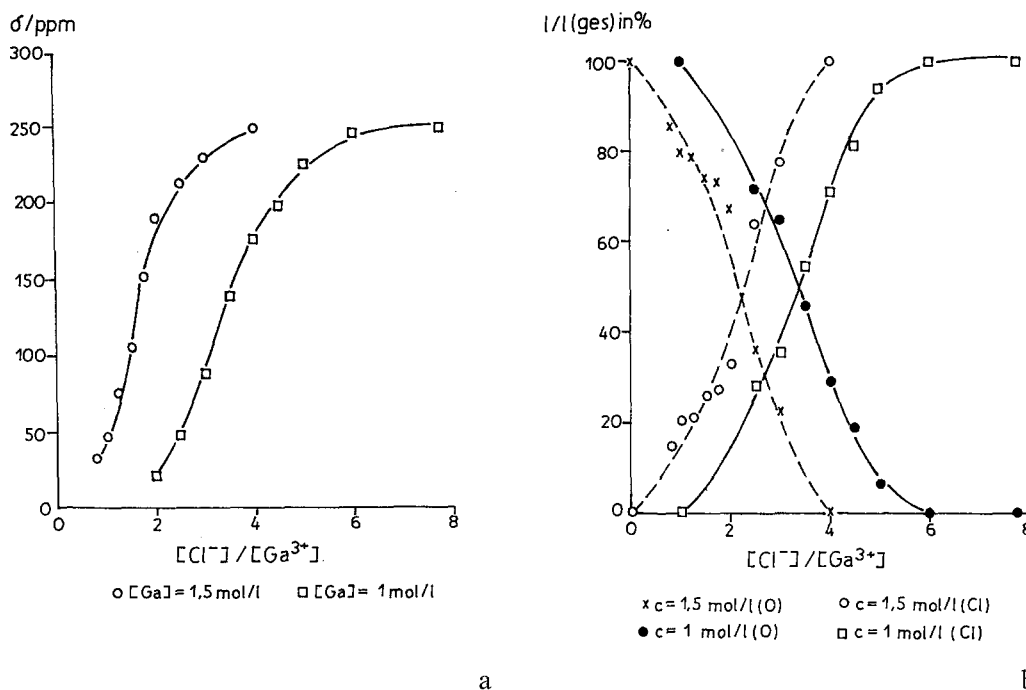


Abb. 2. Abhängigkeit **a** der chemischen Verschiebung des Chlorokomplexsignals und **b** der Intensitäten des Chlorokomplexsignals (Cl) und des Hexaquo-komplexsignals (O) vom Verhältnis $\text{Cl}^-/\text{Ga}^{3+}$ für 1.5 und 1 M $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösungen

Erste Hinweise darauf, daß es sich um oktaedrische Komplexe handeln sollte, ergaben Messungen bei unterschiedlichen magnetischen Induktionen. Durch die Erhöhung der magnetischen Induktion von 1.88 T auf 4.7 T (entsprechend einer Erhöhung der Ga-Resonanzfrequenz von 24.4 MHz auf 61.034 MHz) wird eine Vergrößerung der Aufspaltung der Signale für die in der Lösung vorliegenden Spezies erreicht. Infolgedessen stieg in den 61.034 MHz-Spektren die Intensität des Signals der oktaedrischen Spezies bei 0 ppm zuungunsten des Chlorokomplexsignals, welches gleichzeitig schmaler und gegenüber den Messungen bei 24.4 MHz ins tiefere Feld verschoben wurde. Insbesondere bei größeren magnetischen Induktionen sind demzufolge bei 0 ppm neben dem Hexaquo-galliumkomplex offensichtlich auch oktaedrische Gemischtligandenkomplexe zu beobachten.

Weiterführende Untersuchungen verfolgten nun das Ziel, die Austauschgeschwindigkeit zwischen den Komplexen so weit zu senken, daß sie getrennt beobachtet werden können.

Als erste Variante dazu wurde eine Methode nach Fratiello, Lee und Schuster herangezogen [9–11], die ihren Lösungen zur Senkung der Austauschgeschwindigkeit Aceton zugesetzt hatten und dadurch im ^1H -NMR-Spektrum isolierte Signale für gebundenes und freies Wasser erhielten. ^{71}Ga -NMR-Messungen an unseren Lösungen mit Acetonzusatz zeigten jedoch, daß die Zugabe des organischen Lösungsmittels die vorliegenden Gleichgewichte in Richtung des Tetrachlorogallatkomplexes verschiebt und die Bildung von Gemischtligandenkomplexen unterdrückt, so daß diese Variante für unsere Ziele ungeeignet war.

Als erfolgreiche Möglichkeit erwies sich die Aufnahme von ^{71}Ga -NMR-Spek-

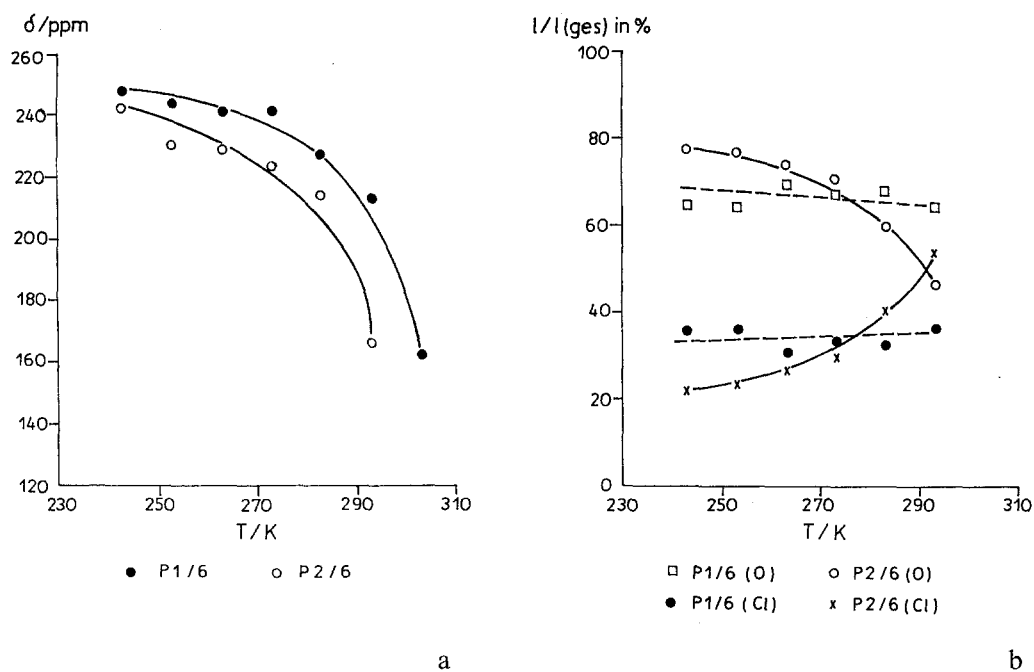


Abb. 3. a Chemische Verschiebung des Chlorokomplexsignals in Abhängigkeit von der Temperatur, P 1/6: $1.5 M \text{ Ga}^{3+}$, $\text{Cl}^-/\text{Ga}^{3+} = 2$, P 2/6: $1 M \text{ Ga}^{3+}$, $\text{Cl}^-/\text{Ga}^{3+} = 4$. **b** Intensitätsverhältnisse des Chlorokomplexsignals (Cl) und des Signals der oktaedrischen Komplexe (O) in Abhängigkeit von der Temperatur, P 1/6 und P 2/6 siehe Abb. 3 a

tren an tief temperierten Lösungen. Wie Abb. 3 a anhand je einer $1.5 M$ und $1 M \text{ Ga}(\text{ClO}_4)_3$ -Probe zeigt, verschiebt sich dabei die Lage der Chlorokomplexresonanz mit sinkender Temperatur ins tiefere Feld und erreicht bei ca. 243 K in guter Näherung die Resonanz des Tetrachlorogallations bei 244 ppm . Den Verlauf der Signalintensitäten für die gleichen Lösungen zeigt Abb. 3 b. Daß die Intensität der Resonanz bei 0 ppm bei gleichzeitiger Verbreiterung des Signals steigt, während die Chlorokomplexresonanz intensitätsschwächer und schmaler wird, beweist, daß es sich bei den Gemischtligandenkomplexen um oktaedrisch koordinierte Teilchen $[\text{GaCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(3-n)+}$ handelt. Die relativ breiten Resonanzen dieser Komplexe sind allerdings nicht getrennt vom Hexaquo-komplex zu beobachten.

Aus Vergleichen mit den höheren Homologen des Galliums läßt sich vermuten, daß n den Wert von 2 nicht übersteigt, da oktaedrische Gemischtligandenkomplexe mit $n=3$ sowohl beim Indium(III)- als auch beim Thallium(III)-kation als äußerst instabil beschrieben werden und bei $n=4$ bereits der Koordinationswechsel zum tetraedrischen Komplex eintritt.

Daß die auftretenden Gemischtligandenkomplexe beim Gallium nicht im Raman-spektrum zu beobachten sind, wird hauptsächlich darin begründet liegen, daß sie im Vergleich zum $[\text{GaCl}_4]^-$ und $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ nur in geringen Mengen auftreten und ihre intensitätsschwachen Signale deshalb nicht beobachtbar sind bzw. sie keinen detektierbaren Einfluß auf die Form und Lage der Schwingungsbanden ausüben können.

Experimentelles

Die untersuchten Cl^- -haltigen $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösungen ($c_{\text{Ga}^{3+}} = 1 \text{ M}, 1.5 \text{ M}$) wurden durch die Zugabe von entsprechenden Mengen Salzsäure zu einer $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$ -Stammlösung erhalten, die GaCl_3 -Lösungen durch Lösen von Galliummetall im leichten Überschuß konzentrierter Salzsäure ($\text{Cl}^-:\text{Ga}^{3+} = 3.3$). $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde durch Lösen von Galliummetall in 70%iger Perchlorsäure und anschließendem zweimaligen Umkristallisieren präpariert.

Die ^{71}Ga -NMR-Spektren wurden an Bruker FT-Spektrometern WP 80 SY (bei 24.4 MHz) und WP 200 SY (bei 61.034 MHz) aufgenommen. Die ramanspektroskopischen Untersuchungen erfolgten mit einem Argon-Ionenlaser ILA 120 (Carl Zeiss Jena) bei 488 nm (500-800 mW Leistung).

Literatur

- [1] Ziegenbalg S., Fischer G. (1983) Freiberger Forsch.-H. A 671
- [2] Woodward L. A., Nord A. A. (1956) J. Chem. Soc. A 3271
- [3] Schug E., Katzin L. J. (1962) J. Phys. Chem. **66**: 907
- [4] Akitt J. W., Greenwood N. N., Storr A. (1965) J. Chem. Soc., Dalton Trans. **4**: 4410
- [5] Kanno H., Hiraishi J. (1979) Chem. Phys. Letters **68**: 46
- [6] Buslaev J. A., Tarasov W. P., Petrosyan S. P., Melnikov N. N. (1975) Koord. Khim. **1**: 1435
- [7] Lincoln S. F., Sandercock A. C. (1975) J. Chem. Soc., Dalton Trans. **66**: 669
- [8] Taylor M. J. (1990) Polyhedron **9** (2/3): 207
- [9] Fratiello A., Lee R. E., Schuster R. (1969) Chem. Commun. **2**: 37
- [10] Fratiello A., Lee R. E., Schuster R. (1970) Inorg. Chem. **9**: 82
- [11] Fratiello A., Lee R. E., Schuster R. (1970) Mol. Phys. **18**: 191

Eingegangen 8. März 1991. Angenommen 6. September 1991