Komplexverbindungen der Thallium(III)-halogenide mit Tritylhalogeniden

GERHARD THIELE, KARL-HEINZ KILIAN, WILFRIED WEIGEL
und KLAUS BRODERSEN

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg

(Z. Naturforschg. **22 b**, 1217–1218 [1967]; eingeg. am 11. August 1967)

Im Unterschied zu den anderen Elementen der III. Hauptgruppe sind vom Thallium nur wenige Komplexverbindungen bekannt. Kürzlich wurde über Komplexe der Tetrahalothallate mit Ammonium- und Arsoniumkationen berichtet¹, Carboniumsalze waren unseres Wissens bisher nicht bekannt.

Die Reaktion von Tritylhalogeniden mit Thallium(III)-halogeniden

Stabile Komplexe des AlCl_3 , GaCl_3 und InCl_3 mit Tritylchlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ wurden bereits vor längerer Zeit beschrieben^{2,3}. Eine Darstellung der entsprechenden Thalliumverbindung gelang jedoch damals nicht. Wir erhielten luft- und feuchtigkeitsempfindliche Komplexe der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CTlX}_4$ bei der Umsetzung der Tritylhalogenide $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit Thalliumhalogeniden TlX_3 in trockenen org. Lösungsmitteln, wie Petroläther, CCl_4 , Acetonitril oder Äther. Bei Verwendung von Äther als Lösungsmittel wurde als Nebenprodukt ein gelbes Öl erhalten, aus dem größere Mengen Tritan isoliert werden konnten. Die Tritanbildung ist auf die katalytische Wirkung der Lewis-Säure TlCl_3 zurückzuführen⁴.

Die entsprechende Jodverbindung wurde durch Umsetzung der Chlorverbindung mit NaJ in Acetonitril gewonnen. Die Stabilität der Verbindungen nimmt vom Chlor zum Jod hin ab, der dunkelrote Jodkomplex ist licht- und wärmeempfindlich und zersetzt sich unter Bildung von Jod und TlJ .

Leitfähigkeitsmessungen ergaben bei der Zugabe von Tritylchlorid zu TlCl_3 -Lösungen in Äther ein Ansteigen der Leitfähigkeit bis zu einem Molverhältnis 1 : 1, ein weiterer Knickpunkt wurde bei einem Verhältnis von 1 : 2 erhalten. Versuche zur Isolierung eines Komplexes der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5\text{Tl}_2\text{Cl}_7$ führten jedoch nur zu stark mit dem 1 : 1-Komplex verunreinigten Substanzen. Das Ergebnis der Leitfähigkeitsmessungen deutet auf einen ionogenen Aufbau der Verbindungen hin.

IR-Untersuchungen

Das IR-Spektrum der Verbindungen zeigt in Hinblick auf Bandenlagen und Intensitäten den für das Trityl-

kation charakteristischen Aufbau. Ein Vergleich zu dem von SHARP und SHEPPARD⁵ untersuchten Spektrum des Tetrafluoroborats $\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_4$ zeigt nur geringe Unterschiede. Für das TlX_4^- -Anion ist eine tetraedrische Struktur zu erwarten, wie sie für die Verbindungen LiTlF_4 ⁶, Tl_2Br_4 ⁷ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsTlCl}_4$ ¹ nachgewiesen werden konnte. Von anderen Autoren wurden in vergleichbaren Verbindungen $\text{Tl}-\text{Cl}$ -Schwingungen im Bereich von $280-310\text{ cm}^{-1}$ gefunden⁸⁻¹⁰. Im Spektrum des $\text{C}_6\text{H}_5\text{TlCl}_4$ wurden Schwingungen bei 257 und 284 cm^{-1} beobachtet. Eine Zuordnung zu $\text{Tl}-\text{Cl}$ -Schwingungen erscheint jedoch fraglich.

Experimentelles

I: $\text{C}_6\text{H}_5\text{TlCl}_4$ bildet sich bei der Zugabe von in CCl_4 oder Äther gelöstem wasserfreiem TlCl_3 zu im gleichen Lösungsmittel gelöstem Tritylchlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. Aus der gelben Lösung scheiden sich beim Rühren braunrote Kristalle aus. Schmp.: 166°C .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{TlCl}_4$ (589,5)

Analyse: Ber. C 38,8 H 2,55 Tl 34,7 Cl 23,8,
Gef. C 38,3 H 2,9 Tl 34,4 Cl 22,9.

II: Zu einer durch Bromierung von TlBr in CH_3CN bei 0°C hergestellten TlBr_3 -Lösung wird in CH_3CN gelöstes Tritylbromid zugetropft. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleiben ockerfarbene Kristalle, die mit Petroläther gewaschen wurden. Schmp.: 164°C .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{TlBr}_4$ (767,3)

Analyse: Ber. C 29,7 H 1,9 Tl 26,6 Br 41,6,
Gef. C 29,8 H 1,93 Tl 26,1 Br 42,2.

III: Die Verbindungen I oder II wurden in CH_3CN gelöst und unter Rühren bei 20°C die stöchiometrische Menge NaJ , gelöst in CH_3CN , zugetropft. Die rotbraune Lösung wurde vom ausgefallenen $\text{NaCl}(\text{NaBr})$ abgetrennt und in Äther aufgenommen. Durch Ausfrieren des CH_3CN und Abziehen des Äthers konnten dunkelrote Kristalle gewonnen werden, die sich unter Licht- und Wärmeeinwirkung spontan zersetzen. Die Proben waren mit TlJ verunreinigt. Die IR-Spektren zeigen das Vorliegen des Komplexes $\text{C}_6\text{H}_5\text{Tl}_2\text{J}_4$ an.

IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden im Bereich von $250-4000\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Zur Vermeidung von Austausch- effekten kamen Preßlinge in KCl , KBr , TlCl und TlBr sowie Suspensionen in Nujol zur Auswertung.

I: 2940 s, 1572 sst, 1480 m, 1451 st, 1352 sst, 1296 sst, 1275 sh, 1184 m, 1162 s, 1022 ss, 996 st, 982 s,

¹ F. COTTON u. B. F. G. JOHNSON, Inorg. Chem. **4**, 502 [1965].

² J. F. NORRIS u. J. SANDERS, J. Amer. chem. Soc. **25**, 54 [1908].

³ F. FAIRBROTHER, J. chem. Soc. [London] **1945**, 508.

⁴ J. F. NORRIS u. J. SANDERS, Org. Synthesis, Vol. I, 549 [1945].

⁵ D. W. A. SHARP u. N. SHEPPARD, J. chem. Soc. [London] **1957**, 674.

⁶ R. HOPPE u. C. HEBECKER, Z. anorg. allg. Chem. **335**, 85 [1965].

⁷ A. C. HAZELL, J. chem. Soc. [London] **1963**, 3459.

⁸ R. C. McWHINNIE, J. chem. Soc. [London] **1966**, 889.

⁹ B. F. G. JOHNSON u. R. A. WALTON, Inorg. Chem. **5**, 49 [1966].

¹⁰ T. G. SPIRO, Inorg. Chem. **4**, 731 [1965].

954 ss, 915 s, 842 m, 808 m, 769 st, 698 sst, 671 s, 623 m, 607 s, 467 s, 405 s, 357 s, 329 s, 305 m, 284 s, 257 ss.

II: 1582 sst, 1482 st, 1450 sst, 1350 sst, 1296 sst, 1275 ss, 1182 st, 1167 m, 1030 m, 997 sst, 980 m, 951 m, 913 m, 841 st, 807 m, 768 sst, 701 sst, 626 st, 611 m, 470 st, 407 s, 359 s, 330 s, 305 s, 285 s.

Fluor-Trirutile $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ und zwei neue Sauerstoff-Trirutile $\text{LiMe}^{\text{V}}\text{Me}^{\text{VI}}\text{O}_6$

WERNER VIEBAHN, WALTER RÜDORFF
und HARALD KORNELSON

Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **22 b**, 1218 [1967]; eingegangen am 1. August 1967)

In der folgenden Mitteilung berichten BABEL, PAUSEWANG und VIEBAHN über einen neuen, bei Fluoriden, Oxiden und Oxidfluoriden der allgemeinen Zusammensetzung $\text{A}^{\text{I}}\text{Me}'\text{Me}''\text{X}_6$ mit $\text{X}=\text{F}$ oder O auftretenden Strukturtyp. Voraussetzung für die Ausbildung dieser Struktur ist, daß das Ion A^{I} groß gegenüber den Kationen Me' und Me'' ist. Daher kristallisieren nur Thallium-, Cäsium-, Rubidium- und Kaliumverbindungen in diesem Typ. Geht man zu dem kleinsten Alkali-Ion, dem $\text{Li}^{\oplus}$ -Ion über, das etwa eben so groß wie die Ionen Me' und Me'' ist, so tritt bei einigen Fluoriden die Trirutilstruktur auf. Die bis jetzt dargestellten Verbindungen mit ihren Gitterkonstanten sind in Tab. 1 aufgeführt. Es sind dies unseres Wissens die ersten Beispiele für Fluor-Trirutile.

	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$c/3:a$	
LiCoCrF_6	4,635	9,114	0,655	rot-braun
LiNiCrF_6	4,605	9,024	0,653	hell-grün
LiCuCrF_6	4,616	9,04	0,653	olivgrün
LiZnCrF_6	4,632	9,100	0,655	grün
LiMgCrF_6	4,603	9,017	0,653	grün
LiCoFeF_6	4,67	9,18	0,655	braun
LiNiFeF_6	4,63	9,15	0,659	braun

Tab. 1. Fluor-Trirutile.

Die Verbindungen wurden durch Umsetzung der stöchiometrischen Gemische von LiF , MeF_2 und MeF_3 bei 700 bis 800 °C unter Argon dargestellt. Versuche, die Verbindungen LiNiAlF_6 und LiCuAlF_6 darzustellen, verliefen bisher erfolglos.

Auf den Zählrohraufnahmen der Cu(II) -Verbindung tritt nur eine der für die Trirutilstruktur charakteristi-

III: 1600 m, 1492 st, 1448 st, 1330 s, 1280 m, 1265 m, 1180 s, 1169 m, 1032 m, 1003 st, 942 s, 932 s, 913 s, 892 s, 805 m, 760 st, 702 st, 640 m.
sst: sehr stark, st: stark, m: mittel, s: schwach.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

schen Überstrukturinterferenzen auf, so daß diese Verbindung vielleicht eine niedrigere Symmetrie — bedingt durch eine Jahn-Teller-Verzerrung — besitzt. Durch Einkristallaufnahmen soll diese Frage noch geklärt werden.

Das Verhältnis $c/3 : a$ ist für die Trirutile mit 0,653 bis 0,659 niedriger als das c/a -Verhältnis der im einfachen Rutilgitter kristallisierenden Difluoride (z. B. NiF_2 0,663; ZnF_2 0,666; CoF_2 0,677). Dies dürfte auf die gegenüber den $\text{Me}^{2\oplus}$ -Kationen kleineren $\text{Li}^{\oplus}$ - und $\text{Me}^{3\oplus}$ -Ionen zurückzuführen sein, deren Größe sich in der c -Richtung (Oktaederketten) stärker auswirkt als in der a -Richtung.

Bei einem Vergleich der Gitterkonstanten in Tab. 1 fällt auf, daß sich die Zinkverbindung nach der Größe der Werte zwischen die Kobalt- und Nickelverbindung einordnet, obwohl auf Grund der üblichen Ionenradien¹ die Reihenfolge $\text{Zn} > \text{Co} > \text{Ni}$ zu erwarten wäre. Der gleiche Gang wie hier wurde jedoch auch bei allen bisher untersuchten ternären Fluoriden $\text{A}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{F}_3$ und $\text{A}_2^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{F}_4$ beobachtet^{2,3}, so daß zumindest in Fluoriden der Ionenradius des $\text{Zn}^{2\oplus}$ -Ions kleiner als der des $\text{Co}^{2\oplus}$ -Ions ist⁴.

Untersuchungen über den Magnetismus und die Spektren der Fluor-Trirutile sind in Angriff genommen.

Auch bei Oxiden $\text{A}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{V}}\text{Me}^{\text{VI}}\text{O}_6$ konnten mit $\text{A}^{\text{I}}=\text{Li}$ bis jetzt zwei Verbindungen mit Trirutilstruktur dargestellt werden.

LiNbWO_6

$a=4,676 \text{ \AA}$, $c=9,273 \text{ \AA}$, $c/3 : a=0,661$,

LiTaWO_6

$a=4,671 \text{ \AA}$, $c=9,305 \text{ \AA}$, $c/3 : a=0,664$.

Die Darstellung entsprechender Verbindungen mit $\text{Me}^{\text{V}}=\text{U}^{\text{V}}$ oder $\text{Me}^{\text{VI}}=\text{Mo}^{\text{VI}}$ ist bisher noch nicht gelungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung dieser Untersuchung zu Dank verpflichtet.

¹ Ionenradius nach PAULING u. AHRENS: $\text{Zn}^{2\oplus}$ 0,74 Å, $\text{Co}^{2\oplus}$ 0,72 Å, $\text{Ni}^{2\oplus}$ 0,69 Å; nach GOLDSCHMID: $\text{Zn}^{2\oplus}$ 0,83 Å, $\text{Co}^{2\oplus}$ 0,82 Å, $\text{Ni}^{2\oplus}$ 0,78 Å.

² G. VOLLMER, Dissertation, Tübingen 1966.

³ D. BABEL, Structure and Bonding, **Bd. III**, Springer-Verlag 1967, im Druck.

⁴ Siehe dazu auch die Verbindungen $\text{CsMe}^{2\oplus}\text{TiOF}_5$ und $\text{CsMe}^{2\oplus}\text{WO}_3\text{F}_3$ in der folgenden Mitteilung von D. BABEL, G. PAUSEWANG u. W. VIEBAHN.