

## Chlorokomplexy titanité (I) Syntéza komplexu $[\text{TiCl}_3 \text{ py}_3]$

M. ZIKMUND, R. FONIOK, A. VALENT

*Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied,  
Bratislava*

Sledovala sa závislosť výťažku tuhého komplexu  $[\text{TiCl}_3 \text{ py}_3]$  pri jeho syntéze v indiferentnej atmosfére reakciou  $\alpha$ -formy chloridu titanitého s pyridínom rozpusteným v hexáne v sklenom laboratórnom otáčavom guľovom reaktore od molárneho pomeru chloridu titanitého a pyridínu, od koncentrácie pyridínu, od spôsobu miešania reakčnej sústavy a od reakčnej doby za konštantnej teploty. Z časovej závislosti úbytku pyridínu v hexánovom roztoku nad tuhým reakčným produktom sa zisťoval priebeh reakcie. Na základe týchto výsledkov sa určili optimálne podmienky syntézy.

Syntéza tuhej zeleno sfarbenej zlúčeniny zloženia  $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{py}$  sa opisuje v prácach [1—4]. Podľa uvedených autorov spomínaná látka vzniká priamou reakciou bezvodého chloridu titanitého s nadbytkom pyridínu za varu [1—2], prípadne za bližšie neurčených podmienok [3—4], pričom sa tvorí zelený roztok [3], z ktorého sa po ochladení [1—3] alebo zrážaním *n*-heptánom [4] vylučuje tuhý zelený produkt. Keďže pracovné postupy v [1—4] sú nedostatočne charakterizované, v dôsledku čoho uvedené práce sú málo reprodukovateľné, uvádzame spôsob prípravy tejto látky reakciou bezvodého chloridu titanitého s roztokom pyridínu v indiferentnom rozpúšťadle (napríklad v *n*-hexáne alebo v iných alifatických uhľovodíkoch), ktoré nerozpúšťa vznikajúce produkty, ani s nimi nereaguje.

### Experimentálna časť

#### *Chemikálie*

*Bezvodý chlorid titanitý* ( $\alpha$ -forma), výrobok Výskumného ústavu makromolekulovej chémie v Brne.

*Pyridín p. a. a n-hexán p. a. čs.* výroby. Obidve chemikálie sa čistili podľa [7] a uchovávali sa pod suchým dusíkom.

#### *Pracovný postup*

Syntéza sa uskutočnila v sklenom laboratórnom otáčavom guľovom reaktore [5] v ochrannej dusíkovej atmosfére. Žiarovkársky dusík bol zbavený vlhkosti vedením cez molekulové sito Nalsit 4 (výrobok Výskumného ústavu pre ropu a uhľovodíkové plyny v Bratislave) a cez kyslíčnik fosforečný, jednak kyslíka vedením cez vyhriatu kolónu naplnenú aktívnou (Rongeho) meďou.

Odvážené množstvo (obvykle 0,002—0,006 mólu) jemne dispergovaného (mletého) chloridu titanitého sa do reaktora pridávalo v zatavených tenkostenných sklenených ba-

ničkách. Po prepláknutí reaktora dusíkom sa banička otáčaním reaktora rozbila, načo sa reaktor zastavil a z byrety, zakončenej injekčnou ihlou, pridalo sa do reaktora pod ochrannou dusíkovou atmosférou požadované množstvo (obvykle 25–85 ml) roztoku pyridínu v hexáne (o koncentrácii 0,2–1,1 M). Pri sledovaní priebehu reakcie objem pridaného roztoku pyridínu v hexáne závisel od zvolenej koncentrácie a od zvoleného nadbytku pyridínu v sústave s ohľadom na výsledné zloženie produktu  $TiCl_3 \cdot 3py$ .

Obsah reaktora sa potom za intenzívneho miešania (rýchlosť otáčania reaktora bola 100–110 otáčok za minútu) nechal reagovať pri 20 °C. Vo zvolených časových intervaloch sa po krátkodobom zastavení reaktora, aby tuhé zložky sústavy (t. j. chlorid titanitý i reakčné produkty) sedimentovali, odobrali vzorky kvapaliny, napríklad upravenou pipetou, zakončenou injekčnou ihlou, prípadne pretláčaním dusíkom cez násoskovito zohnutú dlhú injekčnú ihlu, vloženú do reaktora, aby sa zistil úbytok pyridínu v roztoku (resp. množstvo pyridínu viazaného v zrazenine).

Po každom stanovení koncentrácie pyridínu v hexáne sa obnovili pôvodné reakčné podmienky v sústave pridaním hexánového roztoku pyridínu o známej koncentrácii tak, aby sa zachovalo množstvo pyridínu a hexánu v sústave pred odobratím vzorky na analýzu.

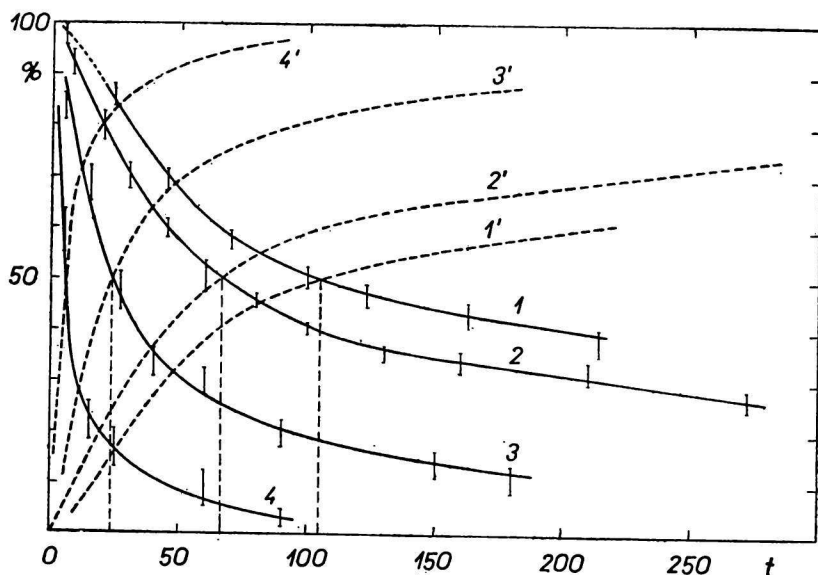
Reprodukovateľnosť analytického sledovania priebehu reakcie je ovplyvňovaná možnosťou nepresného obnovovania reakčných pomerov pri pridávaní pyridínu a hexánu, možnosťou nekontrolovateľného zníženia obsahu hexánu a pyridínu (t. j. zmenou koncentrácie pyridínu) v sústave ich odparovaním počas pridávania a odoberania vzoriek, prechodným znížením teploty reakčnej sústavy pri odparovaní hexánu, prípadnými malými zmenami v rýchlosti otáčania reaktora v priebehu reakcie, krátkodobým (2 až 5 minútovým) zastavením otáčania reaktora pri odobraní vzoriek a pridávaní reakčných komponentov (hoci reakčná rýchlosť po zastavení miešania a mletia sústavy prudko poklesne) a i. Na reprodukovateľnosť výsledkov vplýva aj dodržiavanie množstva a veľkosti sklenených guľôčok v reaktore pri paralelných pokusoch.

Objem zrazeniny v priebehu reakcie približne 10 násobne vzrastie v porovnaní s pôvodným objemom chloridu titanitého. Výsledný reakčný produkt tvorí jasnozelenú (hráškovozelenú) jemne dispergovanú zrazeninu zloženia  $TiCl_3 \cdot 3py$ . Zrazenina sa pred odobratím vzorky na analýzu alebo na ďalšie pokusy najprv dôkladne vyčistila od prípadne nezreagovaného pyridínu niekoľkonásobným dekantovaním hexánom v reaktore, načo sa suspenzia v hexáne pretlačila dusíkom do odvážených sklenených baničiek, hexán nad usadenou zrazeninou sa odtiahol, zvyšný hexán sa odparil prúdom dusíka a banička sa zatavila.

### Analýza

Obsah pyridínu v hexáne sa stanovoval titráciou vo vodnom prostredí 0,1 N-HCl na brómkrezolovú zeleň. Stanovenie pre nepresnosti pri odobraní vzoriek i pri samej titrácii v dôsledku nedostatočne ostrého farebného prechodu z modrozeleného do intenzívne žltého sfarbenia bolo zaťažené pomerne veľkou chybou (obr. 1).

Obsah pyridínu v tuhom reakčnom produkte sa stanovoval destiláciou za prítomnosti metoxidu sodného a nasledujúcou titráciou. Obsah  $Ti^{III}$  sa stanovil reakciou so síranom železito-amónnym a jodometrickým určením množstva nezreagovaného množstva  $Fe^{III}$ . Obsah  $Ti^{IV}$  sa stanovil gravimetricky po vyzrážaní kupferónom alebo kolorimetricky po reakcii s peroxidom vodíka. Chloridy sa stanovili Volhardovou metódou.



Obr. 1. Závislosť množstva (%) nezreagovaného pyridínu (krivky 1, 2, 3, 4) a vzniknutého  $[\text{TiCl}_3, \text{py}_3]$  (krivky 1', 2', 3', 4') od času  $t$  [min].

Východiskové koncentrácie pyridínu v hexáne a jeho nadbytok v sústave s ohľadom na spotrebu za vzniku  $[\text{TiCl}_3, \text{py}_3]$ :

1. 0,22 M; trojnásobný nadbytok;
2. 0,32 M; stechiometrický pomer;
3. 0,71 M; šesťnásobný nadbytok;
4. 1,05 M; deväťnásobný nadbytok.

### Výsledky a diskusia

Pri reakcii tuhého chloridu titanitého s pyridínom za podmienok opísaných v experimentálnej časti sa na povrchu zrníček chloridu titanitého utvorí vrstvička tuhého reakčného produktu, ktorý je prakticky nerozpustný v kvapalnom reakčnom prostredí. Ak sa povrch nezreagovaného chloridu titanitého nebude vhodným spôsobom (napríklad mechanicky) obnovovať, ďalšia reakcia sa podstatne spomalí (v závislosti od zrnitosti a veľkosti povrchu chloridu titanitého, od hrúbky a pórovitosti reakčného produktu, od koncentrácie a miešania roztoku a i.), keďže jej priebeh bude riadený predovšetkým vonkajšou a vnútornou difúziou a kryštalochemickou premenou tuhého  $\alpha\text{-TiCl}_3$  na tuhý  $[\text{TiCl}_3, \text{py}_3]$ .

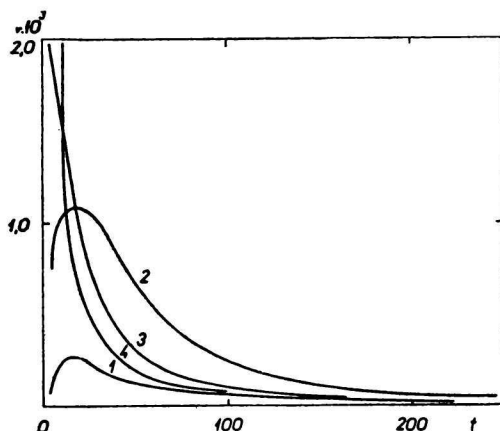
Praktickým overením takéhoto priebehu reakcie bola séria pokusov, pri ktorých chlorid titanitý reagoval s roztokom pyridínu v hexáne jednak v sklenej banke (pod dusíkovou atmosférou) za intenzívneho miešania roztoku, jednak

v otáčajúcom sa guľovom reaktore [5], v ktorom neboli nijaké sklené guľôčky. V obidvoch prípadoch v priebehu 5–20 minút (v závislosti od koncentrácie pyridínu) nastal malý pokles koncentrácie pyridínu, avšak v ďalšom priebehu miešania reakčnej sústavy sa už koncentrácia pyridínu znižovala len veľmi nepatrne (t. j. reakcia sa prakticky zastavila).

Preto sa pre preparatívne účely zvolila syntéza v otáčavom guľovom reaktore obsahujúcom sklené guľôčky, ktorých úlohou je nielen zintenzívniť miešanie reakčnej sústavy, ale najmä mlecím účinkom mechanicky odstraňovať vrstvičku tuhého reakčného produktu z povrchu nezreagovaného chloridu titanitého. Pre zistenie optimálnych podmienok syntézy sa sledovala predovšetkým časová závislosť priebehu reakcie od koncentrácie pyridínu v roztoku hexánu.

Stupeň konverzie pri reakcii chloridu titanitého s pyridínom v závislosti od času vzrastá so stúpajúcou koncentráciou pyridínu v hexáne (obr. 1). (Relatívny úbytok koncentrácie pyridínu na obr. 1 sa vzťahuje na východiskové množstvo pyridínu v reakčnej sústave, ktoré pripadá na jeho úplnú spotrebu za vzniku komplexu  $[\text{TiCl}_3 \text{py}_3]$ , t. j. na množstvo pyridínu zistené odpočítaním nadbytku pyridínu od celkového množstva pyridínů v reakčnej sústave.) Pri ďalšom zvyšovaní koncentrácie pyridínu v hexáne však už stupeň konverzie klesá, keďže  $[\text{TiCl}_3 \text{py}_3]$  sa začína v pyridíne rozpúšťať na hneď roztok [6]. Nadbytočné množstvo hexánového roztoku pyridínu v sústave, než je potrebné na úplné zreagovanie chloridu titanitého za vzniku  $[\text{TiCl}_3 \text{py}_3]$ , zvyšuje konverziu, keďže pokles koncentrácie pyridínu v konečnej etape reakcie je menší než pri stechiometrickom pomere pyridínu k chloridu titanitému, v dôsledku čoho reakčná rýchlosť je väčšia.

V súhlase s tým je aj experimentálne potvrdené zistenie, že s ohľadom na preparačné účely je najvhodnejšie použiť na syntézu tuhého komplexu  $[\text{TiCl}_3 \text{py}_3]$  približne trojnásobný nadbytok 1,0–1,2 M roztoku pyridínu v he-



Obr. 2. Závislosť reakčnej rýchlosti  $r$   $[(\text{mol/l})^{-1} \text{min}^{-1}]$  od času  $t$  [min] pri reakcii chloridu titanitého s pyridínom. Krivky sú označené ako na obr. 1.

xáne. Za týchto podmienok vznikne uvedený komplex približne za jednu hodinu s výťažkom okolo 98 %.

Priebeh reakcie chloridu titanitého s pyridínom takisto závisí od koncentrácie pyridínu. Pri nižších východiskových koncentráciách pyridínu (obr. 2, krivka 1, 2) perióde ustáleného priebehu predchádza iniciačná perióda a perióda autokatalytickej reakcie. Pri vyšších východiskových koncentráciách pyridínu (obr. 2, krivka 3, 4) sa celý proces deje v perióde ustáleného priebehu. O reakčnom mechanizme tvorby  $[\text{TiCl}_3 \text{ py}_3]$  z  $\alpha\text{-TiCl}_3$  zatiaľ nemožno s určitostou hovoriť. Keďže  $\alpha\text{-TiCl}_3$  je vrstevnatý koordinačný polymér, v ktorom atóm  $\text{Ti}^{\text{III}}$  je oktaedricky koordinovaný atómami  $\text{Cl}^-$ , tvoriacimi mostíky s atómami  $\text{Ti}^{\text{III}}$  v okolí [8], možno jeho prechod na neutrálny molekulový komplex  $[\text{TiCl}_3 \text{ py}_3]$  (rozpusťný v benzéne na zelený elektricky nevodivý roztok [6]) očakávať viacerými spôsobmi: 1. za tvorby tuhých fáz premenného zloženia, vznikajúcich postupným prerušovaním jednotlivých mostíkov  $\text{Ti}-\text{Cl}-\text{Ti}$  molekulami pyridínu za ich súčasnej koordinácie pri zachovaní vrstevného usporiadania produktu dotedy, kým ešte existuje dostatočný počet vhodne usporiadaných mostíkov; 2. za tvorby viacjadrových komplexov  $[\text{Ti}_2\text{Cl}_6 \text{ py}_4]$ ,  $[\text{Ti}_2\text{Cl}_2 \text{ py}_3]^{4+}$  a i.; 3. za tvorby  $\text{TiCl}_3 \cdot \text{py}$  a  $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{py}$  [4]. Pri našich pokusoch sme O. N. Pirogovom a N. M. Čirkovom [4] opisovanú tvorbu jasnožltého tuhého produktu zloženia  $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{py}$  nepozorovali.

#### ХЛОРОКОМПЛЕКСЫ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ТИТАНА (I) СИНТЕЗ КОМПЛЕКСА $[\text{TiCl}_3 \text{ py}_3]$

М. Зикмунд, Р. Фониок, А. Валент

Институт неорганической химии Словацкой академии наук,  
Братислава

Изучалась зависимость выхода твердого комплекса  $[\text{TiCl}_3 \text{ py}_3]$  при его синтезе в индифферентной атмосфере реакцией твердой безводной  $\alpha$ -формы треххлористого титана с пиридином растворенным в гексане в стеклянном лабораторном вращающемся шаровом реакторе в зависимости от молярного соотношения треххлористого титана и пиридина, от концентрации пиридина, от способа перемешивания реакционной системы и от продолжительности реакции при постоянной температуре  $20^\circ$ . По убыли пиридина, растворенного в гексане над твердым продуктом реакции в отдельных изучаемых реакционных системах, от времени определялось протекание реакции. На основании этих результатов определились оптимальные условия синтеза, позволяющие получить твердый комплекс  $[\text{TiCl}_3 \text{ py}_3]$  приблизительно в течение 1 часа с выходом 98 %.

Preložil M. Fedoroňko

TITAN(III)-CHLOROKOMPLEXE (I)  
SYNTHESE DES KOMPLEXES [TiCl<sub>3</sub>, py<sub>3</sub>]

M. Zikmund, R. Foniok, A. Valent

Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,  
Bratislava

Es wurde die Abhängigkeit der Ausbeute des festen Komplexes [TiCl<sub>3</sub>, py<sub>3</sub>] vom molaren Verhältnis des Titan(III)-chlorids und des Pyridins, von der Pyridinkonzentration und der Art der Rührung des Reaktionssystems, sowie auch von der Reaktionsdauer, bei konstanter Temperatur 20 °C untersucht, u. zw. bei der Synthese des Komplexes durch die Reaktion der festen, wasserfreien α-Form des Titan(III)-chlorids mit dem in Hexan gelösten Pyridin, in indifferenten Atmosphäre in einem drehbaren, gläsernen Laboratoriumskugelreaktor. Aus der Zeitabhängigkeit der Konzentrationsabnahme des Pyridins in der Hexanlösung über dem festen Reaktionsprodukt wurde der Reaktionsverlauf ermittelt. Auf Grund dieser Ergebnisse konnten optimale Bedingungen der Synthese bestimmt werden, die es ermöglichen, das feste Komplex [TiCl<sub>3</sub>, py<sub>3</sub>] annähernd in 1 Stunde mit einer Ausbeute von 98 % herzustellen.

Preložil M. Liška

## LITERATÚRA

1. „Montecatini“ Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Brit. pat. 901 035 (1962); *Chem. Abstr.* **58**, 1552 (1963).
2. „Montecatini“ Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Ital. pat. 631 619 (1962); *Chem. Abstr.* **58**, 4664 (1963).
2. Fowles G. W. A., Hoodless R. A., *J. Chem. Soc.* **1963**, 33.
4. Pirogov O. N., Čirkov N. M., *Vysokomolekularnyje sojedineniya* **7**, 491 (1965).
5. Zikmund M., Foniok R., Valent A., *Chem. zvesti* **19**, 723 (1965).
6. Zikmund M., Blažeková M., Štepičková E., *Chem. zvesti* (v tlači).
7. Keil B. (red.), *Laboratorní technika organické chemie*, 728, 753. Nakladatelství ČSAV, Praha 1963.
8. Natta G., Corradini G., Bassi I. W., Porri L., *Atti Accad. Nazionale dei Lincei, Ser. 8, Rendiconti* **24**, 121 (1958).

Do redakcie došlo 24. 7. 1965

Adresa autorov:

Inž. Miroslav Zikmund, CSc., inž. Rudolf Foniok, prom. chem. Aladár Valent,  
Ústav anorganické chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.