

Herstellung und thermogravimetrisches Studium von Titan(III)-chlorokomplexen mit aliphatischen Alkoholen

M. ZIKMUND, E. ŠTEPNIČKOVÁ, K. HRNČIAROVÁ

Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava

Es wurden feste Komplexe der Zusammensetzung $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{TiCl}_3 \cdot 3n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{TiCl}_3 \cdot 3i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ und $\text{TiCl}_3 \cdot 3i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ synthetisiert. Thermogravimetrisch wurde sowohl der Verlauf deren chemischen Zersetzung in einer inerten Atmosphäre als auch der Verlauf der thermischen Zersetzung der festen Komplexe $\text{TiCl}_3 \cdot 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und $\text{TiCl}_3 \cdot 4i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß es im Verlauf der thermischen Zersetzung zu einer teilweisen Alkoholyse kommt, wobei die Zusammensetzung und Eigenschaften der entstandenen Titan(III)-halogenoalkoxide charakterisiert wurden.

Erst vor verhältnismäßig kurzer Zeit wurden die Titan(III)-chlorokomplexe mit aliphatischen Alkoholen einem Studium unterworfen. Den ersten Komplex unter diesen stellten H. Hartmann und H. L. Schläfer [1] durch Reaktion metallischen Titans mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in absolutem Äthylalkohol her. Sie gingen dabei von der Annahme aus, daß die entstandene grüne Lösung den Komplex $[\text{TiCl}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3]$ enthält. Die gleichen Autoren [2, 3] erhielten durch Lösen wasserfreien Titan(III)-chlorids in absolutem Methylalkohol, resp. Äthylalkohol blaue Lösungen der Komplexe $[\text{Ti}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{3+}$ und $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^{3+}$. Die erwähnten Komplexe im festen Aggregatzustand herzustellen ist ihnen nicht gelungen. Aus einer analogen Lösung in Isopropylalkohol schieden sich blaue Kristalle aus, denen die Autoren in ihrer Arbeit [2] die Zusammensetzung $[\text{Ti}(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})_6]\text{Cl}_3$ zugeschrieben haben, wohingegen sie in den Arbeiten [4, 5] diese als $[\text{Ti}(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ formuliert haben. Die analoge allgemeine Zusammensetzung $[\text{Ti}(\text{Alk})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ weisen auch die blauen Komplexe mit *sek.* Butylalkohol und Cyclohexylalkohol als Liganden [4, 5] auf. Eine gegensätzliche Anschauung vertreten V. I. Avvakumov, N. S. Garifianov u. Mitarbb. [6—8], die die allgemeine Zusammensetzung $[\text{Ti}(\text{Alk})_4\text{Cl}_2]^+$ den grüngefärbten asymmetrischen Komplexen in Lösungen der entsprechenden Alkohole (Alk = Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, Glycerin) zuschreiben, während sie demgegenüber den symmetrischen Komplex $[\text{Ti}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{3+}$ als eine Lösung von violetter Färbung beschreiben. Die Herstellung des festen Titan(III)-chlorokomplexes mit Methylalkohol durch katalytische Hydrierung einer Lösung von Titan(IV)-chlorid in Methylalkohol wird in dem Patent [9] angeführt, wo jedoch die Zusammensetzung des entstandenen Produktes nicht angegeben

wird. Definierte blaue kristallische Komplexe des Ti(III)-chlorids mit Methylalkohol der Zusammensetzung $TiCl_3(CH_3OH)_4$ und $TiCl_3(CH_3OH)_5$ stellten erst in der letzten Zeit W. Gigggenbach und C. H. Brubaker, Jr., [10] durch Fällung einer Lösung von Ti(III)-chlorid in Methylalkohol mittels Äther her, wobei sie auch die Produkte deren thermischen Zersetzung untersuchten.

In unserer Arbeit haben wir uns auf die Herstellung fester Komplexe des Ti(III)-chlorids mit Methylalkohol, Äthylalkohol, *n*-Propylalkohol, Isopropylalkohol und *prim.*Isobutylalkohol durch Reaktion wasserfreien Ti(III)-chlorids mit einer Lösung des entsprechenden Alkohols in einem indifferenten Kohlenwasserstofflösungsmittel in einem gläsernen drehbaren Kugelreaktor [11] eingestellt. Den Verlauf der thermischen Zersetzung der synthetisierten Präparate haben wir thermogravimetrisch in einer Atmosphäre trockenen Stickstoffs, ebenso auch unter vermindertem Druck untersucht.

Experimenteller Teil

Chemikalien

Wasserfreies Titan(III)-chlorid (α -Form) Erzeugnis des Forschungsinstitutes für makromolekulare Chemie in Brno, wurde vorher von sorbiertem Titan(IV)-chlorid durch mehrmalige Dekantierung und Durchwaschen mit Hexan, ebenso auch durch Trocknen im Strom trockenen Stickstoffs und durch Evakuieren gereinigt.

Indifferente Lösungsmittel (Hexan, Heptan, Benzol) sowie auch die Alkohole wurden gemäß [12, 13] gereinigt und über das Molekularsieb des Typs 4A Marke Nalsit 4 (Erzeugnis der Chemischen Werke Georgi Dimitroff, Nationalunternehmen, Bratislava) aufbewahrt. Vor der Reaktion wurde aus ihnen der Rest an Feuchtigkeit und gelöstem Sauerstoff durch Natriumhydrid und Titan(III)-chlorid, sowie auch durch Destillation im Strom reinen Stickstoffs entfernt. Aus dem Destilliersammelkolben wurden sie in die Reaktionsgefäße durch Überdrücken mittels reinen Stickstoffs überführt.

Glühlampenstickstoff wurde durch Hindurchleiten durch Kolonnen, die mit entsprechend ausgeglühtem aktiven (Ronge) Kupfer, resp. mit dem Molekularsieb Nalsit 4 angefüllt sind, ebenso auch durch ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Ausfriergefäß gereinigt.

Synthese der Komplexe

Die Synthese wurde in einem gläsernen drehbaren Laboratoriumskugelreaktor [11] nach dem analogen Verfahren, wie in Arbeit [14] beschrieben, durchgeführt. Das pulverförmige wasserfreie Titan(III)-chlorid reagiert unter ständigem Mahlen mit einer 0,25 — 1 M Lösung des entsprechenden Alkohols in einem indifferenten Kohlenwasserstofflösungsmittel (Hexan, Heptan, Benzol), das die entstehenden festen Reaktionsprodukte nicht löst und mit ihnen auch nicht reagiert. Da die Konzentration des Liganden in der Lösung im Verlauf der Reaktion nach und nach sinkt [15], wird der verbrauchte Alkohol in annähernd halbstündigen Intervallen bis zum völligen Reagieren des Titan(III)-chlorids zum Endprodukt nachgefüllt. Die Reaktion nimmt beim Komplex mit Methylalkohol annähernd 1 Std. in Anspruch, bis 10 Stdn. beim Komplex mit Isobutylalkohol,

in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen (Alkoholkonzentration, Menge des Titan(III)-chlorids, Rauminhalt und Rotationsgeschwindigkeit des Reaktors, Größe und Menge der Mahlkugeln u. a.). Nach Beendigung der Reaktion wird die Suspension des festen Reaktionsproduktes mittels eines Stickstoffstroms aus dem Kugelreaktor auf die Fritte einer gläsernen Apparatur für die Filtration in einer Stickstoffschutzatmosphäre gedrückt, wo sie abgesaugt, mit Hexan oder Benzol durchgewaschen, mittels eines Stickstoffstroms und durch Evakuieren getrocknet und für den weiteren Gebrauch dosiert wird. Die Ausbeuten betragen 90–95 %. Eine übermäßige Erhöhung der Alkoholkonzentration im Reaktionssystem bewirkt die Lösung des entstandenen Komplexes und eine Verringerung der Ausbeuten.

Sämtliche synthetisierten Komplexe stellen pulverförmige Stoffe dar, deren Färbung sich allmählich von grau beim Komplex mit Methylalkohol bis zu hellblau beim Komplex mit Isobutylalkohol verändert. Diese Komplexe lösen sich in Äther, u. zw. die Komplexe mit Methylalkohol und Isopropylalkohol allmählich, hingegen die Komplexe mit Äthylalkohol und *n*-Propylalkohol sehr gut.

Der Komplex der Zusammensetzung $\text{TiCl}_3 \cdot 5\text{CH}_3\text{OH}$ wurde nach [10], der Komplex $\text{TiCl}_3 \cdot 4i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ nach [4] hergestellt.

Die synthetisierten Komplexe besaßen folgende Zusammensetzung (Tab. 1):

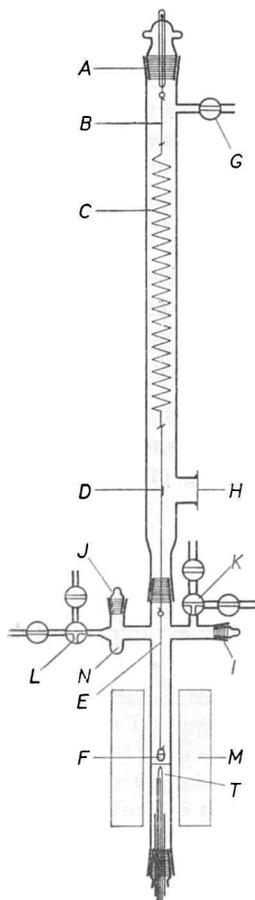
Tabelle 1
Verbindungen vom Typ $\text{TiCl}_3 \cdot m\text{Alk}$

Komplex	M	% Ti		% Cl	
		ber.	gef.	ber.	gef.
$\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$	282,43	16,96	16,72	37,66	37,80
$\text{TiCl}_3 \cdot 5\text{CH}_3\text{OH}$	314,47	15,24	15,07	33,85	34,04
$\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	338,54	14,95	14,98	31,42	31,13
$\text{TiCl}_3 \cdot 3n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	334,55	14,32	14,02	31,79	31,32
$\text{TiCl}_3 \cdot 3i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	334,55	14,32	14,41	31,79	31,23
$\text{TiCl}_3 \cdot 4i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	394,65	12,14	12,37	26,95	27,25
$\text{TiCl}_3 \cdot 3i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	376,63	12,72	12,32	28,24	28,39

Apparatur für Thermogravimetrie in inerter Atmosphäre

Die Thermowaage (Abb. 1) setzt sich aus einer Quarzglasspirale *C* (40 Windungen mit einem Durchmesser von 25 mm, Faserdurchmesser 3 μm ; DIOPTRA, Turnov) zusammen, die mit Hilfe der Glasfaser *B* an ein Häkchen im Kern des Schliffs *A*, der die gläserne Schutzröhre verschließt, aufgehängt ist. An der Quarzspirale *C* ist eine Glasfaser aufgehängt, an der ein kleiner Glasspiegel *D* (Länge 5 mm, Höhe 1 mm, Dicke 0,1 mm), angefertigt aus einem veraluminieren mikroskopischen Deckglas, aufgeklebt ist. Der Aluminiumüberzug ist gegen die korrosive Atmosphäre in der Thermowaage durch eine Lackschicht geschützt. Die Glasfläche des Spiegels ist mit Tusche bedeckt, außer einem spiegelnden Haarspalt. In Höhe des Spiegels befindet sich an der Schutzröhre ein angeschmolzener Tubus, an den ein planparalleles kreisförmiges Glasplättchen *H* angeklebt ist. Die senkrechte Bewegung der spiegelnden Spalte, hervorgerufen durch Gewichtsveränderungen im Verlauf der chemischen Zersetzung der Probe, wird mit Hilfe einer von I. Proks [16] beschriebenen Anordnung auf photographischem Papier

Abb. 1. Apparatur für die thermische Zersetzung in inerter Atmosphäre.



(Vephota-Registrierpapier-Spezial RS 92, Breite 120 mm), das auf die Registrierungstrommel des Kymographen aufgewickelt ist, optisch aufgezeichnet. Gewichtsveränderungen von 5 mg kommen auf der thermogravimetrischen Kurve durch einen Ausschlag von annähernd 1 cm zum Ausdruck. Die durchschnittlichen Einwaagen betragen 50 mg.

Die Schutzröhre setzt sich aus zwei Teilen zusammen, die miteinander durch einen Schliff verbunden sind. Am oberen Teil (Länge 80 cm) befindet sich der Glashahn *G* zum Abführen des Stickstoffs aus der Apparatur, resp. zu deren Evakuierung. Am unteren Teil (Länge 60 cm) sind zwei Schlässe *I* und *J* vorhanden, die zur Beschickung der Probe dienen, und weiter zwei Dreiweghähne *K*, *L*, durch die Stickstoff in die Apparatur eingeführt wird. Diese Dreiweghähne sind durch direkte Hähne für die Gewährleistung einer inerten Atmosphäre in der Apparatur gesichert. Der untere Teil der Schutzröhre wird in der Mitte durch eine Scheidewand abgesperrt. Knapp oberhalb dieser Scheidewand befindet sich ein Glaskörbchen *F* mit dem zu untersuchenden Stoff, das an einem Platinkettchen *E* angehängt ist, welches durch Vermittlung einer Glasfaser an die Quarzspirale *C* befestigt ist. Knapp unterhalb der Scheidewand befindet sich die Schweißnaht des Thermoelements (Kupfer—Konstantan). Das Thermoelement ist in der Apparatur mit

Hilfe eines Glasschliffs im unteren Teil der Röhre befestigt. Die Probe in der Thermowaage wird durch einen kleinen Widerstandsofen *M* von zylinderförmiger Gestalt erhitzt der auf den unteren Teil der Apparatur so aufgeschoben wird, daß sich die Probe zusammen mit dem Thermoelement in deren Mitte befindet und von allen Seiten gleichmäßig erhitzt wird. Der Leistungsbedarf des Ofens wird durch einen Autotransformator so reguliert, daß die gewünschte lineare Temperaturzunahme erzielt wird (4 °C/Min.).

Vor der eigentlichen Messung wird die Apparatur evakuiert und hierauf wird in diese etwa 1/2 Std. lang durch die beiden Dreiweghähne *K*, *L* Stickstoff eingeleitet. Dabei werden unter unaufhörlicher Zuführung einer hinreichenden Stickstoffmenge in die Apparatur die Schlässe *I* und *J* geöffnet. Durch Schliff *J* wird mittels einer Pinzette das Platinkettchen *E* gefaßt, um einer mechanischen Beanspruchung resp. einer Beschädigung der Quarzspirale *C* vorzubeugen, und zugleich wird durch Schliff *J* das Glaskörbchen *F* mit Hilfe eines Drahthäkchens in den Raum *N* herausgezogen. Damit wird das Körbchen für die Beschickung mit der zu untersuchenden Probe vorbereitet, die unter Stickstoff

in einem zugeschmolzenen Glasröhrchen von einem Durchmesser von etwa 5 mm aufbewahrt wurde, das an einem Ende unter einem Winkel von ca. 60° gebogen ist, um die Dosierung der Probe beim Ausschütten in das Korbchen zu erleichtern. Das Glasröhrchen wird nach dem bei Arbeiten in einer inerten Atmosphäre üblichen Verfahren geöffnet. Nach dem Beschicken mit der Probe wird das Korbchen *F* mittels einer Pinzette wiederum in die Schutzröhre eingebracht und behutsam bis knapp oberhalb der Glasscheidewand hinabgelassen. Die Schliffe *I* und *J* werden mit Glasstopfen verschlossen und der Zufluß von Stickstoff in der Apparatur so gedrosselt, daß er die Bewegung der Quarzspirale nicht beeinflusst.

Analyse

Die gasförmigen Zersetzungsprodukte der Komplexe werden durch den schwachen Stickstoffstrom aus der thermogravimetrischen Apparatur durch den Glashahn *G* in ein Sorptionsgefäß geführt (Länge 45 cm, Breite 2 cm), dessen unteres Ende durch einen Hahn abgeschlossen wird und in dem sich destilliertes Wasser befindet. Die Azidität der entstandenen Lösung wurde durch Titration mit einer Bariumhydroxid-Maßlösung ermittelt und hierauf in der gleichen Lösung die Chloridionenkonzentration argentometrisch bestimmt. Auf diese Weise war es möglich, einerseits zu vergleichen, ob die Azidität der Zersetzungsprodukte lediglich durch den entweichenden Chlorwasserstoff verursacht wird, andererseits war es möglich, auf Grund des vorher festgestellten Zersetzungsverlaufs der Probe auf dem Thermogramm jene Chlorwasserstoffmenge zu bestimmen, die in den einzelnen Zersetzungsstufen der untersuchten Probe entweicht.

Um die gasförmigen Zersetzungsprodukte auch unter Zuhilfenahme der Gaschromatographie untersuchen zu können, wurde die thermische Zersetzung der synthetisierten Komplexe in die einzelnen Stufen auch in einem System von zwei Glaskölbchen vorgenommen, die der Entnahme einer Gasprobe angepaßt sind. Das untere Kölbchen (Durchmesser 5 cm) wurde nach der Füllung mit der Probe in einer inerten Atmosphäre mit einem Stopfen aus Silikonkautschuk verschlossen. Ebenso wurde das obere Kölbchen nach dem Evakuieren und Anfüllen mit Stickstoff mit einem Silikonkautschukstopfen verschlossen. Hierauf wurde der Stopfen des unteren Kölbchens mit der Probe mit einer dünnen Injektionsnadel durchstoßen, durch die Stickstoff strömte, und gleichzeitig wurde in diesen Stopfen eine gröbere Injektionsnadel eingestochen (Länge ca. 5 cm, Durchmesser etwa 1 mm), die an beiden Enden zu einer scharfen Spitze abgeschliffen war. Die herausragende scharfe Spitze wird sodann durch den Stopfen im oberen Kölbchen gestochen und durch Herausziehen der dünnen Injektionsnadel wird die Stickstoffzufuhr in das untere Kölbchen unterbrochen. Im Bedarfsfall werden durch diese Nadel noch beide Kölbchen evakuiert. Die Zersetzung des Komplexes wurde durch Eintauchen des unteren Kölbchens in ein Bad aus Silikonöl, das auf die gewünschte Temperatur erhitzt wird (die aus dem Thermogramm der Probe festgestellt wird), bewerkstelligt. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte wurden nach Beendigung der Reaktion im oberen Kölbchen durch Herausziehen der Injektionsnadel aus dem Stopfen in dessen Hals eingeschlossen, damit deren Rückreaktion mit dem festen Zersetzungsprodukt im unteren Kölbchen unmöglich gemacht wurde. Einem allfälligen Entweichen der Gase aus dem oberen Kölbchen durch die Einstiche im Kautschukstopfen kann man durch Hineinpressen noch eines Kautschukstopfens in dessen Hals verhindern. Die Gasproben kann man aus dem Kölbchen mittels einer Mikrodosierspritze entnehmen.

Die Gaschromatographie wurde auf dem Gerät der Fa. Carlo Erba, Typ P-AICD/2f, mit dem Detektor ATC/t, durchgeführt. Die Gase wurden einerseits auf einer Kolonne

(Länge 2 m, Durchmesser 6×3 mm), gefüllt mit dem Träger Chromosorb 102, bei Kolonnentemperaturen von 23 °C und 80 °C unter Überdruck des Wasserstoffs von 1 kp/cm², anderseits auf einer Kolonne (Länge 2 m), angefüllt mit dem Molekularsieb Typ 5A, bei einer Temperatur von 34 °C und einem Überdruck des Wasserstoffs von 0,3 kp/cm² analysiert.

Der Ti(III)-gehalt in den Komplexen wurde durch die Reaktion mit einer Lösung von Ammonium Eisen(III)-sulfat bestimmt. Die Chloride wurden titrimetrisch nach der Volhard-Methode und in einigen Fällen auch durch die Elementaranalyse zusammen mit dem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Bei den bisherigen Versuchen der Herstellung kristallischer Komplexe des Titan(III)-chlorids mit Alkoholen gingen die Autoren von alkoholischen Lösungen aus, aus denen sie bemüht waren, Kriställchen der Komplexe einerseits durch eine Erhöhung der Konzentration der Lösung durch Abdampfen [2–4] und anderseits durch Herabsetzung deren Löslichkeit durch eine Zugabe von Äther [10] zu erhalten. Im ersten Fall erhielten sie so kristallische Präparate des Typs $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{Alk}$ (Alk = Isopropylalkohol, *sek.* Butylalkohol und Cyclohexanol), im zweiten Fall $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ und $\text{TiCl}_3 \cdot 5\text{CH}_3\text{OH}$. Schwierigkeiten bereitet hier einerseits die hohe Löslichkeit dieser Komplexe in den Alkoholen und anderseits der Umstand, daß in der Lösung Komplexe des Typs $[\text{Ti}(\text{Alk})_6]^{3+}$ bestehen, wogegen sich in Form von Kristallen Komplexe des Typs $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{Alk}$, resp. $\text{TiCl}_3 \cdot 5\text{Alk}$ ausscheiden, so daß es bei der Kristallisation zu einer Umgestaltung der Koordinationspolyeder kommt. In gleicher Weise führt auch die Fällung mit Äther nicht zum gewünschten Ziel, u. zw. infolge der beträchtlichen Löslichkeit der erwähnten Komplexe in Äther (insbesondere der Komplexe mit Äthylalkohol und *n*-Propylalkohol).

Anders geartet ist die Situation bei der Synthese dieser Komplexe unter den im experimentellen Teil unserer Arbeit angeführten Bedingungen, daß es hier nicht zu einer Verringerung der Anzahl von koordinierten Molekülen des Alkohols kommen muß, wie dies bei der Kristallisation, resp. bei der Fällung der Lösungen der Fall ist, sondern im Gegenteil, die Anzahl der koordinierten Moleküle wächst andauernd nach und nach an [14]. Deshalb ist es auf diese Weise möglich, auch Komplexe mit einer geringeren Anzahl von koordinierten Molekülen des Liganden des Typs $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{Alk}$ herzustellen, die durch Kristallisation aus der Lösung nicht entstehen.

Der experimentelle Vorzug des angeführten Verfahrens ist die verhältnismäßig kurze Reaktionsdauer sowie auch der Umstand, daß sich die Komplexe in Form feiner Pulver bilden, die ohne weitere Aufbereitung z. B. für die Messung diffuser Reflexionsspektren, der magnetischen Suszeptibilität, evtl. für das weitere chemische Studium direkt verwendbar sind. Monokristalle

(z. B. für das Studium des Kristallgefüges) können durch Umkristallisieren dieser Pulver aus Äther hergestellt werden.

Trotz der analogen allgemeinen Zusammensetzung der $TiCl_3 \cdot 4Alk$ unterscheiden sich die Komplexe mit Methylalkohol und Äthylalkohol voneinander durch den Verlauf der thermischen Zersetzung, was darauf hinweist, daß diese Komplexe ein unterschiedliches Kristallgefüge aufweisen.

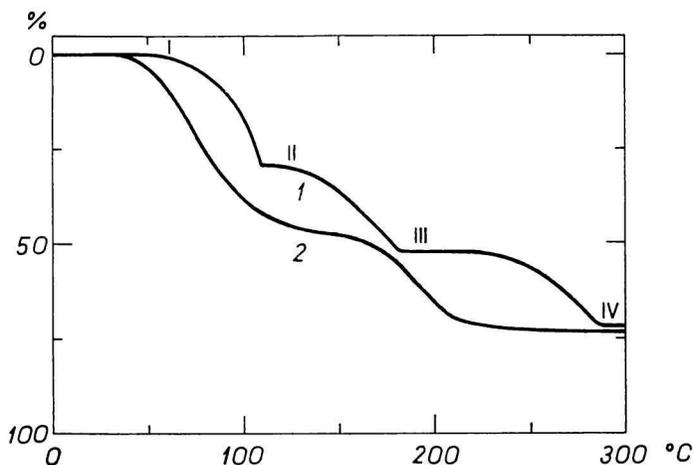
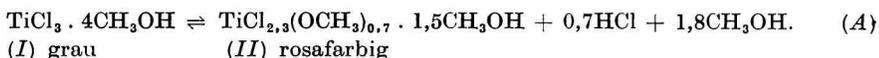


Abb. 2. Kurven der thermogravimetrischen Analyse des Komplexes $TiCl_3 \cdot 4CH_3OH$.
1. in Stickstoffatmosphäre; 2. unter vermindertem Druck (1 Torr).

Die thermische Zersetzung des pulverförmigen Komplexes $TiCl_3 \cdot 4CH_3OH$ unter dynamischen Bedingungen in der Atmosphäre strömenden trockenen Stickstoffs verläuft in drei Stufen (Abb. 2, Kurve I). In der ersten Stufe (A) werden 3 Mole Methylalkohol in Freiheit gesetzt, die jedoch im Verlauf der Diffusion durch das pulverförmige Präparat teilweise mit diesem unter Freisetzung von Chlorwasserstoff reagieren. Die Methoxidanionen substituieren hierbei in der Koordinationssphäre des Komplexes die Chloridanionen unter Bildung von Chloromethoxiden ungeänderter Zusammensetzung. Bis zu welchem Ausmaß diese Reaktion verläuft und demnach auch die Zusammensetzung des entstehenden Produktes verändert wird, hängt von den experimentellen Bedingungen ab (Korngröße und Dicke der Probe, Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases, Temperatur u. a.). Unter unseren experimentellen Bedingungen (in der thermogravimetrischen Apparatur) werden 0,7 Mol Chlorwasserstoff in Freiheit gesetzt, d. h. es ist die gleiche Alkoholmenge gebunden worden und 1,8 Mol des Methylalkohols ist aus dem Komplex

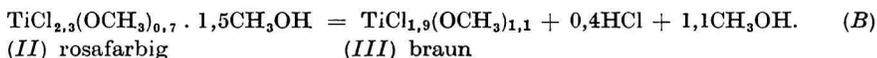
unreagiert entwichen, wie dies auch aus dem Gewichtsverlust hervorgeht:



Das rosafarbige Produkt der ähnlichen Zusammensetzung $\text{TiCl}_{2,4}(\text{OCH}_3)_{0,6} \cdot 2,1\text{CH}_3\text{OH}$ (*Analyse*: 21,80 % Ti, 14,74 % C, 4,06 % H, 38,50 % Cl) kann man auch in größerer Menge durch Erhitzen des Komplexes $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ auf die erforderliche Temperatur (90 °C) herstellen, z. B. in einem verschlossenen Reagenzglas, durch das trockener Stickstoff strömt.

Diese Stoffe weisen ein ähnliches Aussehen auf wie das rosafarbige Pulver der Zusammensetzung $\text{TiCl}_{2,28}(\text{OCH}_3)_{0,74} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, das durch Erhitzen des Komplexes $\text{TiCl}_3 \cdot 5\text{CH}_3\text{OH}$ auf 100 °C im Vakuum hergestellt wird [10]. Demgegenüber erhielten die Autoren [10] beim Erhitzen des Komplexes $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ unter den angeführten Bedingungen ein Produkt der annähernden Zusammensetzung $\text{TiCl}_{2,39}(\text{OCH}_3)_{0,62} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ wie unser rosafarbiges Präparat, jedoch von brauner Färbung. Hier muß darauf hingewiesen werden, daß sich, wie dies aus dem Thermogramm des Komplexes $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ (Abb. 2, Kurve 2) hervorgeht, Vakuum für die Herstellung der angeführten Komplexe nicht eignet, da unter diesen Bedingungen die thermische Zersetzung direkt zum braunen Produkt verläuft.

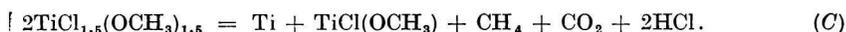
Das Produkt von brauner Färbung entsteht in der Stickstoffatmosphäre erst in der zweiten Stufe der Zersetzung (B), in der das verbliebene Mol des koordinativ gebundenen Methylalkohols in Freiheit gesetzt wird, wobei teilweise wiederum eine Methanolyse verläuft



Das in größerer Menge im Reagenzglas hergestellte Präparat wies ein ähnliches Aussehen und auch eine ähnliche Zusammensetzung auf, $\text{TiCl}_{1,74}(\text{OCH}_3)_{1,28} \cdot 0,1\text{CH}_3\text{OH}$ (*Analyse*: 28,70 % Ti, 9,84 % C, 2,41 % H, 37,09 % Cl).

Im Verlauf der weiteren Zersetzung entsteht ein schwarzes pyrophores Pulver (IV), enthaltend 50,3 % Ti und 24,1 % Cl, was annähernd der Zusammensetzung $0,4\text{Ti} + 0,6\text{TiCl}(\text{OCH}_3)$ entspricht. Dessen Zusammensetzung ist bisher nicht verlässlich aufgeklärt. Da in den gasförmigen Zersetzungsprodukten kein Titan(IV)-chlorid, resp. keine dessen Derivate nachgewiesen wurden, handelt es sich daher nicht um eine Disproportionierung wie im Fall des Komplexes des Titan(III)-chlorids mit Tetrahydrofuran [17]. Gleichermaßen handelt es sich hier auch nicht um ein Analogon der Zersetzung von Aluminiummethoxid, wo in den gasförmigen Produkten durch die Gaschromatographie Äthylen identifiziert wurde [18, 19].

Bei den von uns hergestellten Komplexen wurde durch die Gaschromatographie und die chemische Analyse festgestellt, daß in den ersten beiden Zersetzungsstufen Methylalkohol und Chlorwasserstoff gebildet werden, während in der dritten Stufe Methan in erheblicher Menge entstand (wobei auch eine kleine Menge HCl und CO₂ festgestellt wurde). Zugleich konnte bestätigt werden, daß die Azidität der Lösung, die durch Absorption der gasförmigen Produkte in Wasser entstanden ist, ausschließlich durch Chlorwasserstoff verursacht wird. Im Hinblick darauf kann man die Vermutung aussprechen, daß es sich hier wahrscheinlich um eine Reaktion handelt, die schematisch durch folgende Gleichung dargestellt werden kann



In analoger Weise kann auch der Verlauf der thermischen Zersetzung der übrigen Komplexe analysiert werden. Bei der Zersetzung des blauen Komplexes (I) der Zusammensetzung $\text{TiCl}_3 \cdot 5\text{CH}_3\text{OH}$ (Abb. 3) bilden sich nach und nach die Produkte $\text{TiCl}_{2,6}(\text{OCH}_3)_{0,4} \cdot 1,6\text{CH}_3\text{OH}$ (II, rosafarbig), $\text{TiCl}_{1,7}(\text{OCH}_3)_{1,3}$ (III, braun) und $0,4\text{Ti} + 0,6\text{TiCl}(\text{OCH}_3)$ (IV, schwarz).

Bei der thermischen Zersetzung des hellblauen Komplexes $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (I) (Abb. 4) entstehen allmählich Chloroäthoxide der veränderten Zusammensetzung $\text{TiCl}_{2,7}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{0,3} \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (II, grau), $\text{TiCl}_{1,1}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{1,9}$ (III, braun) und $0,4\text{Ti} + 0,6\text{TiCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ (IV, schwarz).

Die thermische Zersetzung der Titan(III)-chlorokomplexe mit höheren Alkoholen verläuft bereits im wesentlichen zweistufig (mit Ausnahme der Komplexe $\text{TiCl}_3 \cdot 3i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ und $\text{TiCl}_3 \cdot 4i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, wo man zu Beginn

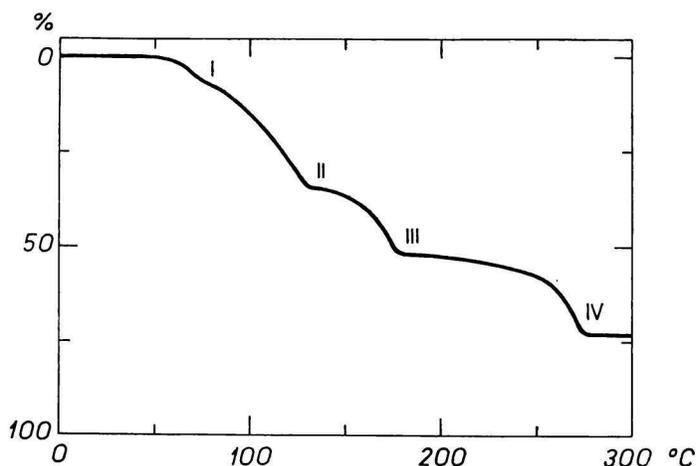


Abb. 3. Kurve der thermogravimetrischen Analyse des Komplexes $\text{TiCl}_3 \cdot 5\text{CH}_3\text{OH}$.

der Zersetzung auf dem Thermogramm eine wenig deutliche Krümmung beobachten kann) (Abb. 5 und 6). In sämtlichen Fällen entsteht außer Alkohol auch Chlorwasserstoff als Folge der Alkoholyse.

Mit Rücksicht auf den komplizierten Verlauf der Zersetzung und der Bildung von Halogenoalkoxiden von veränderter Zusammensetzung kann die Thermogravimetrie der erwähnten Titan(III)-komplexe mit Alkoholen nicht für

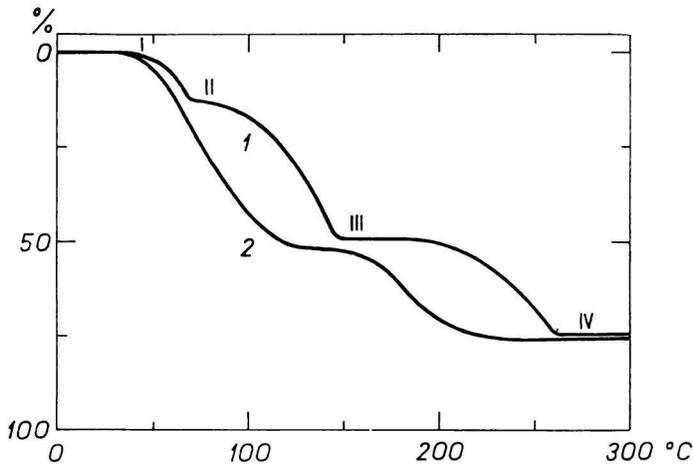


Abb. 4. Kurven der thermogravimetrischen Analyse des Komplexes $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. 1. in Stickstoffatmosphäre; 2. unter vermindertem Druck (1 Torr).

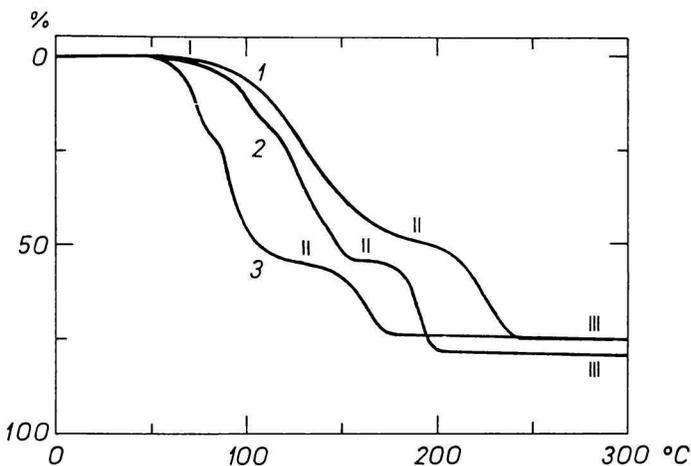


Abb. 5. Kurven der thermogravimetrischen Analyse der Komplexe $\text{TiCl}_3 \cdot 3n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (Kurve 1); $\text{TiCl}_3 \cdot 4i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (Kurve 2); $\text{TiCl}_3 \cdot 3i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (Kurve 3).

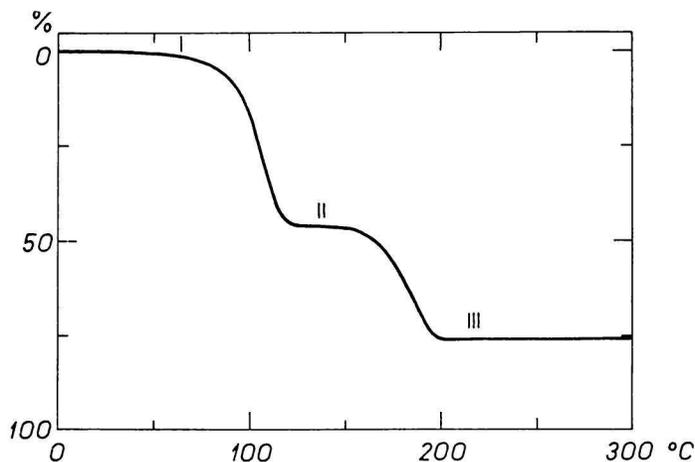


Abb. 6. Kurve der thermogravimetrischen Analyse des Komplexes $\text{TiCl}_3 \cdot 3i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

analytische Zwecke nutzbar gemacht werden. Diese Methodik bietet indessen neue Möglichkeiten für die Herstellung von Titan(III)-alkoxiden, die bisher durch unterschiedliche Verfahren synthetisiert wurden [20, 21].

Für die Durchführung der gaschromatographischen Analyse und ebenso für dessen wertvolle Diskussionsbeiträge danken wir Herrn Dipl. Ing. O. Mlejnek, CSc., vom Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe, Bratislava. Herrn Dipl. Ing. C. Peciar vom Chemischen Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava, danken wir für die Durchführung der Elementaranalyse.

SYNTÉZA A TERMOGRAVIMETRICKÉ ŠTÚDIUM KOMPLEXOV CHLORIDU TITANITÉHO S ALIFATICKÝMI ALKOHOLMI

M. Zikmund, L. Štepničková, K. Hrnčiarová

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied,
Bratislava

Syntetizovali sa tuhé komplexy zloženia $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{TiCl}_3 \cdot 3n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{TiCl}_3 \cdot 3i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ a $\text{TiCl}_3 \cdot 3i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$. Termogravimetricky sa sledoval priebeh ich termického rozkladu v inertnej atmosfére, ako aj priebeh termického rozkladu tuhých komplexov $\text{TiCl}_3 \cdot 5\text{CH}_3\text{OH}$ a $\text{TiCl}_3 \cdot 4i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Zistilo sa, že pri termickom rozklade dochádza k čiastočnej alkoholýze, pričom sa charakterizovalo zloženie a vlastnosti vzniknutých halogenoalkoxidov titanitých.

ПОЛУЧЕНИЕ И ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
КОМПЛЕКСОВ ХЛОРИДА ТРЕХВАЛЕНТНОГО ТИТАНА
С АЛИФАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ

М. Зикмунд, Л. Штепничкова, К. Грнчiarова

Институт неорганической химии Словацкой академии наук,
Братислава

Были получены твердые комплексы состава $TiCl_3 \cdot 4C_2H_5OH$, $TiCl_3 \cdot 4C_2H_5ON$, $TiCl_3 \cdot 3n-C_3H_7OH$, $TiCl_3 \cdot 3i-C_3H_7ON$ и $TiCl_3 \cdot 3i-C_4H_9ON$. Термогравиметрически изучался ход их термического разложения в инертной атмосфере, а также ход термического разложения твердых комплексов $TiCl_3 \cdot 5C_2H_5OH$ и $TiCl_3 \cdot 4i-C_3H_7ON$. Нашли, что при термическом разложении происходит частично алкоголиз, причем была дана характеристика состава и свойств образовавшихся галогеноалкоксидов трехвалентного титана.

Перевела Т Диллингерова

LITERATUR

- Hartmann H., Schläfer H. L., *Z. phys. Chem.* **197**, 116 (1951).
- Hartmann H., Schläfer H. L., Hansen K. H., *Z. anorg. allgem. Chem.* **284**, 153 (1956).
- Hartmann H., Schläfer H. L., Hansen K. H., *Z. anorg. allgem. Chem.* **289**, 40 (1957).
- Schläfer H. L., Götz R., *Z. anorg. allgem. Chem.* **328**, 1 (1964).
- Schläfer H. L., Götz R., *Z. phys. Chem. (Frankfurt)* **41**, 97 (1964).
- Avvakumov V. I., Garifianov N. S., Semenova E. I., *Ž. eksp. teor. fiz.* **39**, 1215 (1960).
- Garifianov N. S., Semenova E. I., Usačeva N. F., *Ž. strukt. chim.* **3**, 596 (1962).
- Garifianov N. S., Danilova A. V., Šagidullin R. R., *Optika i spektroskopija* **13**, 212 (1962).
- Mador I. L., Rekers L. J., U. S. Pat. 3 001 623 (1962).
- Giggenbach W., Brubaker C. H., *Inorg. Chem.* **7**, 129 (1968).
- Zikmund M., Foniok R., Valent A., *Chem. zvesti* **19**, 723 (1965).
- Perrin D. D., Armarego W. L. F., Perrin D. D., *Purification of Laboratory Chemicals*. Pergamon Press, Oxford 1966.
- Keil B. (Editor), *Laboratorní technika organické chemie*. Nakladatelství ČSAV, Praha 1963.
- Zikmund M., Valent A., Štepičková L., *Chem. zvesti* **21**, 901 (1967).
- Zikmund M., Foniok R., Valent A., *Chem. zvesti* **19**, 854 (1965).
- Proks I., *Chem. zvesti* **20**, 697 (1966).
- Kern J., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 1105 (1962).
- Gál G., Krasznai E., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **16**, 369 (1958).
- Pfeifer G., Flóra T., *Magyar Kém. Folyóirat* **71**, 343 (1965).
- Nesmejanov A. N., Nogina O. V., Frejdlina R. Ch., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **95**, 813 (1954).
- Winter G., *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **2**, 161 (1966).

Bei der Redaktion eingegangen am 30. August 1968

Adresse der Autoren:

Dipl. Ing. RNDr. Miroslav Zikmund, CSc., Dipl. Ing. Ludmila Štepičková,
Klára Hrnčiarová, Ústav anorganické chemie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta 5.