

SUMMARY

The preparation of complex salts $\{M(\text{DMF})_6(\text{ClO}_4)_n\}$ ($M = \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Al}^{\text{III}}, \text{Ga}^{\text{III}}; \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}$) and $\{M(\text{DMF})_4(\text{ClO}_4)_2\}$ ($M = \text{Be}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$) is described, which involves simple replacement of water by dimethylformamide (DMF). Spectral data are given for the transition metal complexes. They clearly show that the carbonyl oxygen atom functions as donor atom. The spectra of dimethylformamide-, dimethylsulfoxide-, and aquo-complexes are compared.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule

211. Bromokomplexe des Kupfers in Acetonitril

von **W. Schneider** und **A. v. Zelewsky**

(7. VI. 63)

Das Tatsachenmaterial der messenden Komplexchemie betrifft zur Zeit fast ausschliesslich Verhältnisse in wässrigen Lösungen¹⁾, während nur in Einzelfällen Koordinationsphänomene in organischen Medien mit einiger Gründlichkeit quantitativ untersucht worden sind²⁾. Dies mag teilweise auf methodischen Schwierigkeiten beruhen, indem die für wässrige Medien geeigneten Methoden nicht ohne weiteres übertragbar sind³⁾. Man hat organische Lösungsmittel bisher vorwiegend benützt, um Komplexe zu stabilisieren, die in wässrigem Medium nur bei höheren Ligandkonzentrationen erscheinen. Als Beispiel seien die Chlorokomplexe des Cu^{II} erwähnt, deren individuelle Bildungskonstanten in wässrigem Medium ≤ 1 betragen⁴⁾. Man hat Halogenokomplexe der ersten Übergangsreihe spektrophotometrisch u. a. in Alkoholen⁵⁾, Nitromethan⁶⁾, Dimethylsulfoxid⁷⁾, Dimethylformamid, Acetonitril und Tributylphosphat^{2) 8) 9)} nachgewiesen. In keinem dieser Medien ist aber ein vollständiger Satz von Bildungskonstanten oder die Zusammensetzung aller jener Komplexe eindeutig ermittelt worden, die darin in messbarer Konzentration auftreten. Wir berichten in dieser Arbeit über Untersuchungen,

¹⁾ J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH & L. G. SILLÉN, «Stability Constants», Spec. Publ. No 7, The Chemical Soc., London 1958.

²⁾ z. B. Arbeiten über Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe von Co^{II} in Acetonitril: L. I. KATZIN & E. GEBERT, J. Amer. chem. Soc. 72, 5464 (1950); W. LIBUS, Rockniki Chemii 34, 29 (1960); 35, 411 (1961); Proc. 7. ICCS, Stockholm 1962, S. 349; D. A. FINE, J. Amer. chem. Soc. 84, 1139 (1962).

³⁾ L. FISCHER, G. WINKLER & G. JANDER, Z. Elektrochem. 62, 1 (1958).

⁴⁾ J. BJERRUM, Mat. fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 22, No 18 (1946).

⁵⁾ E. M. KOSOWER, R. L. MARTIN & V. W. MELOCHE, J. Amer. chem. Soc. 79, 1509 (1957).

⁶⁾ N. S. GILL & R. S. NYHOLM, J. chem. Soc. 1959, 3997.

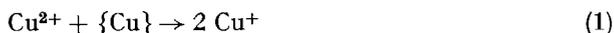
⁷⁾ F. A. COTTON & R. FRANCIS, J. Amer. chem. Soc. 82, 2986 (1960).

⁸⁾ a) C. FURLANI & G. MORPURGO, Z. physikal. Chem. (N.F.) 28, 93 (1961); b) C. FURLANI & A. FURLANI, J. inorg. nucl. Chemistry 19, 51 (1961); c) C. FURLANI & G. MORPURGO, Theor. chim. Acta 7, 102 (1963).

⁹⁾ M. BAAZ, V. GUTMANN, G. HAMPEL & J. R. MASAGUER, Mh. Chem. 93, 1416 (1962).

welche das letztere Problem im Falle der Koordination von Cu^{I} und Cu^{II} mit Bromid in Acetonitril betreffen. Im Anschluss daran werden zur Diskussion auch Daten über Bromo- und Chloro-Komplexe in anderen organischen Medien herangezogen.

1. Die Stabilität von Cu^{II} und Cu^{I} in Acetonitril. – Auf Grund polarographischer Studien haben KOLTHOFF & GOETZEE¹⁰⁾ signifikant verschiedene Eigenschaften von Cu^{II} in Acetonitril und Wasser gefunden. Nach ihren Daten liegt das Redoxpotential $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ (solvatisierte Ionen) ganz im Gegensatz zu den Schätzungen von PLESKOW & STREHLOW¹¹⁾ um 1,5 V über demjenigen des Paares $\text{Cu}^+/\{\text{Cu}\}$,



und die freie Enthalpie der Reaktion (1) beträgt demnach in Acetonitril $\Delta G(1) \approx -17$ kcal (pro Mol Cu^+) gegenüber $+8$ kcal in Wasser. Ausserdem hat man für Reaktion (2) in Acetonitril $\Delta G(2) \approx -5$ kcal gegenüber $+21$ kcal in Wasser¹²⁾. Man kann zeigen, dass die ausgeprägte Stabilisierung des Cu^{I} im Nitrilkomplex der dominierende Faktor für das unterschiedliche Verhalten in beiden Lösungsmitteln sein muss: Selbst im Wasser-Acetonitril-Gemisch mit nur 30% Acetonitril lässt sich polarographisch Cu^{2+} an der rotierenden Pt-Mikroelektrode reversibel zu Cu^+ , und erst dieses dann zu Cu^0 reduzieren, wobei beide Wellen gleiche Höhen besitzen und das Halbwellenpotential gegenüber demjenigen im wasserfreien Medium um etwa 0,6 V verschoben ist^{10) 13)}. Man versteht nun auch die gegenüber Wasser stark erhöhte Löslichkeit der Cu^{I} -Halogenide in Acetonitril. Die Konzentration der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung von CuBr ist ca. 0,6M, und beim Einengen bzw. Verdünnen mit unpolarem Lösungsmittel kristallisiert das Solvat $\{\text{CuBr}, \text{CH}_3\text{CN}\}$ aus¹⁴⁾. Ein Tetrasolvat $\{\text{CuNO}_3, 4\text{CH}_3\text{CN}\}$ ist schon lange bekannt¹⁵⁾, während das entsprechende Tetrafluoroborat und Perchlorat kürzlich von HATHAWAY erwähnt worden sind^{16) 17)}.

Das Perchlorat wird am besten ausgehend von $\{\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \text{ aq.}\}$ durch Reduktion mit Kupfer in Acetonitril dargestellt. Wir haben festgestellt, dass es auch in langsamer Reaktion gebildet wird, wenn verdünnte Lösungen von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Acetonitril entwässert werden, indem rücklaufendes Lösungsmittel in der SOXHLET-Apparatur über Aluminiumoxid geleitet wird; dabei wird das Lösungsmittel unter Deprotonierung oxydiert, und beim Versetzen mit kleinen Anteilen Wasser erscheint das kristalline $\{\text{CuClO}_4, 4\text{CH}_3\text{CN}\}$.

Bei den erwähnten Tetrasolvaten ist das Komplex-Ion $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]^+$ wahrscheinlich Bestandteil des Kristalls wie auch der Lösung. Aus eigenen Leitfähigkeitsmessungen beschränkter Genauigkeit geht hervor, dass die drei Salze NR_4ClO_4 , NR_4Br ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) und $\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4\text{ClO}_4$ im Konzentrationsbereich $0,8 \cdot 10^{-3}$ bis

¹⁰⁾ I. M. KOLTHOFF & J. F. COETZEE, J. Amer. chem. Soc. 79, 1852 (1957).

¹¹⁾ T. PAVLOPOULOS & H. STREHLOW, Z. physikal. Chem. (N.F.) 2, 89 (1954); s.a. Zit. 3), S. 20.

¹²⁾ Die Daten von Zit. 10) gelten für 25° und Konz. 0,1M an Trägerelektrolyt NaClO_4 .

¹³⁾ Im Acetonitril-Wasser-Gemisch solvatisiert auch Ag^{I} bevorzugt mit dem Nitril: H. STREHLOW & H. M. KOEPP, Z. Elektrochem. 62, 373 (1958).

¹⁴⁾ A. NAUMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 47, 247 (1914).

¹⁵⁾ H. H. MORGAN, J. chem. Soc. 123, 2901 (1923).

¹⁶⁾ B. J. HATHAWAY & D. G. HOLAH, Proc. 7. ICCS, Stockholm 1962, S. 47.

¹⁷⁾ B. J. HATHAWAY, D. G. HOLAH & A. E. UNDERHILL, J. chem. Soc. 1962, 2444.

$5 \cdot 10^{-2} M$ innerhalb von ca. 10% dieselbe molare Leitfähigkeit besitzen (Fig. 1). Eine Auswertung der Daten nach SHEDLOVSKY¹⁸⁾ zeigt, dass der Zahlenwert für die thermodynamische Stabilitätskonstante des Ionenpaares $Cu(NCCH_3)_4^+ (ClO_4)^-$ im Bereich 20 bis 40 liegen muss; DAVIES¹⁹⁾ gibt für $NR_4^+ Br^-$ ($R = C_2H_5$) den Wert 22 (25°) an und POPOV & SKELLY²⁰⁾ fanden für $NR_4^+ Br^-$ ($R = CH_3$) bei derselben Temperatur 41,5. Bei den quaternären Ammoniumsalzen verhält sich das Bromid wie das Perchlorat. Wie Fig. 1 zeigt, beträgt die molare Leitfähigkeit von

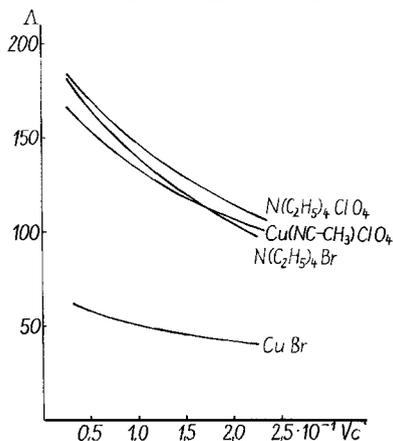
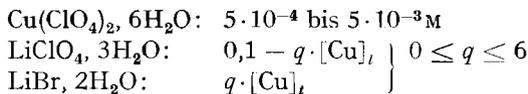


Fig. 1. Molare Leitfähigkeit Λ von 1:1 Elektrolyten in Acetonitril
 Λ in $\Omega^{-1} \text{ cm}^2$; c in Mol/l; 20°.

$CuBr$ in Acetonitril aber nur etwa einen Drittel von derjenigen von $CuClO_4$. Ausserdem ist es nicht möglich, den Kurvenverlauf mit zwei Parametern (Λ_0 , K) nach SHEDLOVSKY'S Modifikation des ONSAGER'schen Grenzgesetzes auszudrücken. Das beweist, dass $Cu(NCCH_3)_4^+$ und Br^- nicht nur ein Kontaktpaar bilden, sondern dass das Anion das Acetonitril aus der ersten Koordinationssphäre verdrängt, ein Prozess, der sogar die Bildung von Polynuclearen einleitet und dessen Endstufe im Gebiet hoher Konzentrationen das einzige isolierbare Solvat $\{CuBr \cdot CH_3CN\}$ darstellt.

2. Bromokomplexe in Lösung. – Wir haben Lichtabsorptions- und magnetische Suszeptibilitätsmessungen kombiniert, um Aufschluss über die Teilchen zu bekommen, welche sich beim Versetzen von Kupfer(II)-perchlorat oder Kupfer(II)-bromid mit Lithium-, Tetraäthylammonium- oder Kupfer(I)-bromid in Acetonitril bilden.

2.1. *Absorptionsspektren in wasserhaltigem Medium.* Man hat die Absorptionsspektren von Lösungen folgender analytischer Konzentrationen aufgenommen:



$[Cu]_t$: totale Konzentration aller Cu^{II} - und Cu^I -Spezies.

¹⁸⁾ R. M. FUOSS & T. SHEDLOVSKY, J. Amer. chem. Soc. 71, 1496 (1949).

¹⁹⁾ C. W. DAVIES, «Ion Association», Butterworths, London 1962, S. 96.

²⁰⁾ A. I. POPOV & N. E. SKELLY, J. Amer. chem. Soc. 76, 5309 (1954).

Die effektive ionale Stärke und die Wasseraktivität können mit steigendem q -Wert nur geringen Änderungen unterliegen. Bei festgehaltener Konzentration $[\text{Cu}]_t$ sind die frischen bromidhaltigen Lösungen mit zunehmendem q intensiv gelb, grün oder violett gefärbt und bleichen beim Stehen langsam aus.

Aus den Spektren einer grossen Zahl von Einzellösungen ergeben sich zusammengefasst folgende Befunde:

$q < 1$: Im Bereich 200 bis 320 $m\mu$ (siehe Fig. 2) findet man Maxima für die Elektrontransferbanden des solvatisierten Cu^{II} und des Br^- im selben Bereich bei ca. 210 $m\mu$, des Tribromid-Ions Br_3^- bei 272 $m\mu$ ($\log \epsilon > 4$), dessen Maximum in wässriger Lösung bei 266 $m\mu$ ($\log \epsilon$ ca. 4,3) liegt²¹) und in absolutem Methanol bei 270 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,7$)²²), und schliesslich bei kleinen $[\text{Cu}]_t$, bzw. kleinen q -Werten, die viel weniger intensive Bande des elementaren Broms bei 332 $m\mu$, die meistens von der Bande des Br_3^- überdeckt wird. Brom absorbiert in Wasser bei 392 $m\mu$ ($\log \epsilon = 1,15$)²¹) und in Methanol bei 370 $m\mu$ ($\log \epsilon = 2,38$)²²). Eine Elektrontransferbande des niedersten Bromokomplexes CuBr^+ müsste im Gebiet von 270–300 $m\mu$ liegen, würde sich aber von der intensiveren des Br_3^- nicht abheben. Im langwelligen Bereich findet man die schwache Ligandfeldbande des solvatisierten Cu^{II} bei 780 $m\mu$ ($q = 0$), welche bei genügend hoher Konzentration $[\text{Cu}]_t$ unterhalb $q = 1$ etwas nach längeren Wellen verschoben wird ($[\text{Cu}]_t$ $5 \cdot 10^{-2}$, q ca. 0,5, Max. 800 $m\mu$). Dies kann auf der Anwesenheit von CuBr^+ oder eines Assoziates $(\text{Cu}^{2+})(\text{Br}_3^-)$ beruhen.

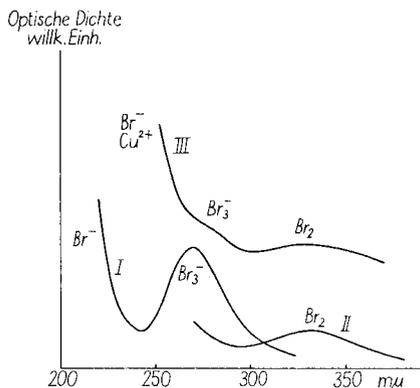


Fig. 2. UV.-Absorption in Acetonitril (0,1M LiClO_4 , $3\text{H}_2\text{O}$)

I. Elementares Brom in Gegenwart von Bromidüberschuss. II. Lösung I nach Verdünnen. III. Lösung ausgehend von Cu^{II} und Br^- , $q < 1$ (Kurve nach oben verschoben) Konzentration der einzelnen Spezies unbekannt.

$q > 1$: Experimentelle Werte: 1,33; 1,50; 1,87; 2,00; 3,06; 4,16; 4,80; 6,07. Selbst für $[\text{Cu}]_t$ ca. 10^{-3} treten schon um $q = 1$ Maxima bei 365 $m\mu$, 435 $m\mu$ und 638 $m\mu$ hervor, deren Lage bei steigendem Wert von q unverändert bleibt (siehe Fig. 3). Zusätzlich erkennt man noch eine schwache Schulter bei ca. 520 $m\mu$. Der molare Bruttoextinktionskoeffizient $\bar{\epsilon}$ ($\bar{\epsilon} = D/d[\text{Cu}]_t$; D optische Dichte, d Schichtdicke in cm) nimmt für die Bande bei 638 $m\mu$ in frischen Lösungen grössenordnungsmässig die Werte 150 ($q = 1,5$), 800 ($q = 3$), 1200 ($q = 4$), 2000 ($q = 6$) an. Die

²¹) C. K. JÖRGENSEN, Techn. Rep. No 1, 16 (1958).

²²) J.-E. DUBOIS & H. HERZOG, Bull. Soc. chim. France 1963, 57.

beiden Banden bei 365 und 435 $m\mu$ überlagern sich für tiefere q mit den Banden des Tribromid-Ions und treten dann nur als Schultern einer breiten Bande mit Zentrum 270 bis 280 $m\mu$ auf. An dieser Stelle durchläuft der Bruttoextinktionskoeffizient bei fixierter Konzentration $[Cu]_t$ ein Maximum zwischen den q -Werten 1 und 2, dem Gebiet optimaler Bildungsbedingungen für den Komplex Br_3^- .

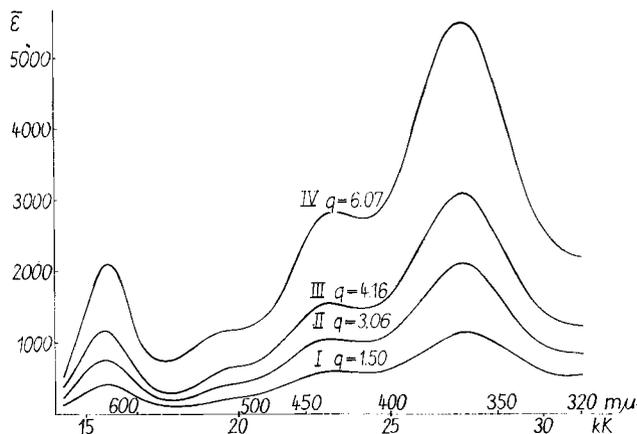


Fig. 3. Absorptionsspektren von bromidhaltigen Kupferlösungen in Acetonitril ($0,1M LiClO_4, 3H_2O$) I. $[Cu]_t = 9,33 \cdot 10^{-4}$, $q = 1,50$ (ϵ um Faktor 3 vergrössert); II. $[Cu]_t = 1,45 \cdot 10^{-3}$, $q = 3,06$; III. $[Cu]_t = 1,46 \cdot 10^{-3}$, $q = 4,16$; IV. $[Cu]_t = 1,22 \cdot 10^{-3}$, $q = 6,07$. $\bar{\epsilon}$: Bruttoextinktionskoeffizient; $q = [Br]_t/[Cu]_t$ (LiBr).

2.2. *Magnetische Suszeptibilität im wasserhaltigen Medium.* Die Suszeptibilität equilibrierter Lösungen mit $[Cu]_t = 0,1$ und q von 0 bis 6 ist in Tab. 1 und Fig. 4 angegeben. χ'_{MP} bedeutet die auf $[Cu]_t$ bezogene und für diamagnetische Anteile korrigierte molare paramagnetische Suszeptibilität.

Tabelle 1. Molare paramagnetische Suszeptibilität χ'_{MP} von Kupfer in Acetonitril, in Abhängigkeit des Bromidgehaltes

$[Cu]_t = 0,1M$ Gelöste Salze: $\{Cu(ClO_4)_2(CH_3CN)_2(H_2O)_3\}$; $\{LiBr, 2H_2O\}$. 20°

q	$[H_2O]_t$	χ'_{MP}	μ_{eff} (B. M.)
0	0,3	$1554 \cdot 10^{-6}$	1,91
1,0	0,5	$594 \cdot 10^{-6}$	
1,5	0,6	$360 \cdot 10^{-6}$	
2,0	0,7	$547 \cdot 10^{-6}$	
3,0	0,9	$1316 \cdot 10^{-6}$	1,76
4,0	1,1	$1424 \cdot 10^{-6}$	
5,0	1,3	$1447 \cdot 10^{-6}$	
6,0	1,5	$1466 \cdot 10^{-6}$	1,85

In diesen Lösungen ändern sich ionale Stärke und totale Wasserkonzentration $[H_2O]$ mit q . Tab. 2 gibt die Resultate für eine zweite Reihe, in der man die Summe der analytischen Konzentrationen



konstant gehalten hat, womit auch die Wasseraktivität besser gepuffert worden ist.

Dieses Medium ist nun aber erheblich wasserähnlicher, d. h. die Abweichungen der Suszeptibilität vom charakteristischen Wert $1550 \cdot 10^{-6}$ für Cu^{II} allein werden bedeutend geringer, was auf das erniedrigte Redoxpotential des Paares $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ zufolge bevorzugter Solvataion von Cu^{2+} und Br^- mit Wasser zurückzuführen ist.

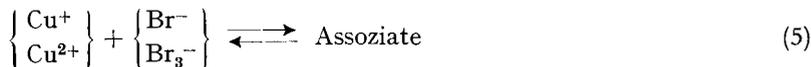
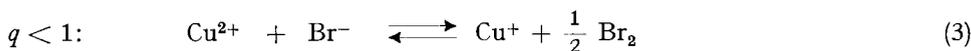
Tabelle 2. χ'_{MP} von Kupfer in Gegenwart von Neutralelektrolyt

$[\text{LiBr}, 2\text{H}_2\text{O}] + [\text{LiClO}_4, 3\text{H}_2\text{O}] = 0,75$, Cu^{II} als Hexahydrat des Perchlorates in Lösung gebracht.
 $[\text{Cu}]_t = 0,1$; 20°

q	$[\text{H}_2\text{O}]_t$	χ'_{MP}	μ_{eff}
0	2,85	$1540 \cdot 10^{-6}$	1,90
0,509	2,80	$1315 \cdot 10^{-6}$	
0,994	2,75	$1185 \cdot 10^{-6}$	
1,47	2,70	$1160 \cdot 10^{-6}$	
1,94	2,65	$1190 \cdot 10^{-6}$	
2,39	2,60	$1255 \cdot 10^{-6}$	
2,85	2,55	$1325 \cdot 10^{-6}$	
3,80	2,50	$1390 \cdot 10^{-6}$	1,81

Diskussion von 2.1 und 2.2. Während die optischen Daten gezeigt haben, dass bei $[\text{Cu}]_t \leq 5 \cdot 10^{-3}$ im ganzen Bereich $1 \leq q \leq 6$ nur ein Bromokomplex des zweiwertigen Kupfers berücksichtigt werden muss, entnimmt man Fig. 4 den Hinweis auf einen höheren Komplex, der oberhalb $q = 3$ gebildet wird. Die optischen Daten des nächsten Abschnittes werden belegen, dass es sich um den höchsten Bromokomplex CuBr_4^{2-} handelt, dessen freie Bildungsenthalpie aus dem nächsttieferen und Bromid etwas kleiner ist als jene der Assoziation von Tetraäthylammonium-Ion und Bromid. Man findet also oberhalb $q = 1$ vorerst und sogleich den Komplex CuBr_3^- oder einen polynuclearen derselben Zusammensetzung. (In Text und Gleichungen soll im folgenden stets CuBr_3^- geschrieben werden.)

Den optischen Daten kann man entnehmen, dass in der fünften Lösung der Tab. 1 alles Kupfer als CuBr_3^- vorliegt. Damit lässt sich der Verlauf der Suszeptibilität χ'_{MP} in Fig. 4 zwanglos mit Hilfe folgender Gleichgewichte qualitativ deuten:



Nach KOLTHOFF's Angaben kann man die Gleichgewichtskonstanten für (3) und (4) abschätzen (gültig für 0,1M NaClO_4 in Acetonitril bei 25°); für beide gilt der numerische Wert ca. $3 \cdot 10^{+3}$. Bei Abwesenheit von Bromokomplexen des Cu^{II} muss deshalb die Suszeptibilitätskurve in Fig. 4 zwischen die eingezeichneten Grenzgeraden a und b zu liegen kommen.

$1 \leq q \leq 3$: Den Vergleichsgeraden a und b schliessen sich oberhalb $q = 1$ bzw. 1,5 die Geraden c und d an, welche den Verlauf bei extremer Gleichgewichtslage von (6) und (7) angeben.

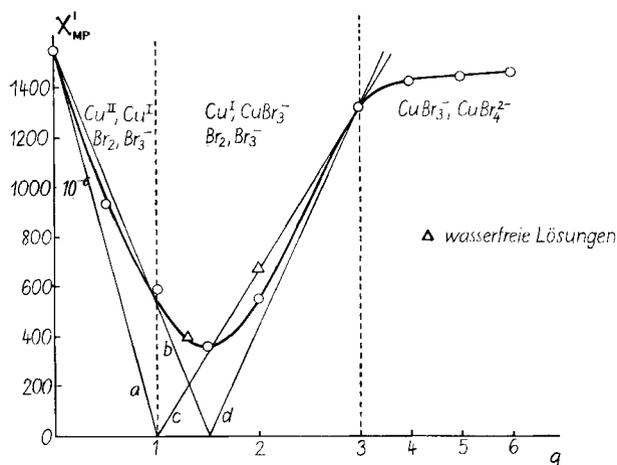
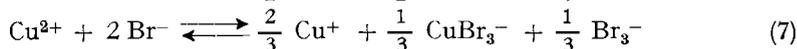
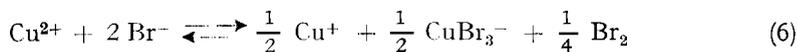


Fig. 4. Molare paramagnetische Suszeptibilität χ'_{MP} von Kupfer in Acetonitril nach Zugabe von q Mol Bromid pro Mol Cu^{II} (Siehe Tab. 1)

Verlauf für vollständige Reaktionen: a) $\text{Cu}^{\text{II}} + \text{Br}^- \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}} + \frac{1}{2} \text{Br}_2$; b) $\text{Cu}^{\text{II}} + \frac{3}{2} \text{Br}^- \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}} + \frac{1}{2} \text{Br}_3^-$; c) $\text{Cu}^{\text{II}} + 2 \text{Br}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cu}^{\text{I}} + \frac{1}{2} \text{CuBr}_3^- + \frac{1}{4} \text{Br}_2$; d) $\text{Cu}^{\text{II}} + 2 \text{Br}^- \rightarrow \frac{2}{3} \text{Cu}^{\text{I}} + \frac{1}{3} \text{CuBr}_3^- + \frac{1}{3} \text{Br}_3^-$



Man beachte, dass der eingezeichnete Wert für eine wasserfreie Lösung von CuBr_2 (Mittelwert von 3 Messungen über Bereich von $[\text{Cu}]_t$ $5 \cdot 10^{-2}$ bis $5 \cdot 10^{-1}$) die Hälfte desjenigen für die Lösung des Tribromokomplexes beträgt.

$3 \leq q \leq 6$: Praktisch alles Kupfer liegt in diesem Bereich als CuBr_3^- und CuBr_4^{2-} vor. Dabei steigt χ'_{MP} asymptotisch von $1320 \cdot 10^{-6}$ auf den signifikant höheren Wert von $1470 \cdot 10^{-6}$. DIXMIER & NORTZ²³⁾ haben für 0,2M $[\text{Cu}]_t$ in wässriger 6M HBr (q ca. 30) den Wert $1420 \cdot 10^{-6}$ erhalten und für 1M $[\text{Cu}]_t$ (q ca. 8) $1380 \cdot 10^{-6}$.

2.3. Absorptionsspektren im wasserfreien Medium. Für q -Werte oberhalb 2 hat man wasserfreies $\{\text{CuBr}_2\}$ allein und unter Zugabe von $\{\text{NR}_4\text{Br}\}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) oder $\{\text{CuBr}\}$ gelöst. Im Konzentrationsbereich $[\text{Cu}]_t$ von 10^{-3} bis 10^{-2} findet man in beiden Fällen dieselben Absorptionsbanden, welche insbesondere für $q = 3$ mit jenen übereinstimmen, die im partiell wasserhaltigen Medium (0,1M LiClO_4 , $3\text{H}_2\text{O}$) auftreten. Es bestehen also keine Hinweise auf Mischkomplexe, in welchen z. B. Cu^{II} und Cu^{I} über Halogenidbrücken verknüpft wären und die Metallzentren sich gegenseitig beeinflussen würden. Offensichtlich hat auch die Änderung im Medium keinen Einfluss auf das Spektrum des CuBr_3^- (vgl. Fig. 3 und 5). Erst bei grossem Überschuss an NR_4Br erhält man ein reines Spektrum des CuBr_4^{2-} , das schon von FURLANI^{8c)} angegeben worden ist. Erwartungsgemäss verhindert die ausgeprägtere Assoziations-tendenz des Cu^{I} die Bildung des CuBr_4^{2-} ausgehend von $\{\text{CuBr}_2\}$ und $\{\text{CuBr}\}$.

²³⁾ J. A. DIXMIER & M. NORTZ, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 237, 994 (1953). Das Vorzeichen der Differenz dieser beiden nahe beieinanderliegenden Werte ist gesichert, da eine Reihe von Messungen (q var.) für $[\text{Cu}]_t$ 0,2 und 1,0M zwei getrennte Kurven χ'_{MP} vs. q ergeben.

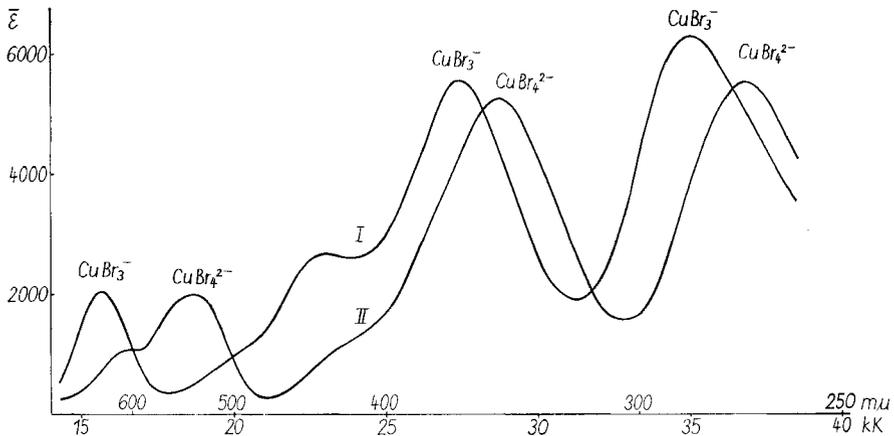


Fig. 5a. Absorptionsspektren in wasserfreiem Acetonitril

I. CuBr_3^- : CuBr_2 ($2 \cdot 10^{-2} \text{M}$) + $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Br}$ ($2 \cdot 10^{-2} \text{M}$); 0,1 mm Küvetten. Vergleichslösung mit denselben Komponenten in der Konzentration $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$. II. CuBr_4^{2-} : CuBr_2 ($1 \cdot 10^{-3} \text{M}$) in nahezu gesättigter Lösung von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Br}$; 2 mm Küvetten.

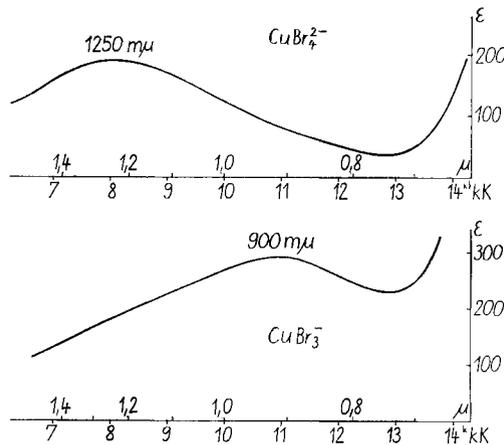


Fig. 5b. Absorptionsspektren in wasserfreiem Acetonitril
Dieselben Lösungen wie in Fig. 5a.

2.4. *Magnetische Messungen im wasserfreien Medium.* Da die Gleichgewichtslösungen der Tab. 1 und 2 bromhaltige Lösungen sind, welche Cu^{I} - und Cu^{II} -Spezies enthalten, können ähnliche Lösungen auch ausgehend von $\{\text{CuBr}\}$ und elementarem Brom hergestellt werden. Ausserdem ist es naheliegend, auch $\{\text{CuBr}\}$ und $\{\text{CuBr}_2\}$ in variablen Anteilen aufzulösen. Die in Fig. 6 eingezeichneten Werte für die Suszeptibilität χ_{MP} zeigen, dass es sich tatsächlich um äquivalente Lösungen handelt. Tab. 3 und 4 enthalten die experimentellen Angaben.

Für äquivalente Lösungen gilt $\beta = 2\alpha$. Für die Lösungen der Tab. 3 findet man erwartungsgemäss praktisch quantitative Oxydation nach (8):

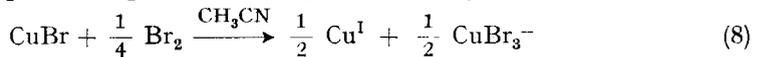


Tabelle 3. χ'_{MP} ; Ausgangskomponenten {CuBr},
 Br_2, CH_3CN
 $[Cu]_t = 0,1; 20^\circ$

α	χ'_{MP}
0,029	$89 \cdot 10^{-6}$
0,063	$216 \cdot 10^{-6}$
0,096	$243 \cdot 10^{-6}$
0,124	$368 \cdot 10^{-6}$
0,255	$661 \cdot 10^{-6}$
0,360	$680 \cdot 10^{-6}$
0,500	$662 \cdot 10^{-6}$
0,780	$430 \cdot 10^{-6}$
2,28	$289 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 4. χ'_{MP} ; Ausgangskomponenten {CuBr},
{CuBr₂}, CH₃CN
 $[Cu]_t = 0,1; 20^\circ$

β	χ'_{MP}
0,15	$148 \cdot 10^{-6}$
0,30	$403 \cdot 10^{-6}$
0,45	$600 \cdot 10^{-6}$
0,60	$714 \cdot 10^{-6}$
0,75	$684 \cdot 10^{-6}$
0,90	$682 \cdot 10^{-6}$
1,00	$687 [Cu]_t = 0,5$
1,00	$662 [Cu]_t = 0,1$
1,00	$679 [Cu]_t = 0,05$

α : die pro Formelgewicht {CuBr} zugegebenen Mole Br₂
 β : Formelgew. aufgelöstes {CuBr₂}, bezogen auf Cu_t

bis äquivalente Mengen an Cu^I und CuBr₃⁻ vorliegen. Bei weiterem Bromüberschuss kann kein weiteres Cu^I mehr oxydiert werden, weil andernfalls nur niedrige Komplexe des Cu^{II} gebildet werden könnten; die Suszeptibilität und somit der Gehalt an Cu^{II} nehmen sogar noch erheblich ab, was auf der Komplexbildung zu Br₃⁻ beruhen

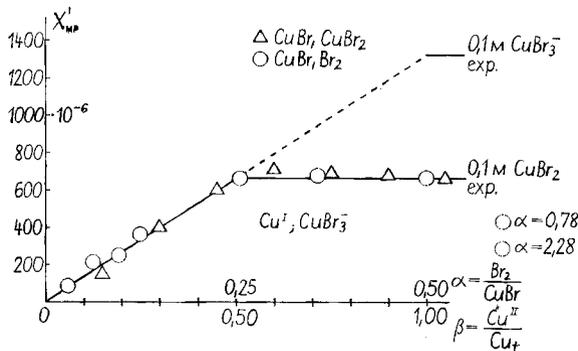
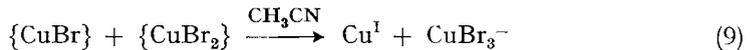
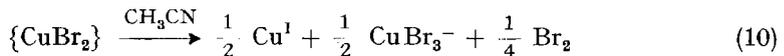


Fig. 6. Molare paramagnetische Suszeptibilität χ'_{MP} von Kupfer in den Lösungen der Tab. 3 und 4
 $[Cu]_t = 0,1$.

muss, derzufolge die Bromidaktivität abfällt und somit der Anteil an CuBr₃⁻. Ganz entsprechend hat man quantitative Bildung von CuBr₃⁻ nach (9):



ausgehend von {CuBr} allein bis zum 1:1 Gemisch mit {CuBr₂}. Überschüssiges CuBr₂ bedingt keine Veränderung des Verhältnisses der beiden Oxydationsstufen, wenn {CuBr₂} selbst nach (10) zerfällt:



Tatsächlich erhält man für χ'_{MP} innerhalb der Fehlergrenzen die Hälfte des experimentellen Wertes für $q = 3$, Tab. 1. Ausserdem entnimmt man Tab. 4, dass

die Reaktion (10) im Konzentrationsbereich $[Cu]$, 0,05 bis 0,5 praktisch vollständig nach rechts abläuft. Man kann sich leicht überzeugen, dass bei ausgezeichneter Stabilität des $CuBr_4^{2-}$ das Plateau der Fig. 6 etwas unterhalb $\chi'_{MP} = 500 \cdot 10^{-6}$ liegen müsste, bzw. die Knickstelle beim Verhältnis $\alpha = 0,167$.

3. Bromokomplexbildung im wasserfreien Acetonitril in Gegenwart von Dimethylformamid (DMF). – Dimethylformamid ist insofern ein wasserähnlicher Ligand, als es in der spektrochemischen und nephelauxetischen Reihe nahe beim Ligand H_2O liegt²⁴). Eine bevorzugte Solvatation von Cu^{2+} mit DMF muss sich in Analogie zum Einfluss des Wassers im Redoxpotential des Paares Cu^{2+}/Cu^+ auswirken. Die experimentelle Bestimmung des Gehaltes an Cu^I bei Gegenwart von Bromid kann deshalb indirekt Aufschluss über den Solvatationszustand der Metall-Ionen geben. Tab. 5 orientiert über die Untersuchung einiger Lösungen, die durch Auflösen von $\{CuBr_2\}$ und $\{Cu(ClO_4)_2, 6DMF\}$ in Acetonitril zubereitet worden sind. In Ergänzung zu den magnetischen Daten sind auch die Spektren derselben Lösungen aufgenommen worden (Fig. 7).

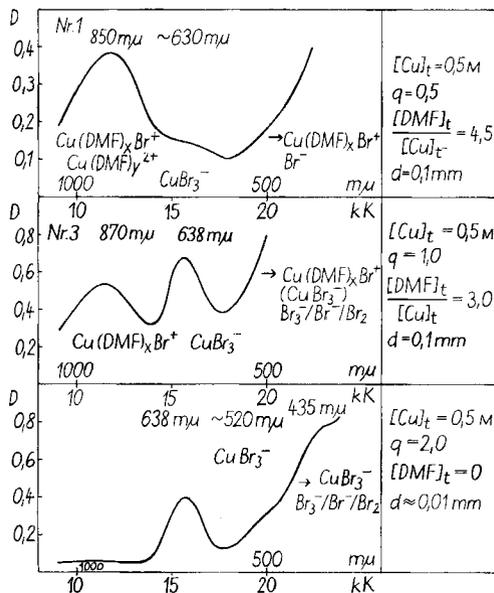


Fig. 7. Absorptionsspektren von Cu^{II} -Komplexen in Acetonitril in Gegenwart von Dimethylformamid (DMF): Lösungen Nr. 1 und 3 der Tab. 5, sowie 0,5 M $CuBr_2$ in wasserfreiem Acetonitril d: Schichtdicke der Küvetten. D: optische Dichte. Die Spezies, deren Banden sich im UV-Spektrum überlagern und den Anstieg gegen das UV. verursachen, sind angegeben (\rightarrow).

In den ersten beiden Lösungen liegt noch kein Cu^I vor, und aus der langwelligen breiten Bande um 850 mμ schliesst man auf Anwesenheit niederer Komplexe der Zusammensetzung $Cu(DMF)_x Br_y^{2-y}$ ($x < 6$; $y = 0$ und 1), denn $Cu(DMF)_6^{2+}$ absorbiert bei 810 mμ. (Eine gemischte Solvathülle aus Dimethylformamid und Acetonitril müsste eine Verschiebung nach kürzeren Wellen ergeben.) Man beobachtet schon in der ersten Lösung (Unterschuss an Bromid, $q = 0,5$) eine schwache Schulter

²⁴) W. SCHNEIDER, Helv. 46, 1842 (1963).

bei ca. 630 $m\mu$, was auf eine geringe Konzentration an CuBr_3^- hinweist. Ein deutliches Maximum bei 638 $m\mu$, entsprechend ca. 5% CuBr_3^- , tritt dann bei $q = 1$ hervor, wo der Monobromokomplex immer noch vorhanden sein muss, wie das Maximum bei ca. 870 $m\mu$ zeigt. Der Gehalt an Cu^I beträgt nun ca. 8%, und das restliche Cu^{II} hat durchschnittlich ca. 3,5 Mol DMF und ca. 0,8 Mol Br^- zur Verfügung, d. h. zur Stabilisierung von Cu^{II} in Gegenwart von äquivalenten Mengen Bromid genügen

Tabelle 5. χ'_{MP} : Ausgangskomponenten $\{\text{CuBr}_2\}$ und $\{\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2, 6\text{DMF}\}$, formale Ausgangskonz.

A und B
 $q = 2A/A + B \cdot [\text{DMF}]_t = 6B$

Nr.	$[\text{Cu}]_t$	q	$[\text{DMF}]_t$	χ'_{MP}	$\frac{[\text{DMF}]_t}{[\text{Cu}]_t}$
1	0,5	0,5	2,25	$1553 \cdot 10^{-6}$	4,5
2	0,1	0,5	0,45	$1570 \cdot 10^{-6}$	4,5
3	0,5	1,0	1,50	$1426 \cdot 10^{-6}$	3,0
4	0,5	1,5	0,75	$1162 \cdot 10^{-6}$	1,5
5	0,1	1,5	0,15	$1050 \cdot 10^{-6}$	1,5
6	0,05	1,5	0,075	$600 \cdot 10^{-6}$	1,5

3 DMF pro Cu^{II} nicht. In der vierten Lösung liegen etwa 25% Cu^I und ca. 20% CuBr_3^- vor, und beim Verdünnen werden die Solvatationsgleichgewichte zugunsten der Acetonitrilsolvate verschoben, wie der ansteigende Gehalt an Cu^I anzeigt. (Lösungen Nr. 5 und 6.)

4. Absorptionsspektren der Bromokomplexe in Acetonitril und anderen organischen Lösungsmitteln; Vergleich mit den Spektren analoger Chlorokomplexe. – Die höheren Bromokomplexe des Cu^{II} sind in den Lösungsmitteln Methanol, Äthanol, *n*-Butanol und Isopropanol⁵⁾, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid^{6c)}, Essigsäure²⁵⁾, Essigester (s. unten) und Nitromethan⁶⁾ nachgewiesen worden. Es gibt noch keine eindeutigen Belege für die Anwesenheit von 1:2 Komplexen CuBr_2 oder polynuclearen $[\text{CuBr}_2]_n$ in den erwähnten Lösungsmitteln. Im letzten Abschnitt haben wir Evidenz für das Auftreten des Monobromokomplexes (in Acetonitril stabilisiert durch koordiniertes Dimethylformamid) gefunden. Kürzlich hat HUME²⁶⁾ die Stabilitätskonstante von CuBr^+ in Methanol bestimmt, die nur wenig grösser als jene für wässriges Medium ist. Auch in Glykol (1M LiClO_4) erhält man in den Maxima bei 300 $m\mu$ und 860 $m\mu$ den Nachweis des 1:1 Komplexes (Fig. 8a). Wir halten es für wahrscheinlich, dass das Gleichgewicht (11) (L: Solvens-



partikel) allgemein in gut koordinierenden Lösungsmitteln nach rechts verschoben ist. Zu einem ähnlichen Schluss ist auch KATZIN²⁷⁾ kürzlich im Rahmen spektrophotometrischer Untersuchungen an Übergangsmetallhalogeniden in organischen Lösungsmitteln polaren Charakters gekommen. Die Annahme, CuBr_3^- enthalte kein Solvens in erster Sphäre, muss angesichts der nur wenig differierenden Banden-

²⁵⁾ K. B. YATSIMIRSKII & T. V. MAL'KOVA, Russ. J. inorg. Chemistry 6, 426 (1961).

²⁶⁾ J. C. BARNES & D. N. HUME, J. phys. Chemistry 67, 526 (1963).

²⁷⁾ L. I. KATZIN, J. chem. Physics 36, 3034 (1962).

lagen in Acetonitril, Essigester, Eisessig, Nitromethan und konzentrierter wässriger HBr geprüft werden (s. Tab. 6). In Essigester ($[\text{Cu}]_l = 10^{-3}$; $[\text{LiClO}_4, 3\text{H}_2\text{O}] = 0,1$) findet man die Banden des 1:1 Komplexes (305 und 830 $m\mu$) bei äquivalenten Mengen von Bromid, während für doppelten und dreifachen Überschuss die Maxima des CuBr_3^- auftreten (288, 375, 440 und 655 $m\mu$) (Fig. 8b). Man kann abschätzen, dass nur ca. 5% des Kupfers in diesem Medium als CuBr_3^- vorliegen, während die Banden des CuBr^+ sich nicht mehr abheben. YATSIMIRSKII & MAL'KOVA²⁵⁾ haben Bromokomplexe von Cu^{II} in wasserfreier Essigsäure untersucht. Wird Kupferacetat gelöst ($[\text{Cu}]_l = 4 \cdot 10^{-4}$) und Lithiumbromid in steigenden Mengen zugegeben, so treten für $q \sim 8$ Maxima bei 283, 370, 434 und 641 $m\mu$ auf, welche CuBr_3^- zuzuordnen sind; für q ca. 2000, Überlagerungen dieser Banden mit den folgenden ($q \sim 5000$) bei 275, 344, (435), 515 und 615 $m\mu$, welche dem Komplex CuBr_4^{2-} zukommen²⁸⁾. Auch in den verschiedenen Alkoholen, die KOSOWER⁵⁾ benützt hat, findet man in den publizierten Spektren nur die Banden des Monobromokomplexes (305 bis 315 $m\mu$), und oberhalb eines zwanzigfachen Überschusses an Bromid jene des Tetra-bromokomplexes (270–280, 340–350, 515–525 und 570–580 $m\mu$), somit keinen Hinweis auf die vollständige Serie der Bromokomplexe CuBr_n^{2-n} ($n = 1$ bis 6). Die experimentellen Angaben genügen nicht, um die Frage nach der Präsenz des ungeladenen Komplexes CuBr_2 zu beantworten. Diesen, bzw. seinen polynuclearen $[\text{CuBr}_2]_n$, würde man am ehesten in unpolaren Lösungsmitteln erwarten, gleichsam als Bruchstück des Festkörpers, der wahrscheinlich allgemein die relativ günstigste Form des 1:2 Komplexes darstellt. In der polynuclearen Form müsste man ein dem CuBr_4^{2-} entsprechendes Spektrum erwarten, weil die Mikrosymmetrie der Metallzentren dieselbe sein könnte. Es ist interessant, dass man in der violetten Lösung über dem Bodenkörper $\{\text{CuBr}_2\}$ in Mesitylen Maxima bei 530 und 620 $m\mu$ (kleinere Intensität) findet, also an denselben Stellen wie für CuBr_4^{2-} in Acetonitril (s. Tab. 6).

Die Interpretation der Spektren des CuBr_3^- und des CuBr_4^{2-} müsste bei der korrekten Symmetrie der Komplexe ansetzen. Man hat Sicherheit über die Ligand-anordnung in den Cäsiumsalzen $\{\text{Cs}_2\text{CuBr}_4\}$ und dem isomorphen $\{\text{Cs}_2\text{CuCl}_4\}$, in denen Kupfer eine deformiert tetraedrische ($T_d \rightarrow D_{2d}$) Umgebung besitzt²⁹⁾. Im Kristallspektrum des ersteren³⁰⁾ liegt das langwelligste Maximum bei 1250 $m\mu$, d. h. an derselben Stelle wie im Lösungsspektrum des CuBr_4^{2-} (Tab. 6 und Fig. 5b) in Acetonitril und wässriger HBr. Im Falle des CuBr_3^- hat man noch keine experimentellen Anhaltspunkte für die korrekte Struktur, so dass die Verschiebung analoger Elektronentransferbanden nach längeren Wellen und die gegenüber CuBr_4^{2-} nach kürzeren Wellen verschobenen Bandenmaxima der $d-d$ Übergänge nicht unmittelbar interpretiert werden können. Es ist aber interessant, die Spektren analoger Chlorokomplexe in denselben Medien heranzuziehen. Tab. 6 und Fig. 8c und 8d

²⁸⁾ Von den genannten Autoren²⁵⁾ ist die Assoziationskonstante von LiBr in Essigsäure unterschätzt worden, weshalb das Spektrum von CuBr_3^- irrtümlich dem CuBr_4^{2-} , und dessen Spektrum dem nicht existierenden Komplex CuBr_6^{4-} zugeordnet worden sind. Die Assoziationskonstante von LiBr (1:1 Assoziat) beträgt ca. 10^{+6} (M. M. JONES & E. GRISWOLD, J. Amer. chem. Soc. 76, 3247 (1954)).

²⁹⁾ Cs_2CuCl_4 : L. HELMHOLZ & L. F. KRÜH, J. Amer. chem. Soc. 74, 1176 (1952); Cs_2CuBr_4 : B. MOROSIN & E. C. LINGAFELTER, Acta crystallogr. 13, 807 (1960).

³⁰⁾ A. G. KARIPIDES & T. S. PIPER, Inorg. Chemistry 1, 970 (1962); daselbst eine Diskussion der Struktur dieser Bande.

Tabelle 6. *Absorptionsmaxima von Halogenokomplexen des Kupfers in Acetonitril, Nitromethan, Essigsäure, Essigester und wässriger HBr*In $m\mu$; Schultern in Klammern; ϵ molarer Extinktionskoeffizient

Komplex	Lösungsmittel	Maxima						Lit.
CuBr_3^-	Acetonitril ^{a)}	287	365	435	(520)	638	900	diese Arbeit und ⁸⁾
	$\log \epsilon$	3,8	3,8	3,45		3,3	2,3	
CuBr_3^-	Nitromethan	280–290	369	433		643	870	⁶⁾
	$\log \epsilon$		3,5	3,3		3,25	2,1	
CuBr_3^-	Essigsäure	283	370	434		641	870	²⁵⁾
	$\log \epsilon$	3,6	3,5	3,3		3,3	2,1	
CuBr_3^-	Essigester ^{b)}	288	375	440		655		diese Arbeit
CuBr_4^{2-}	Acetonitril	272	347	(425)	535 ^{c)}	(615) ^{c)}	1250	diese Arbeit
	$\log \epsilon$	3,7 ₄	3,7 ₂		3,3	3,0		
CuBr_4^{2-}	Essigsäure	275	344	(435)	515	(615)	1100	²⁵⁾
CuBr_4^{2-}	HBr, aq		333		512	(590)	1250	³¹⁾
CuCl_3^-	Acetonitril ^{b)}	261	315			465	900	diese Arbeit
CuCl_3^-	Essigester ^{b)}	260	307			475	900	diese Arbeit

^{a)} für 0,1M LiClO_4 , $3\text{H}_2\text{O}$ und wasserfreie Lösung^{b)} 0,1M LiClO_4 , $3\text{H}_2\text{O}$ ^{c)} Maxima der Komponenten nach Zerlegung der exp. Bande in GAUSS-Kurven

enthalten eine Reihe von Daten betreffend Monochloro- und Trichloro-Komplexe in Essigester und Acetonitril (0,1M LiClO_4 , $3\text{H}_2\text{O}$). Die naheliegendste Korrespondenz der Banden für Chloro- und Bromo-Komplexe ist in Tab. 7 angegeben.

Man hat Sicherheit in der Zuordnung der beiden langwelligsten Bandengruppen, nämlich den relativ schwachen $d-d$ Übergängen und den langwelligsten Elektrontransferbanden, die im Rahmen eines allgemeinen M.O.-Schemas nach JÖRGENSEN³¹⁾ (siehe auch Zit.^{8c)} Übergängen des Typus $\pi(\text{X}) \rightarrow 3d(\text{M})$ zugeordnet werden müssen. Dementsprechend betragen die Differenzen der Wellenzahlen ($1 \text{ kK} = 1000 \text{ cm}^{-1}$) für die korrespondierenden langwelligsten Elektrontransferbanden für die Paare

Tabelle 7. *Bandenmaxima in Acetonitril* $(m\mu$ und kK); Schultern in Klammern. Korrespondierende Banden auf derselben Zeile

CuCl_3^-	CuBr_3^-	CuCl_4^{2-}	CuBr_4^{2-}
261	287	243	272
38,3	34,8	41,2	36,8
315	365; 435	292	347 (425)
31,7	27,4; 23,0	34,2	28,9 (23,5)
465	638 (520)	403	535 (615)
21,5	15,7 (19)	24,8	18,7 (16,3)
~900	~900	1190	1250
~11	~11	8,4	8,0

³¹⁾ z. B. C. K. JÖRGENSEN, «Absorption Spectra and Chemical Bonding», Pergamon Press, 1962.

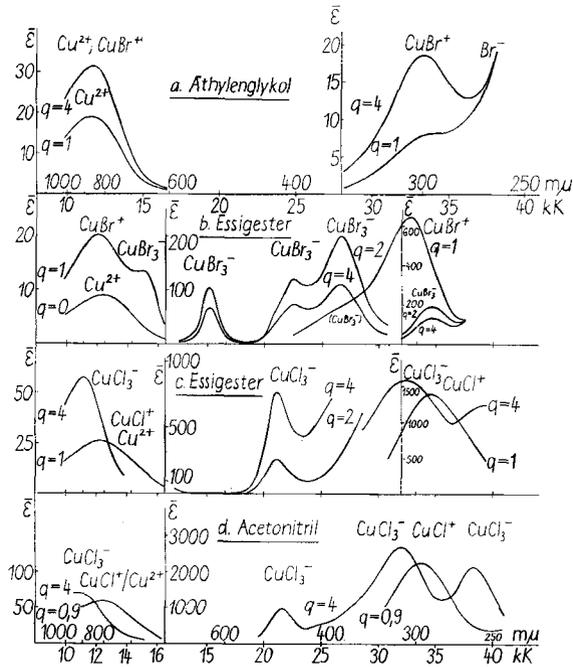


Fig. 8. Absorptionsspektren von Halogenokomplexen CuX^+ und CuX_3^- in Glykol, Essigester und Acetonitril in Gegenwart von $LiClO_4$. Die Zuordnung der einzelnen Banden zu den verschiedenen Komplexen ist angegeben. $\bar{\epsilon}$: Bruttoextinktionskoeffizient. $q = [X]_t/[Cu]_t$

a) Äthylenglykol; $[Cu]_t = 0,9 \cdot 10^{-2}$; 1,0 M $LiClO_4$. $q = 1,4$ (LiBr); b) Essigester; $[Cu]_t = 0,9 \cdot 10^{-3}$; 0,1 M $LiClO_4$, $3H_2O$. $q = 0; 1; 2; 4$ (LiBr); c) Essigester; $[Cu]_t = 0,9 \cdot 10^{-3}$; 0,1 M $LiClO_4$, $3H_2O$. $q = 1; 2; 4$ (LiCl); d) Acetonitril; $[Cu]_t = 0,9 \cdot 10^{-3}$; 0,1 M $LiClO_4$, $3H_2O$. $q = 0,9; 4$ (LiCl)

$$CuCl_3^-/CuBr_3^-: 5,8 \text{ kK}$$

$$CuCl_4^{2-}/CuBr_4^{2-}: 6,1 \text{ kK}$$

(nicht korrigiert für Unterschiede im Ligandfeldparameter und Effekte der Spin-Bahn-Kopplung). Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit JÖRGENSEN's Resultaten für oktaedrische Hexahalogenokomplexe der 2. und 3. Übergangsreihe³²⁾. Wo die Bromokomplexe benachbarte Bandenpaare unterschiedlicher Intensität besitzen, fehlen in den korrespondierenden Chlorokomplexen die unmittelbaren Anzeichen für eine Feinstruktur. Offensichtlich spielen Effekte der Spin-Bahn-Kopplung bei den Bromokomplexen eine wesentlichere Rolle (Lande-Parameter ζ_{np} für Br 2,46 kK, für Cl 0,59 kK³³⁾) und müssen für Aufspaltung und Intensitätsverteilung mitverantwortlich sein. Wir werden in einer weiteren Arbeit auf das Problem der Struktur von 1:3 Komplexen im Zusammenhang mit zusätzlichen experimentellen Daten zurückkommen.

³²⁾ C. K. JÖRGENSEN, Mol. Physics 2, 309 (1959).

³³⁾ C. K. JÖRGENSEN, «Orbitals in Atoms and Molecules», Academic Press 1963, Kap. 10.

Experimenteller Teil

1. Substanzen. – *Tetraäthylammonium-perchlorat* wurde aus käuflichem Bromid und Natriumperchlorat aus wässriger Lösung gefällt und mehrfach umkristallisiert.

Lithiumperchlorat-trihydrat hat man aus dem Carbonat und reiner Perchlorsäure erhalten und mehrfach aus Wasser umkristallisiert.

Lithiumbromid-dihydrat wurde durch Auflösen von Carbonat in dest. HBr, Kristallisieren unterhalb 40° und Trocknen im Vakuum bei Zimmertemp. gewonnen.

Kupferperchlorat-hexahydrat kristallisiert aus wässriger Lösung nach Auflösen von Kupferoxid mit Perchlorsäure bei einem Wassergehalt der Lösung von 10 Mol H₂O pro FG CuO.

Kupferperchlorat-tetrahydrat: Elektrolytkupfer wird in konz. HNO₃ gelöst. Nach Abklingen der Stickoxidentwicklung gibt man einen Überschuss (10%) an HClO₄, 2H₂O zu und treibt HNO₃ durch langsames Aufheizen bis gegen 170° aus. Die tiefblaue Schmelze erstarrt beim Abkühlen. Zur Entfernung letzter Reste HClO₄ zerkleinert man die Kruste oder lässt die Schmelze in dünner Schicht erstarren und pumpt bei 45° noch 15–20 Std. im Hochvakuum ab.

Mischsolvat {Cu(ClO₄)₂(CH₃CN)₂(H₂O)₃}: Tetrahydrat hat man wiederholt in Acetonitril aufgelöst und das Lösungsmittel über Silicagel im Exsikkator eindunsten lassen. Nach einigen Wochen hat man einheitliche Kristalle der angegebenen Zusammensetzung erhalten. FG. Ber. 398,6 Gef. 400; N/Cu Ber. 2,00 Gef. 2,03.

DMF-Solvat von Kupfer(II)-perchlorat: siehe Zit. ²⁴).

Tetraacetonitrilkupfer(I)-perchlorat: Lösungen des {Cu(ClO₄)₂, 4H₂O} in Acetonitril hat man bei Raumtemperatur mit metallischem Kupfer geschüttelt. Das kristalline Rohprodukt wurde aus Acetonitril unter Zusatz von Äther umkristallisiert. Das Produkt ist nicht sauerstoffempfindlich.

Kupfer(I)-bromid und Kupfer(II)-bromid wurden nach BRAUER³⁴) in reiner Form dargestellt.

Acetonitril: Käufliches reines Produkt wurde in einer Füllkörperkolonne (Durchm. 2 cm, Länge 70 cm, V4A Stahlwendeln) destilliert. Handelsprodukte geringerer Reinheit wurden vorerst über P₂O₅ unter Rückfluss gehalten, auf K₂CO₃ destilliert und anschliessend in der Kolonne fraktioniert.

Als *Ausgangsmaterialien* hat man durchwegs reinste Produkte (FLUKA, BDH «Analar», MERCK) verwendet.

2. Apparate und Messmethodik. – *Leitfähigkeitsmessungen* wurden mit einer Messbrücke des Typs PR 9500 (PHILIPS) ausgeführt.

Optische Messungen wurden mit dem registrierenden Doppelstrahlgerät CF4N (OPTICA) oder mit dem Modell DU (BECKMAN) vorgenommen. Es wurden Küvetten der Schichtdicken 0,01; 0,1; 1,0; 2,0 mm; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 cm verwendet. Von den einzelnen Komponenten der Messlösungen hat man Stammlösungen geeigneter Konzentration zubereitet, die im Falle der Halogenide und der Kupfersalze durch potentiometrische Titration kontrolliert worden sind. Die Dosierung der Lösungen erfolgte meistens durch Wägung.

Suszeptibilitätsmessungen wurden nach der Methode von GOUY ausgeführt. Der 4-Zoll-Magnet (Typ V-4004 der VARIAN) wurde mit konischen Polschuhen von 5 cm innerem Durchmesser ausgerüstet, der Erregerstrom mittels Stromstabilisator (V-2301 A) auf ± 0,1% stabilisiert. Bei einer maximalen Stromstärke von 4 Ampère wurde bei einem Polschuhabstand von 25 mm eine Feldstärke von 15 Kilogauss erreicht. Als Waage diente eine METTLER-Semimikrowaage (Typ H 16/14) ohne Wägeraum (Ablesegenauigkeit ± 0,02 mg, Reproduzierbarkeit ± 0,01 mg). Als Messgefässe hat man Doppelröhrchen³⁵) aus Pyrexglas benützt (Durchm. 16 mm, Länge 40 cm), in die zwei Lösungen eingefüllt werden konnten, nämlich die kupferhaltige und eine alle anderen Komponenten enthaltende (Neutralelektrolyt, Komplexbildner, evtl. dem Kupfersalz entsprechendes Zinksalz) zur fast vollständigen Kompensation des Diamagnetismus. Das Volumen der Messlösung betrug ca. 20 ml, die Füllhöhe ca. 16 cm. Zur Berechnung der paramagnetischen Suszeptibilität χ'_{MP} des Kupfers hat man den Messwert für Unterschiede in der Konzentration diamagnetischer Teilchen in Mess- und Vergleichslösung sowie für kleine Asymmetrieeffekte des Messröhrchens korrigiert³⁶). Die Eichung haben wir mit wässrigen Nickelchloridlösungen verschiedener Kon-

³⁴) G. BRAUER, Handb. der präp. anorg. Chemie, Enke, Stuttgart 1954, S. 752, 754.

³⁵) P. W. SELWOOD, «Magnetochemistry», Interscience, 1956, S. 6.

³⁶) Diamagnetische Suszeptibilitäten aus Zit. ³⁵), S. 78.

zentrationen vorgenommen, deren Suszeptibilitäten von NETTLETON & SUDGEN³⁷⁾ sehr genau bestimmt worden sind. Alle Messungen wurden bei sechs Feldstärken ausgeführt, was durch Variation des Stromes von 1,50 A bis 4,00 A in Schritten von 0,5 A erreicht wurde. Die Gewichtsänderungen bei Einschalten des Feldes betragen in unseren Lösungen 1 bis 25 mg. Die Standardabweichung in χ'_{MP} beträgt $5 \cdot 10^{-6}$ für $[Cu]_l = 0,1$, unabhängig von χ'_{MP} .

Lösungen der Tab. 3: Man hat elementares Brom in die Lösungen des CuBr gebracht, indem ein Stickstoffstrom über elementares Brom und hernach in die Acetonitrillösung geleitet wurde. Diese liess man direkt durch einen Teflonhahn in die eine Kammer des Doppelröhrchens abfliessen, ohne dass sie mit dem Verbindungsschliff in Berührung kam. Die Zusammensetzung wurde erst nach der Wägung ermittelt. Zur Bestimmung des Kupfers dampfte man ein und nahm in überschüssigem wässerigen Ammoniak auf, liess Kupfer durch Luft zu Cu^{II} oxydieren und titrierte komplexometrisch. Zur Bestimmung der Summe von Brom und Bromid hat man bei Bromüberschuss die Probe in Wasser mit suspendiertem Zinkpulver eingetragen, von Zink und Kupfer abfiltriert und im Filtrat Bromid potentiometrisch titriert.

Wir danken den Herren A. SCHADEGG und U. WITTOFF für experimentelle Mitarbeit bei den spektrophotometrischen Messungen. – Für diese Untersuchungen standen uns Mittel aus der SCHWEIZERISCHEN VOLKSWIRTSCHAFTSSTIFTUNG und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt Nr. 1940) zur Verfügung. – Herrn Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH danken wir für sein Interesse an dieser Arbeit.

SUMMARY

It is deduced from absorption spectra and susceptibilities of acetonitrile solutions containing Cu^{II} and bromide, that the lower complexes $CuBr^+$ and $CuBr_2$ are unstable with respect to Cu^I , elementary bromine and $CuBr_3^-$. The complex $CuBr_3^-$ has a low tendency to add another bromide to form $CuBr_4^{2-}$. A number of spectral data show that quite generally in organic solvents such as acetonitrile, ethyl acetate, acetic acid, nitromethane and dimethylformamide the trihalogeno-complex CuX_3^- can exist in the presence of CuX^+ , whereas CuX_2 is unstable with respect to the mono- and the tri-complex.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule

³⁷⁾ H. R. NETTLETON & S. SUDGEN, Proc. Roy. Soc. (London) A 173, 313 (1939).

212. Trioxalatokobaltat(III)-Ion in wässriger Lösung: Thermischer Zerfall und Elektronenaustausch mit Dioxalatokobaltat(II)-Ion¹⁾

von W. Schneider

(7. VI. 63)

Mit dem Solvatationszustand des Ions $CoOx_3^{3-}$ ($Ox^{2-} = C_2O_4^{2-}$) in wässriger Lösung sind unmittelbar zwei Prozesse verbunden, nämlich der Konfigurationswechsel ($a \rightleftharpoons b$) und die thermische Zersetzung nach Bruttogleichung (1):



¹⁾ W. SCHNEIDER, Habilitationsschrift, ETH Zürich 1963.