

Die magnetischen und spektroskopischen Eigenschaften einiger Peroxid-Kobaltkomplexe

Von B. JEŻOWSKA-TRZEBIATOWSKA, J. MROZIŃSKI und
W. WOJCIECHOWSKI

Mit 5 Abbildungen

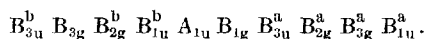
Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Für die erhaltenen Kobaltkomplexe mit den $\text{Co}^{\text{III}} - \text{O}_2 - \text{Co}^{\text{III}}$ - und $\text{Co}^{\text{III}} - \text{O}_2 - \text{Co}^{\text{IV}}$ -Kernen wurden die Absorptionsspektren im Bereich 250 bis 520 m μ , die magnetische Suszeptibilität im Temperaturbereich 84 bis 293 °K wie auch die „g“-Werte in zwei Temperaturen, 157 und 293 °K, gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse wurden auf Grund der molekularorbitalen Theorie diskutiert.

Einleitung

Zweikernige Kobaltkomplexe, die eine O_2^{2-} -Brücke enthalten, wurden bereits röntgenographisch^{1) 2)}, mittels Elektronenresonanz³⁾, magnetischen^{4) 5)} und anderen Methoden^{6) 7) 8)} untersucht. Die Ergebnisse von magnetischen Untersuchungen wurden durch VLČEK auf Grund der Molekülorbitaltheorie dargelegt⁹⁾. Unter der Voraussetzung, daß die Komplexionen die Symmetrie D_{2d} darstellen, hat VLČEK die folgende Reihenfolge der Molekülorbitalen vorgeschlagen:



1) N. G. VANNENBERG u. C. BROSSET, Acta Crystal. **16**, 247 (1963).

2) N. G. VANNENBERG, Acta Crystal. **18**, 449 (1965).

3) E. A. EBSWORTH u. I. A. WEIL, physic. Chem. **63**, 1880 (1959).

4) W. J. BIEŁOWA u. J. K. SYRKIN, Izv. Sektora Platiny A. N. SSSR 1955 vyp. 30, 109.

5) I. A. VOVMOR u. E. A. EBSWORTH, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 549 (1964).

6) W. JAKÓB u. M. OGORZALEK, Roczniki Chemii **30**, 1055 (1956).

7) A. HAIM, u. W. K. WILMARTH, J. Amer. chem. Soc. **83**, 509 (1961).

8) C. SYKES, Trans. Faraday Soc. **59**, 1325 (1963).

9) A. A. VLČEK, Trans. Faraday Soc. **56**, 1137 (1960).

Dieses Schema erklärt die Eigenschaften der Komplexe mit der $\text{Co}^{\text{III}}-\text{O}_2-\text{Co}^{\text{IV}}$ -Brücke, wie auch der Komplexe, die die $\text{Co}^{\text{III}}-\text{O}_2-\text{Co}^{\text{III}}$ -Brücke enthalten.

Auf Grund der elektronischen paramagnetischen Resonanz, welche an Lösungen des $[(\text{NH}_3)_{10}\text{Co}_2\text{O}_2]^{5+}$ -Ions bei verschiedenen Konzentrationen der Phosphorsäure gemessen wurde, stellten EBSWORTH und WEIL³⁾ fest, daß das ungepaarte Elektron, welches von dem Co^{IV} abstammt, sich bei dem Brückensauerstoff O_2 befindet, falls Zentralionen in verschiedenen Oxydationsstufen vorliegen.

Es schien uns zweckmäßig, diese Ergebnisse mit solchen, welche man aus dem Absorptionsspektrum und anderen physikalischen Messungen ableiten kann, zu vergleichen, was das Ziel der folgenden Untersuchungen war.

Darstellung und Analyse der Verbindungen. Meßmethodik

$[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{SO}_4)_2(\text{HSO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurde nach der durch GLEU und REHM¹⁰⁾ beschriebenen Methode dargestellt. Kobalt(II)-sulfat wurde in ammoniakalischer Lösung, mit Wasserstoffperoxid und Ammoniumpersulfat oxydiert. Nach Umkristallisierung der Verbindung aus 2 N Schwefelsäure wurden dunkelgrüne Kristalle erhalten, welche mit Alkohol und Äther ausgewaschen wurden.

$[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde durch tropfenweise Zugabe von konzentriertem Ammoniak zur Lösung des Kobalt(II)-nitrates und unter gleichzeitiger Durchleitung von Sauerstoff dargestellt. Die ausgeschiedenen dunkelbraunen Kristalle wurden mit konzentrierter Ammoniaklösung, welche Ammoniumnitrat enthielt, und weiterhin mit absolutem Alkohol ausgewaschen^{6) 11)}.

$\text{K}_6[(\text{CN})_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{CN})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde aus einer 0,4 M Kobaltnitratlösung die 2,1 M Kaliumzyanid enthielt, bei 0 °C durch Durchleitung von Sauerstoff dargestellt. Dabei schlägt die rötlichbraune Farbe der Lösung in dunkelbraun um⁷⁾ und innerhalb 10 Minuten tritt vollkommene Oxydation ein; nach Zugabe von Alkohol bei 0 °C erfolgt die Ausscheidung des Komplexes in Gestalt rötlichbrauner glänzender Plättchen, welche mit Alkohol und Äther ausgewaschen wurden. Zur Darstellung von $\text{K}_5[(\text{CN})_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{CN})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ verwendete man eine 0,15 M Lösung von $\text{K}_6[(\text{CN})_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{CN})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nach Zugabe eines geringen Überschusses einer 0,1-KOH-Bromlösung tritt bei 0 °C eine schnelle Oxydation des Komplexions ein. Darauf weist ein Farbumschlag der Lösung von rötlichbraun nach dunkelrot hin⁷⁾.

¹⁰⁾ K. GLEU u. K. REHM, Z. anorg. allg. Chem. **237**, 79 (1938).

¹¹⁾ A. WERNER u. A. MYLIUS, Z. anorg. allg. Chem. **16**, 262 (1898).

Nach Zugabe von Alkohol bei 0 °C scheidet sich eine dunkelrote Flüssigkeit ab, welche nach Erstarrung eine feste Kristallmasse bildet. Diese wurde mit Alkohol und Äther ausgewaschen.

Die Analysenergebnisse sind in Tab. 1 angegeben.

Tabelle 1

$K_5[(CN)_5CoO_2Co(CN)_5] \cdot 5H_2O$	ber.: N 20,13	H 1,44	Co 16,95
	gef.: N 19,80	H 1,40	Co 17,14
$K_6[(CN)_5CoO_2Co(CN)_5] \cdot H_2O$	ber.: N 21,14	H 0,3	Co 17,79
	gef.: N 21,25	H 0,33	Co 17,90
$[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5](SO_4)_2 \cdot 3H_2O$	ber.: N 21,11	H 5,62	Co 17,76
	gef.: N 21,20	H 5,54	Co 18,07
$[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5](NO_3)_4 \cdot H_2O$	ber.: N 33,45	H 5,50	Co 20,10
	gef.: N 33,65	H 5,43	Co 20,33

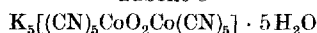
Die magnetischen Messungen wurden nach der Gouyschen Methode zwischen 80—293 °K bei den Feldstärken 4200, 5500, 6250, 7150 Oe durchgeführt.

Die Meßergebnisse sind in Tab. 2 bis 4 dargestellt.

Tabelle 2

Verbindung	Temp. °K	Magnetische Suszeptibilität	
		$-\chi_g \cdot 10^6$	$-\chi_M \cdot 10^6$
$[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5](NO_3)_4 \cdot H_2O$	293	0,0998	58,1
$K_6[(CN)_5CoO_2Co(CN)_5] \cdot H_2O$	295	0,295	195

Tabelle 3



Temp. °K	Magnetische Suszeptibilität			$\mu = 2,84 \times \{\chi_M(T - \theta)\}^{1/2}$ B. M.
	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$ nach Berücksichtigung der diamagnetischen Korrektur	
81	6,675	4639	4950	1,74
121	4,494	3123	3434	1,79
147	3,746	2603	2914	1,83
165	3,365	2338	2649	1,85
193	2,792	1940	2251	1,85
219	2,425	1685	1996	1,86
247	2,156	1498	1809	1,88
290	1,841	1289	1600	1,92

Tabelle 4
 $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{CO}(\text{NH}_3)_5](\text{SO}_4)_2(\text{HSO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Temp. °K	Magnetische Suszeptibilität			$\mu = 2,84 \times$ $\{\chi_M(T - \theta)\}^{1/2}$ B. M.
	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$ nach Berücksichtigung der diamagnetischen Korrektur	
81	7,796	5172	5508	1,58
114	5,006	3321	3657	1,62
136	4,062	2695	3031	1,65
146	3,811	2528	2864	1,67
188	2,751	1825	2161	1,68
212	2,427	1610	1246	1,71
246	2,016	1337	1673	1,73
266	1,828	1213	1549	1,74
293	1,653	1097	1433	1,76

Die Messungen der Elektronenresonanz wurden an zwei paramagnetischen Komplexen, nämlich an $\text{K}_5[\text{Co}_2\text{O}_2(\text{CN})_{10}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und an $[(\text{NH}_3)_{10}\text{Co}_2\text{O}_2](\text{SO}_4)_2(\text{HSO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei 153 °K und 293 °K durchgeführt. Man erhielt Differentialkurven des LORENTZ-Typus. Die Breite der Linie wurde durch Vergleich mit der Breite des aus Benzol umkristallisierten DPPH bestimmt, wobei die Aufnahmen unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 5 angegeben.

Tabelle 5

	Temp. °K	9	$\langle H \rangle_{1/2}$
$[\text{Co}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}](\text{SO}_4)_2(\text{SO}_4\text{H}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	157	2	226
	293	2	253
$\text{K}_5(\text{Co}_2\text{O}_2(\text{CN})_{10}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	157	2	160
	293	2	179

Die Absorptionsmessungen wurden mit Hilfe des Unicam SP-500 Spektrophotometers vorgenommen. In Tab. 6 sind die bei den einzelnen Verbindungen angewandten Lösungsmittel angegeben.

Tabelle 6

	$\text{K}_5[(\text{CN})_{10}\text{Co}_2\text{O}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_6[(\text{CN})_{10}\text{Co}_2\text{O}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[(\text{NH}_3)_{10}\text{Co}_2\text{O}_2](\text{SO}_4)_2(\text{SO}_4\text{H}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[(\text{NH}_3)_{10}\text{Co}_2\text{O}_2](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Lösungsmittel	Redestilliertes Wasser	Redestilliertes Wasser	2N H_2SO_4	NaCl-Tablette

Die optische Absorption der Verbindung $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde an gepreßten NaCl-Tabletten bei einer Konzentration der Verbindung von 1:600 bestimmt. Die Ergebnisse der Absorptionsmessungen der untersuchten Verbindungen sind in Tab. 7 und Abb. 1—4 angegeben.

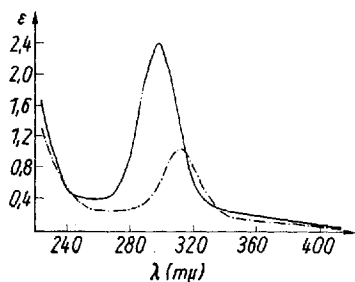


Abb. 1. ——— $\text{K}_5[\text{Co}_2\text{O}_2(\text{CN})_{10}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in Wasser,
 - - - $[\text{Co}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}](\text{SO}_4)_2(\text{HSO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 2N Schwefelsäure

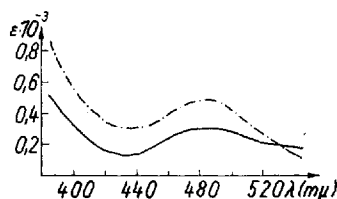


Abb. 2. ——— $\text{K}_5[\text{Co}_2\text{O}_2(\text{CN})_{10}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in Wasser,
 - - - $[\text{Co}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}](\text{SO}_4)_2(\text{HSO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 2N Schwefelsäure

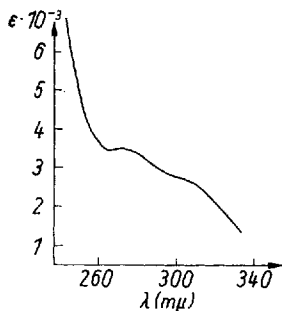


Abb. 3. Absorptionsspektrum des $\text{K}_6[\text{Co}_2\text{O}_2(\text{CN})_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Wasser

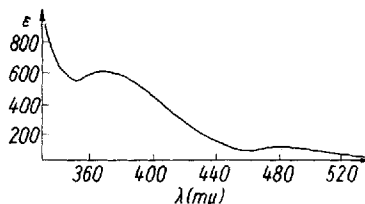


Fig. 4. Absorptionsspektrum des $\text{K}_6[\text{Co}_2\text{O}_2(\text{CN})_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Wasser

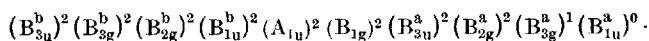
Tabelle 7

$\text{K}_6[\text{Co}_2\text{O}_2(\text{CN})_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$		$[\text{Co}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{NO}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{K}_3[\text{Co}_2\text{O}_2(\text{CN})_{10}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		$[\text{Co}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}](\text{SO}_4)_2(\text{SO}_4\text{H}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
$\lambda, \text{m}\mu$	ϵ	$\lambda, \text{m}\mu$	ϵ	$\lambda, \text{m}\mu$	ϵ	$\lambda, \text{m}\mu$	ϵ
273	3420			313	10360	297	23900
305	2500	335	1388				
		350	1242				
374	530					485	294
490	70	450	0,602	485	484	680	877

Diskussion

Unter Bezugnahme auf die röntgenographischen Untersuchungen, durch VANNERBERG²⁾ an dem Komplex $[\text{Co}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}](\text{NO}_3)_5$ durchgeführt wurden, wie auch auf die Molekülorbitalen, welche von VLČEK angegeben wurden, ergibt sich nachstehende Interpretation unserer Meßergebnisse:

Im Falle des Komplexes $\text{Co}^{\text{III}}-\text{O}_2-\text{Co}^{\text{IV}}$ ist die Füllung der Molekülorbitalen folgende:



Für diesen Komplex sind zwei Terme möglich: ${}^2\text{B}_{3g}$ und ${}^2\text{B}_{1u}$. Ein Elektronenübergang zwischen ihnen ist also spingemäßig gestattet, und in dem Spektrum dieser Verbindungen muß eine Absorptionsbande im sichtbaren Teil liegen, welche ziemlich intensiv sein sollte.

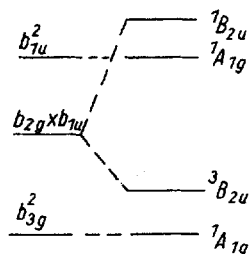
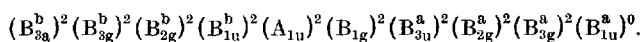
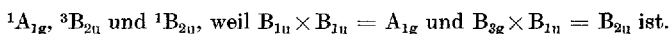


Abb. 5. Termschema für den $\text{Co}^{\text{III}}-\text{O}_2-\text{Co}^{\text{III}}$. Kern

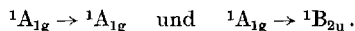
Im Falle des Komplexes $\text{Co}^{\text{III}}-\text{O}_2-\text{Co}^{\text{III}}$ ist die Füllung der Orbitalen folgende:



Diese Orbitalkonfiguration ergibt den ${}^1\text{A}_{1g}$ Term, weil $\text{B}_{3g} \times \text{B}_{3g} = \text{A}_{1g}^1$ ist. Eine andere Elektronenverteilung auf diese beiden Orbitalen ergibt die folgenden Terme:



Aus den magnetischen Messungen an $\text{K}_6[\text{Co}_2\text{O}_2(\text{CN})_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Co}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ folgt, daß der Grundterm ein Singulett ${}^1\text{A}_{1g}$ ist. Unter diesen Umständen werden zwei Absorptionsbanden beobachtet, welche den Auswahlregeln nach gestattet sind, nämlich:



Wenn man die Auswahlregel für die Indizes „g“ und „u“ berücksichtigt, dürfte der erste Übergang weniger intensiv sein. Im Falle des Komplexes $\text{Co}^{\text{III}}-\text{O}_2-\text{Co}^{\text{IV}}$ scheint es, daß die Absorptionsbande, welche dem Übergang ${}^2\text{B}_{3g} \rightarrow {}^2\text{B}_{1u}$ entspricht, bei $485 \text{ m}\mu$ liegt. Die Absorptionsbanden bei $297 \text{ m}\mu$ des Ammoniakkomplexes und bei $313 \text{ m}\mu$ im Falle des Zyankomplexes entsprechen der Übertragung des Elektrons aus den Orbitalen der Liganden auf die Orbitalen des Zentralions oder genauer auf die antibindenden Orbitalen des $\text{Co}^{\text{III}}-\text{O}_2-\text{Co}^{\text{IV}}$ -Komplexes. Im Falle des $\text{K}_6[(\text{CN})_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{CN})_5]$ -Komplexes entspricht die bei $490 \text{ m}\mu$ auftretende Absorptionsbande wahrscheinlich dem Übergang ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{A}_{1g}$, und die bei $374 \text{ m}\mu$ beobachtete Bande dem Übergang ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{2u}$.

Die übrigen Absorptionsbanden entsprechen den Übergängen der Elektronen aus den Orbitalen der Liganden auf die Orbitalen des Zentralions. Das Spektrum des analogen Ammoniakkomplexes wurde in fester Phase aufgenommen. Daher wurden wahrscheinlich nicht alle Absorptionsbanden beobachtet, und wir verzichten hier auf eine Diskussion dieser Verbindung.

Verbindungen, die $\text{Co}^{\text{III}}-\text{O}_2-\text{Co}^{\text{IV}}$ enthalten, ergaben, wie aus Tab. 5 folgt, eine paramagnetische Resonanzabsorption. Der gefundene „g“-Wert ist für beide Verbindungen gleich 2, entspricht also dem Werte eines freien Elektronenspins. Das zeugt auch dafür, daß das ungepaarte Elektron nicht zwischen die Liganden verteilt ist, sondern sich beim $\text{Co}^{\text{III}}-\text{O}_2-\text{Co}^{\text{IV}}$ -Kern, wahrscheinlich bei dem Co^{IV} -Ion befindet.

Die Messungen der paramagnetischen Resonanzabsorption wurden im Institut für Strukturforchung der Polnischen Akademie der Wissenschaften in Wrocław ausgeführt.

Wrocław, Institut für Anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Januar 1966.