

Reihenfolge $\text{CuCl}_2 > \text{PbCl}_2 > \text{FeCl}_3 > \text{CdCl}_2 > \text{CoCl}_2 > \text{MnCl}_2 > \text{NiCl}_2 > \text{HgCl}_2 > \text{ZnCl}_2$ abnimmt.

Die Tendenz zur Anlagerung von Chloridionen an Metallchloride wird umgekehrt proportional der Tendenz zur Sauerstoffkoordination sein^{1, 4}. Chloride, welche bevorzugt Lösungsmittelmolekeln über den Sauerstoff anlagern, werden dadurch als gute Chloridionendonoren, aber als schwache Chloridionenakzeptoren fungieren, während bei schwachen Solvatkomplexen das Gegenteil eintreten sollte^{1, 4}.

Die Chloridionenübergänge wurden wie bei früheren Untersuchungen durch spektrophotometrische Messungen gefärbter Ionenkomplexe verfolgt, wobei deutliche Unterschiede der Farbe oder der Farbintensität in bestimmten Spektralgebieten zwischen Komplexen verschiedenen Aufbaues bestehen. Als Indikatoren in diesem Sinne wurden zunächst in Betracht gezogen:

a) Eisen(III)-chlorid, das in Phosphoroxychlorid⁵, Phenylphosphoroxychlorid⁶ und Benzoylchlorid⁷ als Indikator verwendet wurde. Der Farbumschlag erfolgt vom solvatisierten, vermutlich teilweise assoziierten (FeCl_3) -Komplex zum tetraedrischen unsolvatisierten $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ion und umgekehrt.

b) Kupfer(II)-chlorid, das in Lösungen als solvatisiertes $(\text{Cu})_{\text{sv}}$ als $(\text{CuCl}_2)_{\text{sv}}$, $[\text{CuCl}_3]_{\text{sv}}^-$ oder als tetraedrisches $[\text{CuCl}_4]^-$ in verschiedenen Farben auftreten könnte^{8, 9}.

c) Kobalt(II)-chlorid, welches in wäßriger oder nicht-wäßriger Lösung entweder als rosa gefärbter oder als blauer Komplex auftreten kann¹⁰. Letzterer dürfte das tetraedrische Tetrachlorokobaltat sein, während ersterer das solvatisierte Kobalt(II) darstellt. Dieses haben *Schläfer* und *Opitz*¹¹ in der Lösung des Kobaltperchlorates in wasserfreiem Dimethylsulfoxyd festgestellt, in dem schon *Cotton* und *Francis*¹² Koordination über den Sauerstoff angenommen haben.

In Phenylphosphoroxychlorid, in dem sich das wasserfreie Kobalt(II)-chlorid mit blauer Farbe, also vorwiegend als Tetrachlorokobaltat löst, erfolgt durch Zugabe von Antimon(V)-chlorid unter Chloridionenübergang ein reversibler Umschlag zum rosa gefärbten oktaedrischen Solvatkomplex¹³.

⁴ M. Baaz, V. Gutmann und R. J. Masaguer, Mh. Chem. **92**, 590 (1961).

⁵ M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **91**, 537 (1960); J. Inorg. Nucl. Chem. **18**, 276 (1961).

⁶ M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **92**, 135 (1961).

⁷ V. Gutmann und G. Hampel, Mh. Chem. **92**, 1048 (1961).

⁸ Th. Moeller, J. physic. Chem. **48**, 11 (1944).

⁹ H. Remy und G. Laves, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 401 (1937).

¹⁰ A. Hantzsch und H. Carlsohn, Z. anorg. Chem. **160**, 5 (1927).

¹¹ H. L. Schläfer und H. P. Opitz, Z. Elektrochem. **65**, 372 (1961).

¹² F. A. Cotton und R. Francis, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2986 (1960).

¹³ L. Hübner, Dissertation Univ. Wien (1961).

Experimenteller Teil

Herstellung und Verdünnung der Lösungen erfolgten in der hahnfreien Apparatur nach *Baaz* und *Gutmann*¹⁴ mittels Schwenkbüretten. Das verwendete Lösungsmittel wurde durch Fraktionierung (Sdp. 33,5° bei 10⁻² Torr) und durch anschließende Kristallisation im Exsiccator (Schmp. 18,4°) gereinigt. Alle festen Metallchloride wurden als p. a. Präparate verwendet und über P₂O₅ getrocknet.

Das Hexahydrat des Kobalt(II)-chlorids sowie das Hydrat des Kupfer(II)-chlorids wurden nach *Hecht*¹⁵ mit Thionylchlorid entwässert.

Ergebnisse

Eisen(III)-chlorid

Eisen(III)-chlorid löst sich in Dimethylsulfoxyd (DMSO) bis zu etwa $c \sim 0,5$. Die orangegelben Lösungen zeigen Spektren, welche den in konzen-

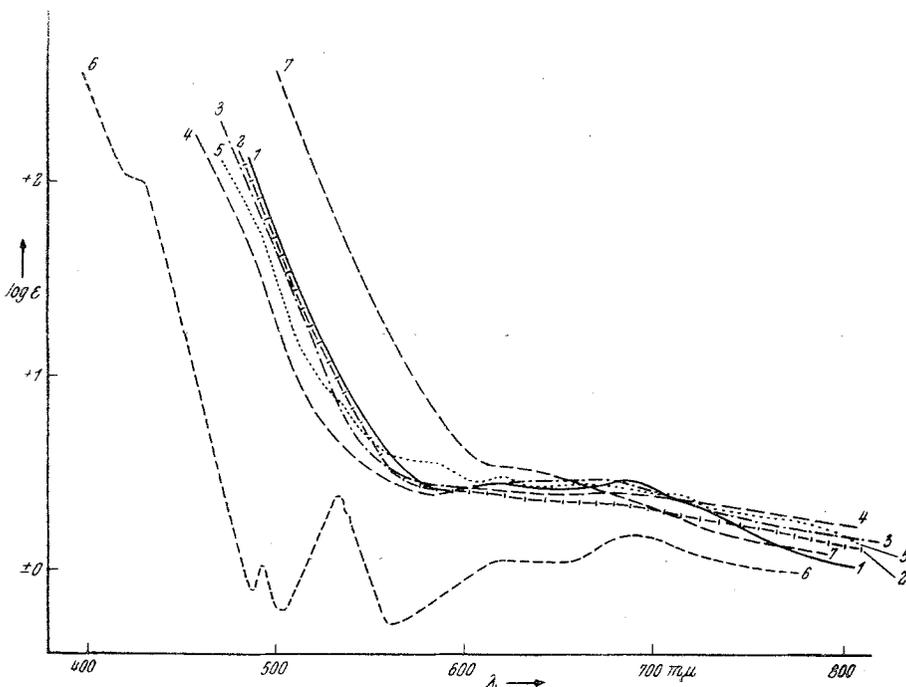


Abb. 1. Spektren von Eisen(III)-chloridlösungen

- | | |
|---|---|
| 1 FeCl ₃ in DMSO ($c \sim 1,5 \cdot 10^{-2}$) | 5 FeCl ₃ + Et ₄ NCl (Überschuß) in DMSO |
| 2 FeCl ₃ + KCl (Überschuß) in DMSO | 6 FeCl ₃ + KCl (Überschuß) in POCl ₃ |
| 3 FeCl ₃ + SbCl ₅ (Überschuß) in DMSO | (zum Vergleich) |
| 4 FeCl ₃ + HgCl ₂ (Überschuß) in DMSO | 7 FeCl ₃ in POCl ₃ (zum Vergleich) |

trierten POCl₃-Lösungen ähnlich sind, doch ist die Absorptionskante um ca. 50 mμ gegen das UV verschoben. Weder Verdünnung mit DMSO noch Zu-

¹⁴ M. Baaz und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 426 (1959).

¹⁵ H. Hecht, Z. anorg. allg. Chem. **254**, 37 (1947).

gabe starker Chloridionendonoren, z. B. Alkalichloride oder Tetraäthylammoniumchlorid, oder Akzeptoren, wie Antimon(V)-chlorid, Zinkchlorid oder Quecksilber(II)-chlorid, verändern das Spektrum wesentlich (Abb. 1). Eisen(III)-chlorid bildet somit einen sehr stabilen Komplex mit DMSO, in dem die Solvenskoordination nicht durch Chloridionenkoordination verdrängt wird. Im Gegensatz zu den Verhältnissen in wasserfreiem Triäthylphosphat¹⁶ neigt der entsprechende Eisen(III)-chlorid-Komplex in DMSO nicht

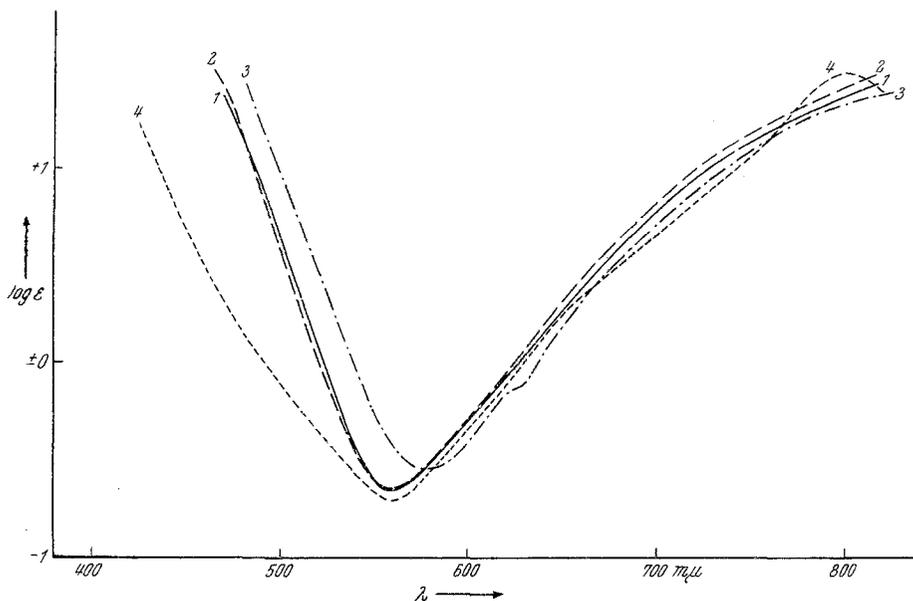


Abb. 2. Spektren von Kupfer(II)-salzlösungen in DMSO

- | | |
|--|--|
| 1 CuCl_2 | 3 $\text{CuCl}_2 + \text{SbCl}_5$ (Überschuß) |
| 2 $\text{CuCl}_2 + \text{KCl}$ (Überschuß) | 4 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2(\text{DMSO})_2$ (zum Vergleich) |

zur Autokomplexbildung¹. Damit stehen in Einklang die Stabilität des von *Schläfer* und *Schaffernicht*² präparativ dargestellten Komplexes sowie die Messungen von *Selbin* und Mitarbeitern³, welche in der Verbindung $\text{FeCl}_3 \cdot (\text{DMSO})_4$ starke Sauerstoffkoordination finden. Demnach ist Eisen(III)-chlorid als Indikator für Chloridionenübergänge in DMSO ungeeignet.

Kupfer(II)-chlorid

Kupfer(II)-chlorid löst sich in DMSO mit grünlichgelber Farbe. Das Spektrum entspricht dem des von *Schläfer* und *Opitz*¹¹ aufgefundenen oktaedrischen Komplexes in der Lösung von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2(\text{DMSO})_2$ in Dimethylsulfoxyd. Das Spektrum wird durch Zugabe von überschüssigem Alkalichlorid oder Tetraäthylammoniumchlorid nicht verändert. Auch der Zusatz von starken Chloridionenakzeptoren, wie Antimon(V)-chlorid, erbrachte keine eindeutige Veränderung des Spektrums der Lösung. Die geringe Ver-

¹⁶ D. W. Meek und R. S. Drago, 140. Meeting ACS, Chicago 1961.

schiebung der Absorption bei Zugabe speziell des Antimon(V)-chlorids kann aus der Eigenfärbung dieser Substanz erklärt werden (Abb. 2). Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der hohen Stabilität des Komplexes $\text{CuCl}_2 \cdot (\text{DMSO})$, welcher demnach in Lösung zum oktaedrischen Komplex solvatisiert wird.

Kobalt(II)-chlorid

Kobalt(II)-chlorid löst sich in DMSO bis zu $c \sim 0,01$. Bei der hohen Extinktion der blauen Lösung mußte allerdings bei geringeren Konzentrationen

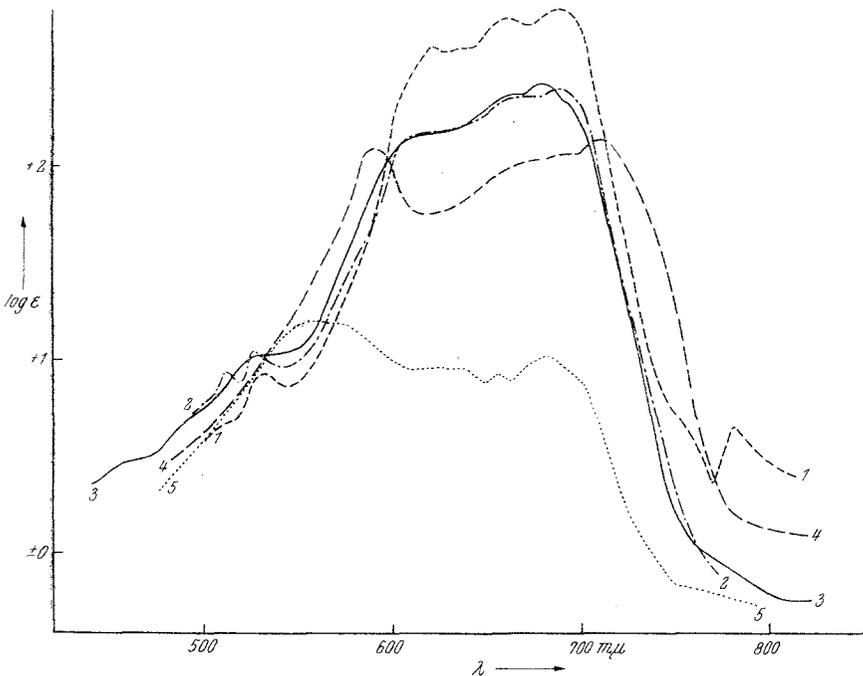
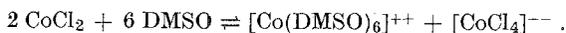


Abb. 3. Spektren des Kobalt(II)-chlorids in verschiedenen Lösungen

- | | |
|---------------|------------------------|
| 1 in 12 m HCl | 4 in PhPOCl_2 |
| 2 in 8 m HCl | 5 in POCl_3 |
| 3 in DMSO | |

($c \sim 0,007$) gearbeitet werden. Das Spektrum der blauen Lösung entspricht qualitativ und quantitativ dem in 8 m-wäßriger HCl. (Abb. 3). Zum Vergleich sei erwähnt, daß das Spektrum des Kobalt(II)-chlorids in Phenylphosphoroxychlorid¹³ dem in 6m-HCl entspricht. Es ist anzunehmen, daß das Kobalt(II)-chlorid in DMSO, wie in Lösung in wäßriger HCl, als tetrakoordinierter Komplex vorliegt, also als $[\text{CoCl}_4]^{--}$. Seine Bildung in DMSO ist durch Autokomplexbildung möglich:¹⁷



Dementsprechend bleibt bei Zusatz von Alkalichlorid oder Tetraäthylammoniumchlorid das Spektrum unverändert, ebenso bei Zusatz von Alumi-

niumchlorid (Abb. 4). Zugabe von Wasser oder von Akzeptoren zur blauen Kobaltchloridlösung bewirkt hingegen einen Umschlag der Farbe nach rosa, mit dem für den oktaedrischen Komplex charakteristischen Spektrum (Abb. 4).

Als Chloridionenakzeptoren gegenüber $[\text{CoCl}_4]^{--}$ fungieren Quecksilber(II)-chlorid und Zinkchlorid, wobei vollständiger Farbumschlag beim Molverhältnis $\text{CoCl}_2:\text{MeCl}_2 = 1:2$ erfolgt. Die quantitative Rückbildung des Tetra-

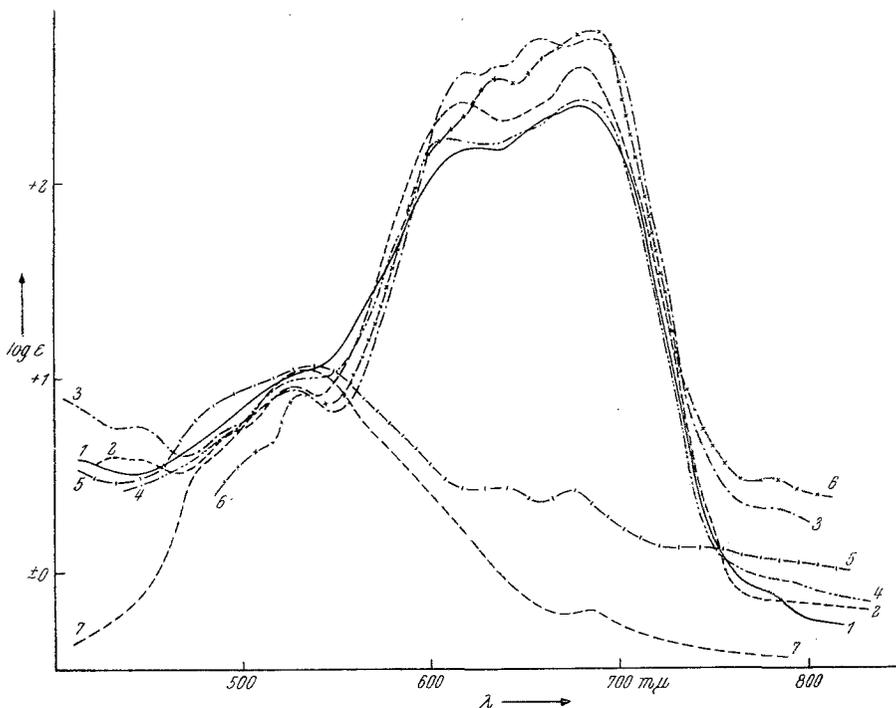
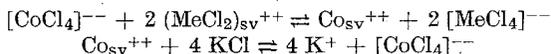


Abb. 4. Spektren von Kobalt(II)-chloridlösungen in DMSO

- | | |
|---|--|
| 1 CoCl_2 | 5 $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ |
| 2 $\text{CoCl}_2 + \text{KCl}$ (Überschuß) | 6 CoCl_2 in 12 m HCl (zum Vergleich) |
| 3 $\text{CoCl}_2 + \text{Et}_4\text{NCl}$ (Überschuß) | 7 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2(\text{DMSO})_6$ (zum Vergleich) |
| 4 $\text{CoCl}_2 + \text{AlCl}_3$ (Überschuß) | |

chlorokobaltations ist erst nach Zugabe von vier Äquivalenten Kaliumchlorid oder Tetraäthylammoniumchlorid beendet (Abb. 5).



Diskussion

Die Untersuchungen zeigen, daß Chloridionenübergänge auch in einem stark koordinierenden Lösungsmittel ohne Eigenionisation statt-

¹⁷ D. W. Meek, D. K. Straub und R. S. Drago, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6013 (1960).

finden können. Das Ausmaß der Chloridionenübergänge wird hier, ähnlich wie in einem Oxyhalogenid als Lösungsmittel, von der Stärke der Wechselwirkung zwischen gelöstem Chlorid und Solvens wesentlich beeinflusst. Die hohe Koordinationstendenz von DMSO gegenüber Eisen(III)-chlorid und Kupfer(II)-chlorid ermöglicht nicht mehr die

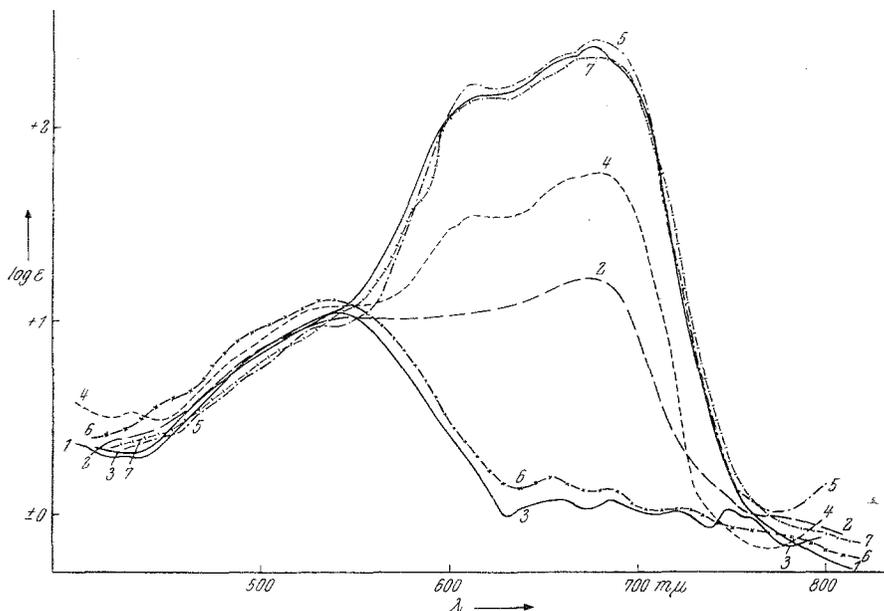


Abb. 5. Koordinationsformen des CoCl_2 in DMSO-Lösungen

- | | |
|--|--|
| 1 CoCl_2 | 5 $\text{CoCl}_2 + \text{HgCl}_2 + \text{KCl}$ (1 : 2 : 4) |
| 2 $\text{CoCl}_2 + \text{HgCl}_2$ (1 : 1) | 6 $\text{CoCl}_2 + \text{ZnCl}_2$ (1 : 2) |
| 3 $\text{CoCl}_2 + \text{HgCl}_2$ (1 : 2) | 7 $\text{CoCl}_2 + \text{ZnCl}_2 + \text{KCl}$ (1 : 2 : 4) |
| 4 $\text{CoCl}_2 + \text{HgCl}_2 + \text{KCl}$ (1 : 2 : 2) | |

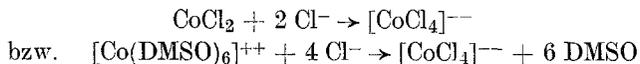
nachweisbare Bildung der Chlorokomplexe, auch nicht bei einem Überschuß an Chloridionen. Auch die Abgabe von Chloridionen an Chloride, die schwächere Solvate mit DMSO bilden, z. B. Zinkchlorid oder Quecksilber(II)-chlorid, kann nicht beobachtet werden. Sie können in DMSO keine Chloridionen von Eisen(III)-chlorid oder Kupfer(II)-chlorid akzeptieren. Die starke Solvatation von Eisen(III)-chlorid, bzw. Kupfer(II)-chlorid verhindert demnach das Eintreten von Chloridionenübergängen.

Hingegen können Chloride, die mittelstarke Solvate bilden, z. B. Kobalt(II)-chlorid, schon in Lösungen, die keine anderen Chloride enthalten, durch Autokomplexbildung Chlorokomplexe bilden. Hier ist

die Solvatation einerseits stark genug, um Metall—Chlor-Bindungen zu lösen und durch Solvatbindungen zu ersetzen,



andererseits aber nicht so stark, daß die Bildung der Chlorokomplexe verhindert wird:



Für die teilweise Unterstützung der Untersuchungen wird der Regierung der USA, und für die Überlassung des Lösungsmittels der Union Rheinische Braunkohlen Aktiengesellschaft gedankt.