

# Spektrophotometrische Untersuchungen über Chlorokomplexe von $\text{Co}^{++}$ , $\text{Ni}^{++}$ und $\text{Cu}^{++}$ in Acetonitril und Trimethylphosphat

Von

M. Baaz, V. Gutmann, G. Hampel und J. R. Masaguer

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 11. September 1962)

Mit steigendem Chloridionenangebot lassen sich auf spektrophotometrischem Wege in Lösungen von Acetonitril und Trimethylphosphat folgende Cl-Koordinationsformen nachweisen:  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_3^-$ ,  $\text{CoCl}_4^{--}$ ;  $K_1 < K_2 > K_3 > K_4$ ;  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_3^-$ ,  $\text{NiCl}_4^{--}$ ; in Trimethylphosphat  $K_2 \sim K_3 > K_4$ ; in Acetonitril  $K_3 > K_4$ ;  $\text{CuCl}^+$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_3^-$ ,  $\text{CuCl}_4^{--}$ ;  $K_1 > K_2 \geq K_3 > K_4$ . Die Löslichkeit des  $\text{NiCl}_2$  steigt mit der Basizität des Lösungsmittels.

## Einleitung

In die Untersuchungen über den Einfluß von Donorlösungsmitteln auf die Bildung von Chlorokomplexen<sup>1</sup> wurden nun Ionen von Übergangselementen mit einbezogen, über deren Verhalten in Lösung, selbst in Wasser, wenig bekannt ist.

Bei Kobalt(II) wurden einzelne Chlorokomplexe in Wasser<sup>2-4</sup>, Alkoholen<sup>5, 6</sup>, Aceton<sup>7</sup>, Dimethylformamid<sup>8</sup>, Nitromethan<sup>8</sup> und Chloridschmelzen<sup>9</sup>, oft nur qualitativ, nachgewiesen. Der Nachweis einer ge-

<sup>1</sup> M. Baaz, V. Gutmann und O. Kunze, Mh. Chem. **93**, 1142, 1162 (1962).

<sup>2</sup> P. Job, Compt. rend. hebdomad. Sé. Acad. Sci **198**, 827 (1934).

<sup>3</sup> P. Job, Ann. Chim. [11] **6**, 97 (1936).

<sup>4</sup> M. L. Schulz und E. F. Lilek, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2748 (1942).

<sup>5</sup> W. D. Beaver, L. T. Trevorrow, W. E. Estill, P. S. Yates und T. E. Moore, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4556 (1953).

<sup>6</sup> M. Bobtelski und K. S. Spiegler, J. chem. Soc. [London] **1949**, 143.

<sup>7</sup> M. S. Barvinok, J. obschtsch. Chim. **19**, 612 (1949).

<sup>8</sup> S. Buffagni und T. M. Dunn, J. Chem. Soc. [London] **1961**, 5105.

<sup>9</sup> D. M. Gruen, J. inorg. Nucl. Chem. **4**, 74 (1957); Plenarvortrag 7. I. C. C. C., Stockholm 1962.

schlossenen Reihe von Stufengleichgewichten gelang bisher nur in Aceton<sup>10, 11</sup>. Eine bei Fertigstellung der Arbeit veröffentlichte Untersuchung in Acetonitril<sup>12</sup> geht vom Kobalt(II)-chlorid aus und verzichtet damit auf die Erfassung der Koordinationsformen bei geringerem Chloridionenangebot.

Die Chlorokomplexe von Kupfer(II) wurden mehrfach quantitativ untersucht; in Wasser stimmen aber die potentiometrischen Ergebnisse<sup>13</sup> um Größenordnungen nicht mit den photometrischen Ergebnissen<sup>14-16</sup> überein. Daneben wurde mehrfach qualitativ auf einzelne Koordinationsformen, besonders  $\text{CuCl}_4^{--}$ , geprüft<sup>9, 15, 17, 18</sup>. In nichtwässriger Lösung wurden Chlorokomplexe des Kupfers systematisch bisher nur in Aceton untersucht<sup>19</sup>.

Über die Bildung von Chlorokomplexen von Nickel(II) ist wenig bekannt. In Wasser lassen sich einzelne Stufengleichgewichte nicht nachweisen<sup>20</sup>; nichtwässrige Lösungen wurden nur in Aceton und Tributylphosphat systematisch mit Lithiumchlorid untersucht<sup>21</sup>, doch konnten auch hier die einzelnen Komplexe nicht eindeutig identifiziert werden. Ansonsten beschränken sich die Untersuchungen auf die Feststellung des  $\text{NiCl}_4^{--}$ -Ions<sup>22</sup>.

Im folgenden wird über die spektrophotometrische Untersuchung von Chlorokomplexen des  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  in Acetonitril und Trimethylphosphat berichtet, welche gute Lösungsmittel für Chloride und Chlorokomplexe sind. Acetonitril ist stärker polar als Trimethylphosphat<sup>23</sup>. Als Chloridionendonator wurde Tetraäthylammoniumchlorid und als Akzeptoren die Metallperchlorate z. T. als Solvate eingesetzt.

<sup>10</sup> L. I. Katzin und E. Gebert, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5464 (1950).

<sup>11</sup> D. A. Fine, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1139 (1962).

<sup>12</sup> W. Libus, Proceedings 7. I. C. C. C. Stockholm 1962, S. 349. Roczniki Chemii, Ann. Soc. Chim. Polon. **36**, 999 (1962).

<sup>13</sup> H. Riley und H. C. Smith, J. chem. Soc. [London] **1934**, 1448.

<sup>14</sup> J. Bjerrum, Kgl. Dansk Vidensk. Selsk., Mot. Sys. edd. **22**, Nr. 18 (1946).

<sup>15</sup> H. McConnell und N. Davidson, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3164, 3168 (1950).

<sup>16</sup> R. Näsänen, Acta Chem. Scand. **4**, 140 (1950).

<sup>17</sup> E. Döhlemann und H. Fromherz, Z. phys. Chem. A **171**, 353 [1934].

<sup>18</sup> J. W. Kisselewa, J. phys. Chem. [USSR] **27**, 443 (1953); Chem. Zbl. **14293**, 1956.

<sup>19</sup> J. Gazo, Chem. Zvesti **10**, 509 (1956).

<sup>20</sup> R. H. Herber und J. W. Irvine, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 905 (1956).

<sup>21</sup> L. I. Katzin, Nature [London] **182**, 1013 (1958).

<sup>22</sup> N. S. Gill und R. S. Nyholm, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3997.

<sup>23</sup> M. Baaz, V. Gutmann, J. R. Masquer und G. Hampel; M. Baaz, V. Gutmann und O. Kunze, wird veröffentlicht werden.

### Experimenteller Teil

Acetonitril stammte von der Standard Oil Company, Ohio und Trimethylphosphat von der Ethyl Corporation, Detroit/Michigan, U. S. A. Ihre Reinigung wird an anderer Stelle wiedergegeben<sup>1, 23</sup>. Zur Darstellung der Perchlorat-Solvate wurden die Chloridhydrate (Merck p. a.) mit Thionylchlorid entwässert und in Acetonitril bzw. Trimethylphosphat mit  $\text{AgNO}_3$  umgesetzt.  $\text{Et}_4\text{NCl}$  wurde aus Aceton umkristallisiert. Die Perchlorat und  $\text{Et}_4\text{NCl}$  enthaltenden Stammlösungen wurden in der Trockenkammer zu Meßlösungen vereinigt, deren Konzentration an Metallion gleich, das Konzentrationsverhältnis Metallion:Tetraäthylammoniumchlorid jedoch verschieden war. Die spektrophotometrischen Messungen wurden an einem Beckmann DU-Gerät bei  $25 \pm 3^\circ$  durchgeführt.

#### Chlorokomplex von Kobalt(II)

Bei Zugabe von Tetraäthylammoniumchlorid zu einer Kobaltperchloratlösung in Acetonitril entsteht schon bei einem Verhältnis  $\text{Et}_4\text{NCl}:\text{Co}^{++} < 0,1:1$  eine blaue Bande zwischen 550 und 700  $\text{m}\mu$ . Sie besitzt Teilbanden bei 570  $\text{m}\mu$ , 610, 630 (Schulter) und 680  $\text{m}\mu$ , wobei die letztere wesentlich stärker als die anderen ist (Abb. 1 b). Die Bande wächst im ganzen proportional der zugesetzten Menge von Tetraäthylammoniumchlorid bis zu einem Verhältnis von 2:1, ohne daß sich dabei die Teilbanden verschieben; nur das Verhältnis der Extinktionen ändert sich ein wenig. Beim Verhältnis 2:1 erscheint bei 590  $\text{m}\mu$  eine neue Teilbande, während die Teilbanden bei 570 und 610  $\text{m}\mu$  verschwinden. Drei isosbestische Punkte (bei 570, 605 und 627  $\text{m}\mu$ ) zeigen ein binäres Gleichgewicht ohne nennenswerte Überlagerung durch andere Gleichgewichte an. Bei einem Verhältnis von etwa 3:1 erreicht die für die 2. Koordinationsform charakteristische Bande bei 590  $\text{m}\mu$  den höchsten Wert und verschwindet bei weiterem  $\text{Cl}^-$ -Zusatz, während die Teilbande bei 683  $\text{m}\mu$  weiterwächst und sich in drei Teilbanden bei 635, 670 und 695  $\text{m}\mu$  aufspaltet (isosbestischen Punkte bei 609 und 650  $\text{m}\mu$ ). Die Bande erreicht bei einem Verhältnis von 16:1 ihre endgültige Form (Abb. 1 b).

Das Vorliegen dieser drei Koordinationsformen läßt sich auch durch die Methode der Molverhältnisse zeigen. In Abb. 2 b sind die Extinktionen bei drei charakteristischen Wellenlängen gegen das Molverhältnis  $\text{Et}_4\text{NCl}:\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  aufgetragen. Es zeigen sich Knickpunkte bei den Verhältnissen 2:1 und 3:1. Bei großen Molverhältnissen konvergieren die Kurven mit Ausnahme der Wellenlängen der isosbestischen Punkte gegen einen Grenzwert. Dagegen steigen die Kurven zwischen den Verhältnissen 0 und 2 linear an. Anzeichen für einen Komplex 1:1 sind nicht festzustellen.

Die Ergebnisse in Trimethylphosphat sind ähnlich, doch sind die Bandenstrukturen weniger gut zu unterscheiden (Abb. 1 a). Die zuerst entstehende Bande mit Teilbanden bei 590 und 672  $\text{m}\mu$  sowie zwei Schultern bei 615 und 640  $\text{m}\mu$  wächst ebenfalls bis zu einem Molverhältnis von 2:1 an, wobei die Extinktionen bei niedrigen Molverhältnissen tiefer liegen als es bei proportionalem Anstieg zu erwarten wäre. Das Verhältnis der großen Teilbande bei 672 zur Teilbande bei 590  $\text{m}\mu$  ändert sich hier noch stärker als in Acetonitril. Es steigt von 1,45 bei einem Molverhältnis von 0,5 über 1,7 bei 1 auf 2,0 bei 2. Beim Molverhältnis 2 erfolgt eine Umwandlung in eine Bande mit Maxima bei 610 und 685  $\text{m}\mu$  und einer Schulter bei 640  $\text{m}\mu$ , deren Ausbildung bei 3:1 abgeschlossen ist (Abb. 1 a). Sodann erfolgt die Umwandlung in eine dritte

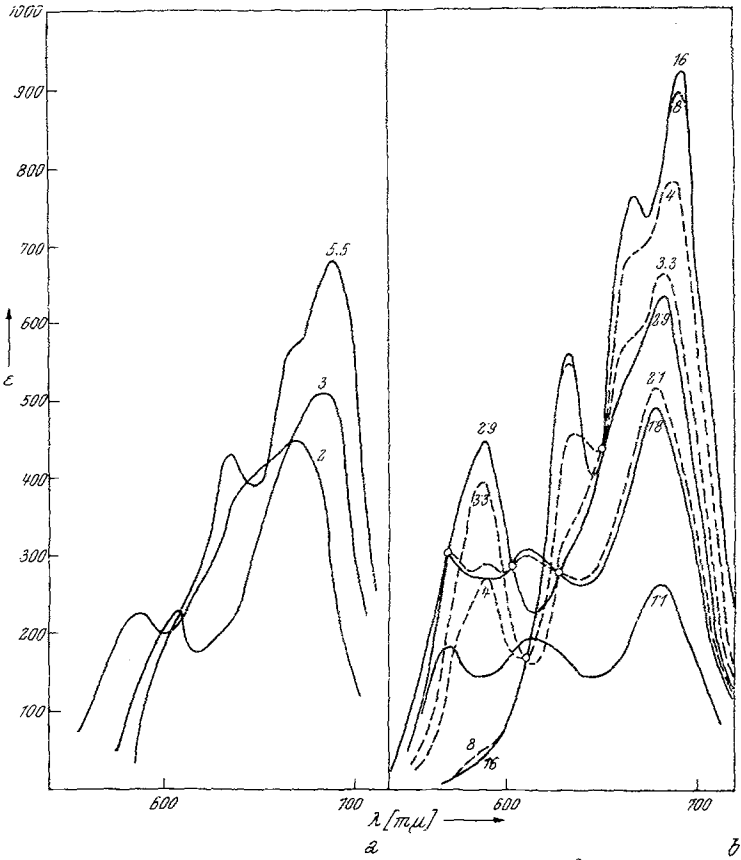


Abb. 1. Die „blau“ Bande der tetraedrischen Chlorokomplexe des  $\text{Co}^{2+}$  in Trimethylphosphat (a) und Acetonitril (b). Die Zahlen bei den Kurven geben das Molverhältnis  $\text{Et}_3\text{NCl} : \text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  an

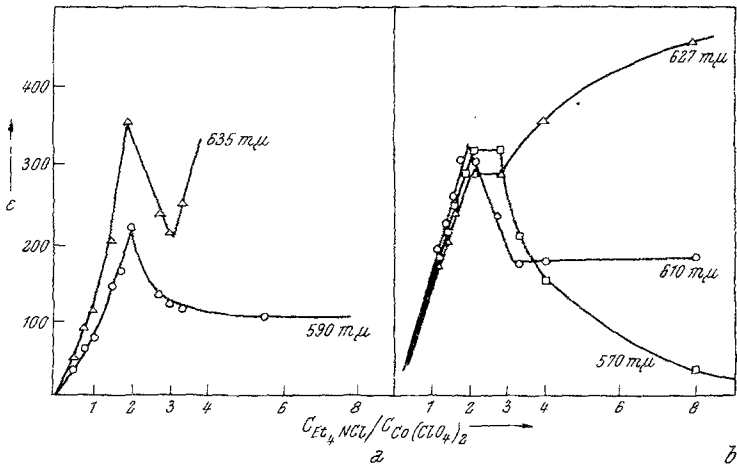


Abb. 2. Die Änderung der Extinktion bei bestimmten Wellenlängen mit dem Molverhältnis  $\text{Et}_3\text{NCl} : \text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  in Trimethylphosphat (a) und Acetonitril (b)

Koordinationsform mit Maxima bei 635 und 690 sowie 2 Schultern bei 670 und 605 m $\mu$ . Bei einem Molverhältnis von 5,5 scheint die Bildung dieses Komplexes abgeschlossen. Da die Extinktionen, z. B. in Acetonitril und in Dimethylformamid<sup>8</sup>, viel höher sind, und sonst Lage, Höhe und Form gut übereinstimmen, ist es möglich, daß der Endzustand durch die geringe Löslichkeit des Tetraäthylammoniumchlorids nicht erreicht wurde. Das Vorliegen von drei bei steigendem Chloridionenangebot nacheinander auftretenden starken Komplexen zeigt folgt auch aus den Molverhältniskurven (Abb. 2 a).

In beiden Lösungsmitteln sind also übereinstimmend drei Chlorokomplexe nachweisbar. Die ersten beiden werden durch die Methode der Molverhältnisse wegen der Stärke der Komplexe einwandfrei als Di- und Trikomplexe identifiziert. Beim dritten folgt aus dem Vergleich des Spektrums mit dem des tetraedrisch gebauten  $[\text{CoCl}_4]^{--24, 25}$  in  $\text{Cs}_2\text{CoCl}_4$ , von festen Lösungen von  $\text{CoCl}_2$  in  $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4$  als Wirtsgitter<sup>9</sup>, mit den Spektren von Ammoniumchlorokobaltaten<sup>26</sup> sowie von Lösungen mit relativ hohem Chloridionenangebot, z. B. Schmelzen<sup>9</sup>, Chlorwasserstoff<sup>27</sup>, Chloriden in Aceton<sup>10, 11</sup>, Dimethylsulfoxid<sup>28, 29</sup> und Octanol<sup>5</sup> das Vorliegen tetraedrisch gebauter, nicht chemisch solvatisierter Tetrachlorokomplexe. Ordnet man deren blaue Bande dem intrakonfiguralen Elektronenübergang  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$  bei tetraedrischem Ligandenfeld<sup>30-32</sup> zu, wofür auch die hohe Extinktion charakteristisch ist, so liegt es nahe, für Di- und Trikomplexe ebenfalls Tetraederstruktur anzunehmen, in der die restlichen Plätze durch Lösungsmittelmolekeln besetzt sind. Die Banden sind durch die Symmetrierniedrigung von  $T_d$  nach  $C_{3v}$  bzw.  $C_{2v}$  anders strukturiert und in ihren Schwerpunkten entsprechend der Regel des durchschnittlichen Ligandenfeldes gemischter Komplexe<sup>32, 33</sup> geringfügig verschoben.

Ein oktaedrischer Monokomplex wurde in wäßriger Salzsäure festgestellt<sup>2, 3</sup>. In Acetonitril liegt die Bande des Hexasolvates bei 490 m $\mu$  (Abb. 3 b). Bei Zugabe von Chloridionen sinkt die Extinktion wesentlich langsamer ab, als es bei einer weitgehenden Bildung der Chlorokomplexe zu erwarten wäre und beträgt beim Verhältnis von 2:1 noch immer  $\frac{3}{4}$

<sup>24</sup> L. I. Katzin, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3089 (1954).

<sup>25</sup> L. I. Katzin und E. Gebert, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2830 (1953).

<sup>26</sup> F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame und M. Goodgame, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4690 (1961).

<sup>27</sup> A. v. Kiss und M. Gerendas, Z. physik. Chem. **A 180**, 117 (1937).

<sup>28</sup> D. W. Meek, D. K. Straub und R. S. Drago, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6013 (1960).

<sup>29</sup> V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **92**, 1261 (1961).

<sup>30</sup> L. E. Orgel, J. Chem. Phys. **23**, 1004 (1955).

<sup>31</sup> J. Ballhausen und C. K. Jørgensen, Acta Chem. Scand. **9**, 397 (1955).

<sup>32</sup> T. M. Dunn in „Modern Coordination Chemistry“, Interscience Publishers, New York 1961, S. 245.

<sup>33</sup> C. K. Jørgensen, Acta Chem. Scand. **10**, 887 (1956).

der ursprünglichen Extinktion. Gleichzeitig bildet sich bei etwa 510 bis 520  $m\mu$  eine neue Bande etwa der gleichen Extinktion aus, die bei 2:1 den höchsten Wert besitzt. Es kann sich aber nicht um die Bande eines oktaedrischen Dikomplexes handeln, sondern eher um einen Trabanten der blauen Bande des tetraedrischen Dikomplexes, zeigt doch auch das Spektrum des  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  bei 540  $m\mu$  — erwartungsgemäß rot verschoben — in Übereinstimmung mit  $\text{Cs}_2\text{CoCl}_4$ <sup>24</sup> ein charakteristisches Triplett

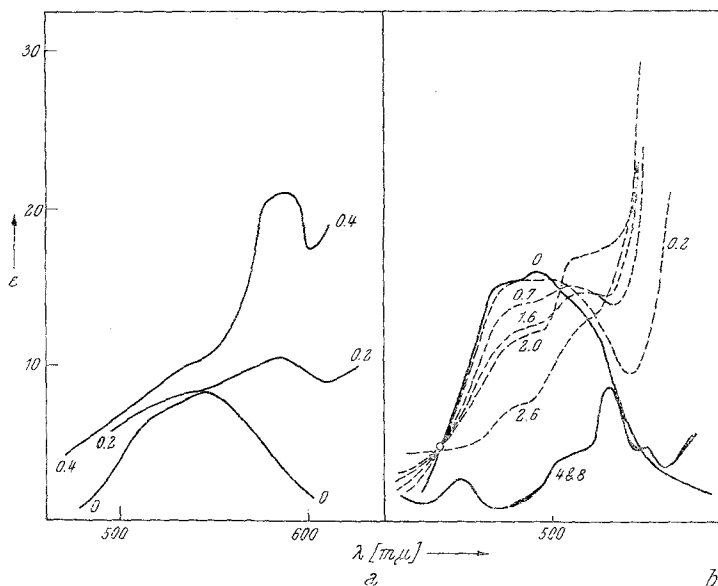


Abb. 3. Die Änderung der Extinktion des  $\text{Co}^{2+}$ -Ions bei  $\text{Cl}^-$ -Ionenzusatz im Gebiet zwischen 400 und 600  $m\mu$  in Trimethylphosphat (a) und Acetonitril (b). Die Zahlen bei den Kurven geben das Molverhältnis  $\text{Et}_3\text{NCl} : \text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  an

(Abb. 3b, untere Kurve). Schon bei einem Molverhältnis 4:1 liegt das fertige  $\text{CoCl}_4$ -Spektrum vor, da bei wesentlich höherer Konzentration gemessen wurde und das Bildungsverhältnis  $\frac{\alpha}{1-\alpha}$  bei der Gesamtkonstante der 4. Stufe mit der 4. Potenz der Konzentration wächst. Wahrscheinlich ist das Vorliegen eines solchen klebblattförmigen Triplett schon bei 2:1 für den verschmierten Übergang zur blauen Bande und für die hohe Extinktion bei 490  $m\mu$  verantwortlich. Eine daneben erfolgende Verlagerung der roten Bande durch teilweise Bildung eines Monokomplexes ist unter diesen Umständen nicht eindeutig feststellbar.

Noch unübersichtlicher sind die Verhältnisse in Trimethylphosphat, da hier die blaue Bande des Dikomplexes und die rote des Solvates noch näher beisammen liegen (Abb. 3a). Bei niedrigen Molverhältnissen tritt bei der kurzwelligsten Teilbande des tetraedrischen Dikomplexes

ein Doppelmaximum auf, wobei das langwelligere Maximum mit zunehmendem Molverhältnis stärker wird. Dabei handelt es sich um die Überlagerung mit einer roten Bande. Es läßt sich nicht entscheiden, ob diese der unverschobenen des  $\text{Co}^{++}$  oder der rot verschobenen des  $\text{CoCl}^+$ -Komplexes zuzuordnen ist. Demnach bleibt auch in Trimethylphosphat die Frage nach dem oktaedrischen Monokomplex offen.

Eine quantitative Aufklärung der Bildungsgleichgewichte der festgestellten Di-, Tri- und Tetrakomplexe ist mit der photometrischen Methode nicht möglich, da die Komplexe durchwegs stark sind und die freie Ligandenkonzentration nur auf indirektem Wege zugänglich ist. Nur die 4. Stufen sind etwas schwächer. Im Acetonitril erhält man hierfür einen Wert zwischen  $2,5 \cdot 10^2$  und  $1 \cdot 10^3$ .

Die Frage nach dem Verhältnis der Stufenkonstanten  $K_2$  und  $K_3$  ist mit der Frage der Autokomplexbildung verbunden. Bei Dichloriden tritt Autokomplexbildung auf, wenn nicht, wie meistens,  $K_3 \ll K_2$ , sondern  $K_3 \sim K_2$  bzw. (wenn  $\beta_2 < K_2$ ),  $K_3 \sim \beta_2$ , soferne wie hier  $K_4 < K_3$  ist. Für einen Autokomplexbildungsgrad von 0,5 müssen  $K_2$  und  $K_3$  gleich sein, für einen Bildungsgrad von 0,1 genügt schon ein Verhältnis  $K_3/K_2 \sim 10^{-2}$  bzw.  $K_3/\beta_2 \sim 10^{-1,5}$ . Kobalt(II)-chlorid zeigt etwa  $1/10$  bis  $1/20$  der Leitfähigkeit eines 2,1-Elektrolyten vergleichbarer Ionengröße<sup>23</sup>. Bei der Koordinationsstärke der 3. und 4. Stufe kann es sich dabei kaum um eine Dissoziation von freien Chloridionen handeln. Ferner spricht für Autokomplexbildung die erwähnte Veränderung des Extinktionsverhältnisses der Teilbanden beim Dikomplex, besonders in Trimethylphosphat. Auf keinen Fall beträgt jedoch der Bildungsgrad der Autokomplexbildung mehr als 0,5, so daß  $K_2 > K_3$  ist. Für die Stufenkonstanten folgt damit zumindest für die tetraedrischen Komplexe die Reihe

$$K_1 \ll K_2 > K_3 > K_4$$

in beiden Lösungsmitteln.

### Chlorokomplexe von Kupfer (II)

Das Kupfer(II)-perchlorat-Solvat besitzt im sichtbaren Gebiet und dessen Randgebieten zwei Bandensysteme, und zwar einerseits im roten und nahen infraroten und andererseits im violetten und nahen ultravioletten Gebiet. Bei Zugabe von Chloridionen steigt die Extinktion der kurzwelligen Bande (in Trimethylphosphat bei 305, in Acetonitril bei 300  $\mu$ , siehe Abb. 4) bis zu einem Verhältnis von 3:1, um dann abzusinken. Das Maximum wird geringfügig nach größeren Wellenlängen verschoben und eine Schulter wandert nach kleineren Wellenlängen. Schon etwas vor dem Molverhältnis 2:1 beginnt sich in Trimethylphosphat bei 445 und in Acetonitril bei 465  $\mu$  eine Bande auszubilden, deren Maximum bei 3:1 erreicht wird. Bei weiterem Chloridionenzusatz verschwindet auch die Bande bei 300  $\mu$ , während eine neue Bande erscheint. Die dadurch bedingten beiden isosbestischen Punkte bei 380  $\mu$  sowie 435  $\mu$  bzw. 444  $\mu$  zeigen ein Gleichgewicht von 2 Koordinationsformen an.

Die Spektren in Acetonitril und Trimethylphosphat entsprechen bei hohem Chloridionenangebot in Lage und Form dem Spektrum von

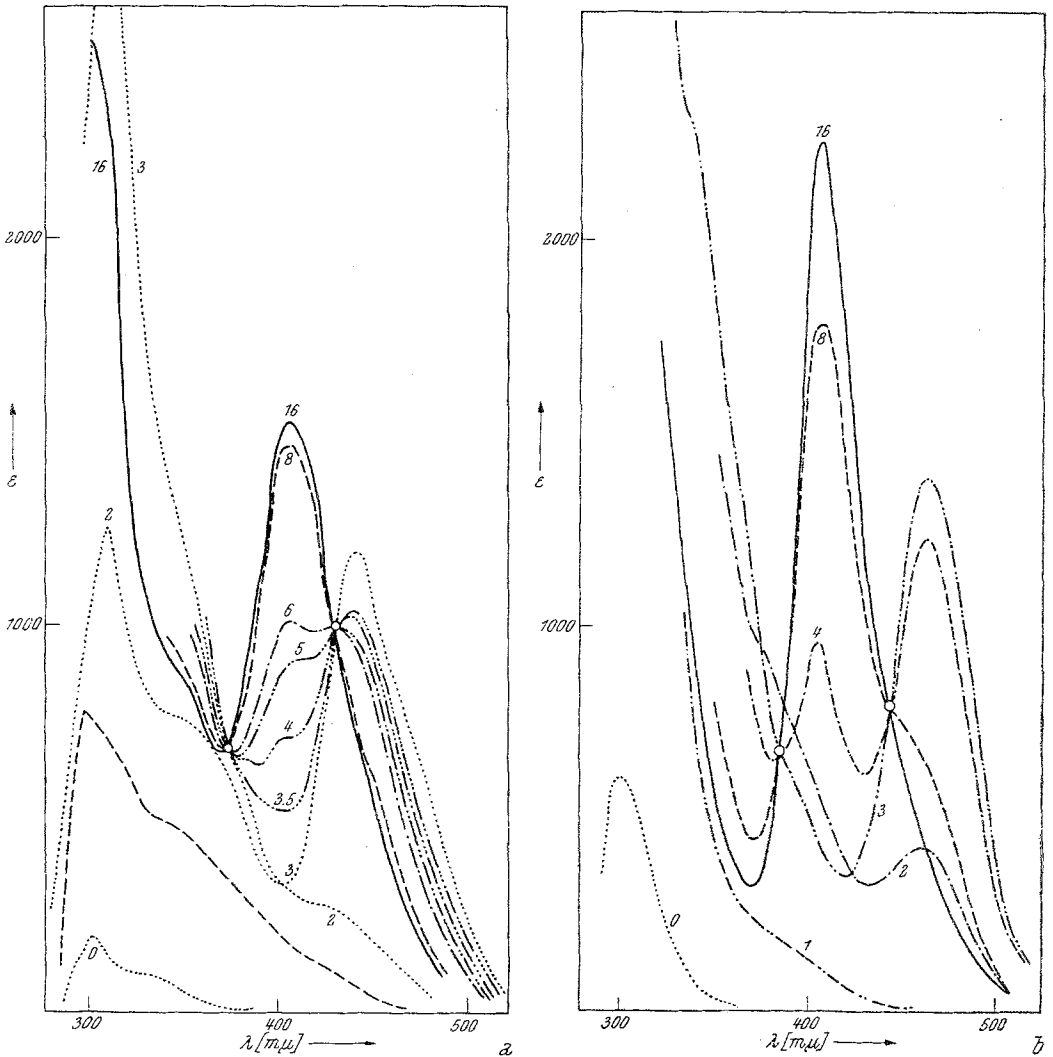


Abb. 4. Der kurzwellige Teil des sichtbaren Spektrums des  $\text{Cu}^{2+}$ -Ions und seiner Chlorokomplexe in Trimethylphosphat (a) und Acetonitril (b). Die Zahlen bei den Kurven geben das Molverhältnis  $\text{Et}_3\text{NCl} : \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  an

$\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ <sup>34</sup>, so daß die Bildung des Tetrachlorokomplexes erwiesen ist. Die andere Koordinationsform ist beim Molverhältnis 3:1 am deutlichsten ausgeprägt und geht bei Chloridionenzusatz quantitativ in den

<sup>34</sup> L. Helmholz und R. F. Kruh, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1176 (1952).



Tetrakomplex über. Im Molverhältnisdiagramm erscheint bei 3:1 ein starker Knick (Abb. 5), entsprechend der Bildung des starken Trikomplexes.

Aus der Veränderung der CT-Spektren ist weder der Mono-, noch der Dikomplex eindeutig nachweisbar. (Das Bandenmaximum bei 310  $m\mu$  verschiebt sich vom Verhältnis 1:1 zum Verhältnis 2:1 und weiter nur geringfügig; auch die erste Schulter bleibt erhalten. Die 2. Schulter bzw. die entsprechenden Maxima bei 440—460  $m\mu$  sind wahrscheinlich durch Autokomplexbildung bedingt und dem  $CuCl_3^-$  zuzuordnen.) Das Molverhältnisdiagramm (Abb. 5) zeigt jedoch die Bildung von starken Mono- und Dikomplexen, wie sich aus der Änderung des Spektrums im langwelligen Gebiet ergibt (Abb. 6). Die Banden der Hexasolvate liegen in Trimethylphosphat bei 960 und in Acetonitril bei 750  $m\mu$ . Zusatz von Chloridionen führt bis zu einem Molverhältnis 1:1 zu einem starken Anstieg (Monokomplex). Bei einem Verhältnis von 3:1 entsteht je eine Bande gleicher Höhe in Trimethylphosphat bis 1120 und in Acetonitril bei 880  $m\mu$ , welche dem  $[CuCl_3]^-$  entsprechen. Bei höheren Verhältnissen verschwindet diese langsam und an ihre Stelle tritt (allerdings nur in Acetonitril mit dem Beckmann DU-Gerät noch meßbar) eine wesentlich stärkere und beträchtlich nach rot verschobene Bande, die vom  $CuCl_4^{2-}$  stammt. Zwischen der Bande des Monochlorokomplexes und der Bande des Trichlorokomplexes wird beim Verhältnis 2:1 in beiden Lösungsmitteln eine Bande mit 3 Maxima gefunden, von denen das mittlere etwas höher ist, insgesamt aber in Trimethylphosphat etwa um  $\frac{1}{8}$ , in Acetonitril etwa um  $\frac{1}{6}$  niedriger liegt als die Maxima der beiden anderen Banden. Eine solche Kurvenform kann entweder durch starke Überlagerung zweier Glockenkurven<sup>35</sup> entstehen, was zur Ausbildung eines Scheinmaximums führt, oder durch Überlagerung einer starken mittleren mit zwei schwächeren Banden bei geringer Überlappung. Gegen die erstere Möglichkeit sprechen vor allem die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen<sup>23</sup>; eine quantitative Autokomplexbildung müßte die halbe Leitfähigkeit wie ein normaler 1:1-Elektrolyt bei vollständiger Dissoziation geben. Die Leitfähigkeit ist zwar größer als die des Kobalt(II)-chlorids, liegt aber trotzdem noch weit unter der des Tetraäthylammoniumchlorids. Die Ergebnisse sprechen demnach für nennenswerte, aber nicht vollständige Autokomplexbildung des in beträchtlichen Mengen vorhandenen Dikomplexes.

In beiden Lösungsmitteln treten also mit zunehmendem Angebot an Chloridionen Mono-, Di-, Tri- und Tetrachlorokomplexe auf. Die ersten drei sind stark, der Tetrakomplex etwas schwächer. Eine quantitative Berechnung ist für letzteren möglich. Ist  $\epsilon$  die gefundene Extinktion im Gleichgewicht,  $\epsilon_3$  und  $\epsilon_4$  die der beiden Grenzformen,  $c$  die Konzentration

<sup>35</sup> C. K. Jørgensen, Acta Chem. Scand. 8, 1495 (1954).

des  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  und  $q$  das Verhältnis  $c_{\text{Et}_4\text{NCl}} : c_{\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2}$ , so gilt

$$\frac{\epsilon_4}{c} = \frac{\epsilon - \epsilon_3}{\epsilon_4 - \epsilon_3}$$

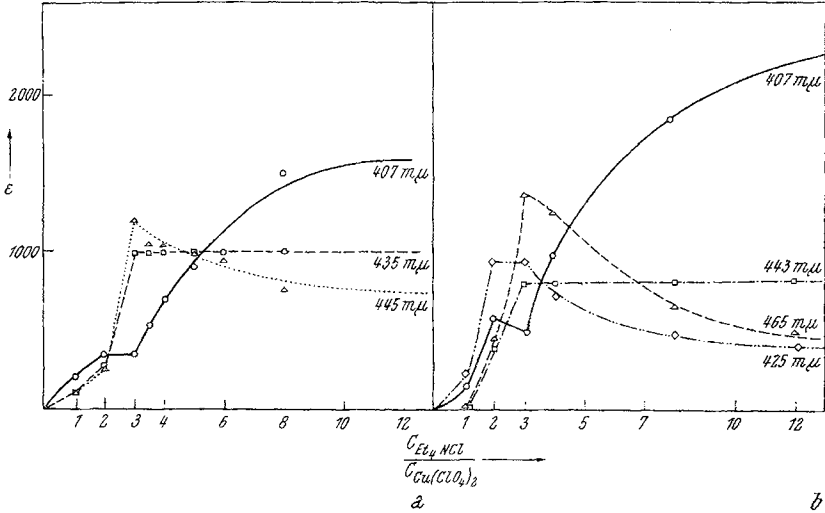


Abb. 5. Die Änderung der Extinktionen bei bestimmten Wellenlängen mit dem Molverhältnis  $\text{Et}_4\text{NCl} : \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  in Trimethylphosphat (a) und Acetonitril (b)

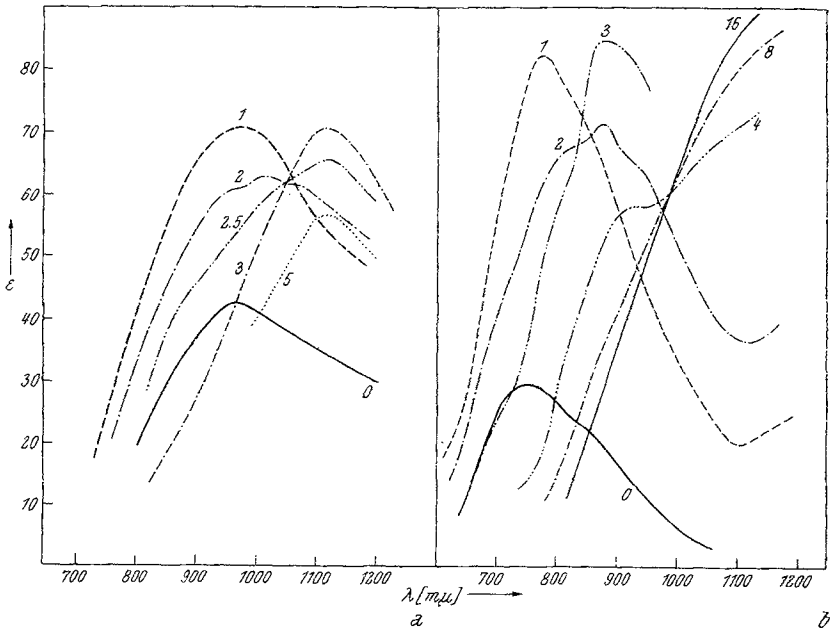


Abb. 6. Die rote und infrarote Bande des  $\text{Cu}^{2+}$  und seiner Chlorokomplexe in Trimethylphosphat (a) und Acetonitril (b). Die Zahlen geben das Molverhältnis  $\text{Et}_4\text{NCl} : \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  an

und

$$K_4 \cdot c \left( q - 3 - \frac{\varepsilon - \varepsilon_3}{\varepsilon_4 - \varepsilon_3} \right) = \frac{\varepsilon - \varepsilon_3}{\varepsilon_4 - \varepsilon_3}$$

$K_4$  ergibt sich in beiden Lösungsmitteln zu  $6 \cdot 10^2$ .

Aus der Stärke der  $\text{CuCl}_3^-$ -Bande dem den Molverhältnissen 1:1 und 1:2, aus Leitfähigkeitsmessungen und dem Molverhältnisdiagramm folgt die Reihung der Stufenkonstanten zu:

$$K_1 > K_2 > K_3 > K_4$$

### Chlorokomplexe von Nickel(II)

Nickel(II)-perchlorat zeigt bei Chloridionenzusatz in Trimethylphosphat in seinen Spektren eine gewisse Ähnlichkeit zum Kobalt(II), was bei hohem Chloridionenangebot in der grünblauen Farbe zum Ausdruck kommt. Es bildet sich (breiter und niedriger als beim  $\text{Co}^{++}$ ) zwischen 550 und 800  $\text{m}\mu$  ein Bandensystem aus (Abb. 7). Bei einem Molverhältnis  $\text{Et}_4\text{NCl}:\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  von 1:1 bildet sich zuerst an der Flanke der CT-Bande eine kleine Bande bei 590  $\text{m}\mu$  aus, die oberhalb des Verhältnisses 1:1 von einer nun auftretenden dreifachen Bande mit Maxima bei 695 bis 700, 623 und einer Schulter bei etwa 580  $\text{m}\mu$  immer mehr zurückgedrängt wird. Die Bande wächst bei geringfügiger Verschiebung des Maximums bei 700 bis zum Verhältnis 3:1 an, wo es zu einer Umordnung des Spektrums kommt. Die Bande bei 700  $\text{m}\mu$  bleibt zwar erhalten, doch tritt an Stelle der Bande bei 623  $\text{m}\mu$  eine solche bei 660, wobei die Ausbildung eines isosbestischen Punktes bei 646  $\text{m}\mu$  das Vorliegen eines Gleichgewichtes zwischen 2 Koordinationsformen anzeigt. Dieser Prozeß ist bei 8:1 beendet.

Wie bei Kupfer(II) sind daraus 2 Koordinationsformen erkennbar, nämlich  $\text{NiCl}_4^{--}$  und  $\text{NiCl}_3^-$ . Man kennt kein Spektrum eines strukturell untersuchten  $\text{Me}_2\text{NiCl}_4$ , doch zeigen Spektren von  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{NiCl}_4]$ <sup>36</sup>, von  $\text{NiCl}_2$  in einem Wirtsgitter von  $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4$ <sup>37</sup> und von  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{NiCl}_4]$  in Nitromethan<sup>22</sup> dieselbe Form der Bande mit Maxima bei 700 und 660  $\text{m}\mu$  (bei letzterer ist die Schulter einer Überlagerung durch die Bande des Trikomplexes zuzuschreiben), so daß die Bildung von  $\text{NiCl}_4^{--}$  erwiesen erscheint. Der Nachweis der niedrigeren Koordinationsformen stößt dagegen auf Schwierigkeiten. Die relativ hohe Leitfähigkeit des Nickel(II)-chlorids in Trimethylphosphat<sup>23</sup> deutet auf starke Autokomplexbildung. Zwischen den Molverhältnissen 1:1 und 3:1 erfolgt fast keine Änderung des Bandensystems. Das Vorliegen des Dikomplexes folgt aus dem verschieden schnellen Wachstum der Bande zwischen 1:1 und 2:1 bzw. 2:1 und 3:1, die im Molverhältnisdiagramm (Abb. 8) in Knickpunkten bei den Verhältnissen 2:1 und 3:1 zum Ausdruck kommt,

<sup>36</sup> D. M. L. Goodgame, M. Goodgame und F. A. Cotton, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4161 (1961).

<sup>37</sup> D. M. Gruen und R. L. McBeth, J. physic. Chem. **63**, 393 (1959).

ferner aus der Tatsache, daß die Teilbande bei  $623 \text{ m}\mu$  unterhalb 2:1 breiter und plumper ist als darüber. Für einen Monokomplex spricht die

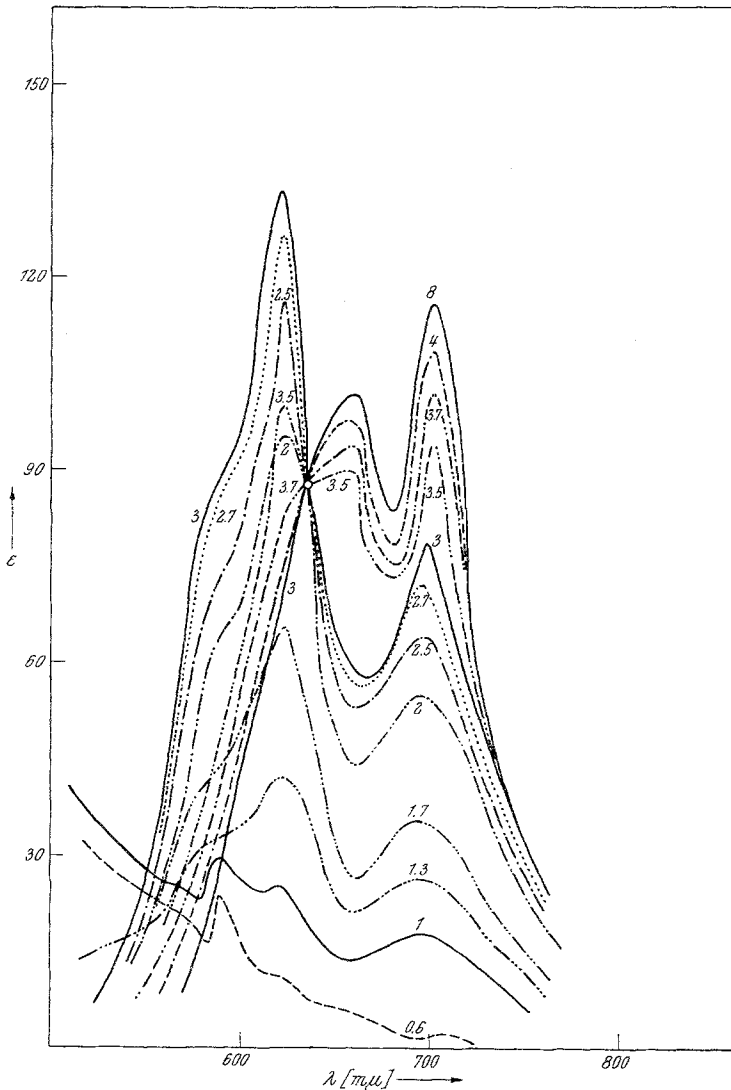


Abb. 7. Das Spektrum des  $\text{Ni}^{2+}$ -Ions bei Zugabe von  $\text{Et}_4\text{NCl}$  in Trimethylphosphat. Die Zahlen geben das Molverhältnis  $\text{Et}_4\text{NCl} : \text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  an

Ausbildung einer kleinen Bande bei  $590 \text{ m}\mu$  in der Nähe eines Verhältnisses von 1:1 sowie die Veränderung der CT-Bande zwischen  $300$  und  $400 \text{ m}\mu$ ; eine eindeutige Entscheidung kann jedoch nicht getroffen werden.

Die quantitative Auswertung der Ergebnisse ist auch beim Tetrakomplex wegen seiner Stärke nur angenähert möglich. Der Wert liegt zwischen  $5 \cdot 10^3$  und  $5 \cdot 10^4$ . Hinsichtlich der Abstufung der Stufenkonstanten folgt wegen der Autokomplexbildung die Reihung

$$K_2 \sim K_3 > K_4.$$

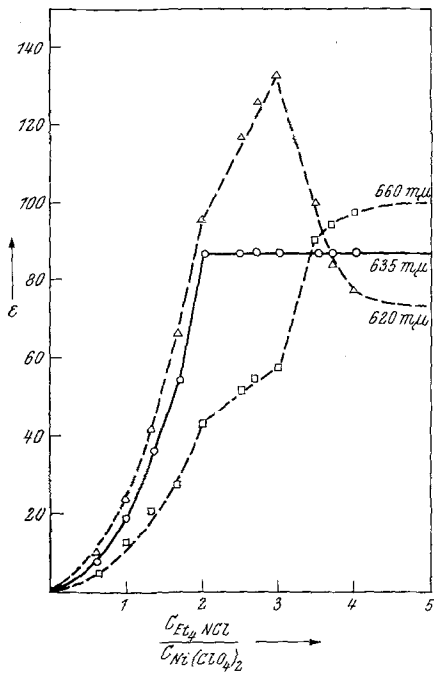


Abb. 8

Abb. 8. Die Änderung der Extinktion des  $\text{Ni}^{++}$ -Ions mit dem Molverhältnis  $\text{Et}_4\text{NCl} : \text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  in Trimethylphosphat

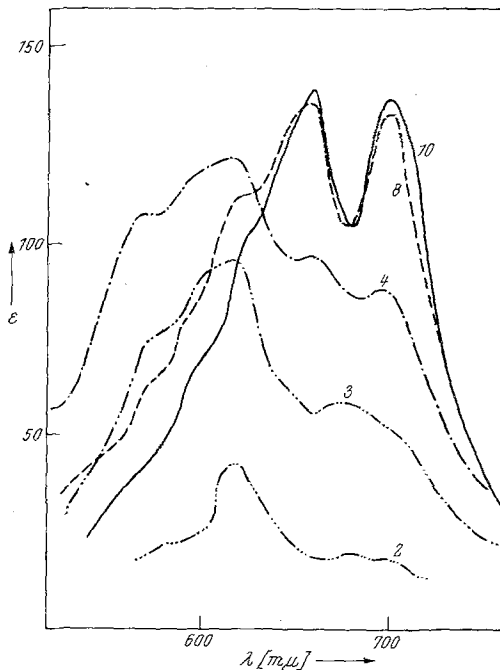


Abb. 9

Abb. 9. Das Spektrum des  $\text{Ni}^{++}$ -Ions in Acetonitril bei Zugabe von  $\text{Et}_4\text{NCl}$

Analoge Untersuchungen in Acetonitril sind nicht möglich, weil die Löslichkeitsgrenze des Nickel(II)-chlorids beträchtlich unter der zur Messung notwendigen Mindestkonzentration von  $10^{-3}$  liegt. Trotzdem ist das Vorliegen eines Tetrakomplexes und eines Trikomplexes deutlich zu erkennen (Abb. 9). Vom Dikomplex muß so viel vorhanden sein, daß das Löslichkeitsprodukt überschritten wird. Zur Ausbildung isosbestischer Punkte kommt es nicht, da ausgefallenes Nickel(II)-chlorid bei zunehmendem Chloridionenangebot unter Bildung von Tri- und Tetra-komplexen wieder in Lösung geht.

Die Überlagerung eines Löslichkeitsgleichgewichtes des Nickel(II)-chlorids wurde bei wesentlich kleineren Konzentrationen auch in Nitromethan beobachtet<sup>22</sup>. Die Löslichkeit des Nickel(II)-chlorids nimmt ab in:

Trimethylphosphat > Acetonitril > Nitromethan

Die Dielektrizitätskonstanten<sup>23, 38</sup> ändern sich von

Trimethylphosphat < Acetonitril ~ Nitromethan

und die Basizitäten<sup>23, 39, 40</sup>

Trimethylphosphat > Acetonitril > Nitromethan

Für die Löslichkeit des Neutralkomplexes ist nicht der polare Charakter, sondern die Donorstärke des Lösungsmittels maßgebend.

Für die teilweise Unterstützung danken wir der Regierung der U. S. A., für die Überlassung des Trimethylphosphates der Ethyl-Corporation, Detroit/Michigan und für die von Acetonitril der Standard Oil Company Ohio, U. S. A.

---

<sup>38</sup> Internat. Critical Tables VI, McGraw Hill 1929.

<sup>39</sup> R. I. Gillespie und C. Solomons, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 1796.

<sup>40</sup> M. Lilor und D. Kosanovic, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 1084.