

Chlorokomplexe von Cu^{2+} und Ni^{2+} in Dimethylformamid

Von

H. Hubacek, B. Stančić* und V. Gutmann

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

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 12. September 1963)

Durch spektrophotometrische Messungen in Dimethylformamid (*DMF*) werden die Koordinationsformen $[\text{CuCl}]^+$ und $[\text{CuCl}_3]^-$ sowie $[\text{NiCl}]^+$, $[\text{NiCl}_3]^-$ und $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ nachgewiesen. Bei Nickel(II)-chlorid und Kupfer(II)-chlorid wird Auto-komplexbildung diskutiert. Die Solvate $[\text{Cu}(\text{DMF})_4](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Ni}(\text{DMF})_6](\text{ClO}_4)_2$ werden isoliert.

Im Zuge der Untersuchungen über Chlorokomplexe von Ionen der Übergangsmetalle^{1, 2} in nichtwässrigen Lösungsmitteln wurden die Spektren der Lösungen von Kupfer(II)- und Nickel(II)-perchlorat in *DMF* in Gegenwart verschiedener Mengen Tetraäthylammoniumchlorid aufgenommen.

Chlorokomplexe des Kupfer(II)-ions

Kupfer(II)-perchlorat-Solvat zeigt in *DMF* bei $328 \text{ m}\mu$ ein steiles und bei $792 \text{ m}\mu$ ein flaches Maximum (Abb. 1, Kurve 0; Abb. 3, Kurve 0). Der Extinktionskoeffizient beim kurzwelligen Maximum steigt bei Zugabe von Chloridionen (Tetraäthylammoniumchlorid) bis zum Verhältnis $\text{Et}_4\text{NCl} : \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 = 3 : 1$ an und sinkt bei weiterem Chloridionenzusatz wieder ab (Abb. 1). Das kurzwellige Bandenmaximum bei $328 \text{ m}\mu$ verschiebt sich mit steigender Chloridionenkonzentration bathochrom bis zu einem Molverhältnis 1,5 : 1 nach $350 \text{ m}\mu$, bei weiterem Chloridionenangebot hypsochrom nach $320 \text{ m}\mu$. Außerdem spaltet sich dieses Maximum beim Molverhältnis 1 : 1 und 1,5 : 1 in zwei Maxima auf. Ab einem Molverhältnis von 2 : 1 tritt eine neue Bande bei $439 \text{ m}\mu$ auf (Abb. 1, Kurve 2), die auch bei großem Über-

* Professor an der Technologischen Fakultät Tuzla, Universität Sarajevo, Jugoslawien.

¹ M. Baaz, V. Gutmann, G. Hampel und J. R. Masaguer, Mh. Chem. **93**, 1416 (1962).

² V. Gutmann und G. Hampel, Mh. Chem. **94**, 830 (1963).

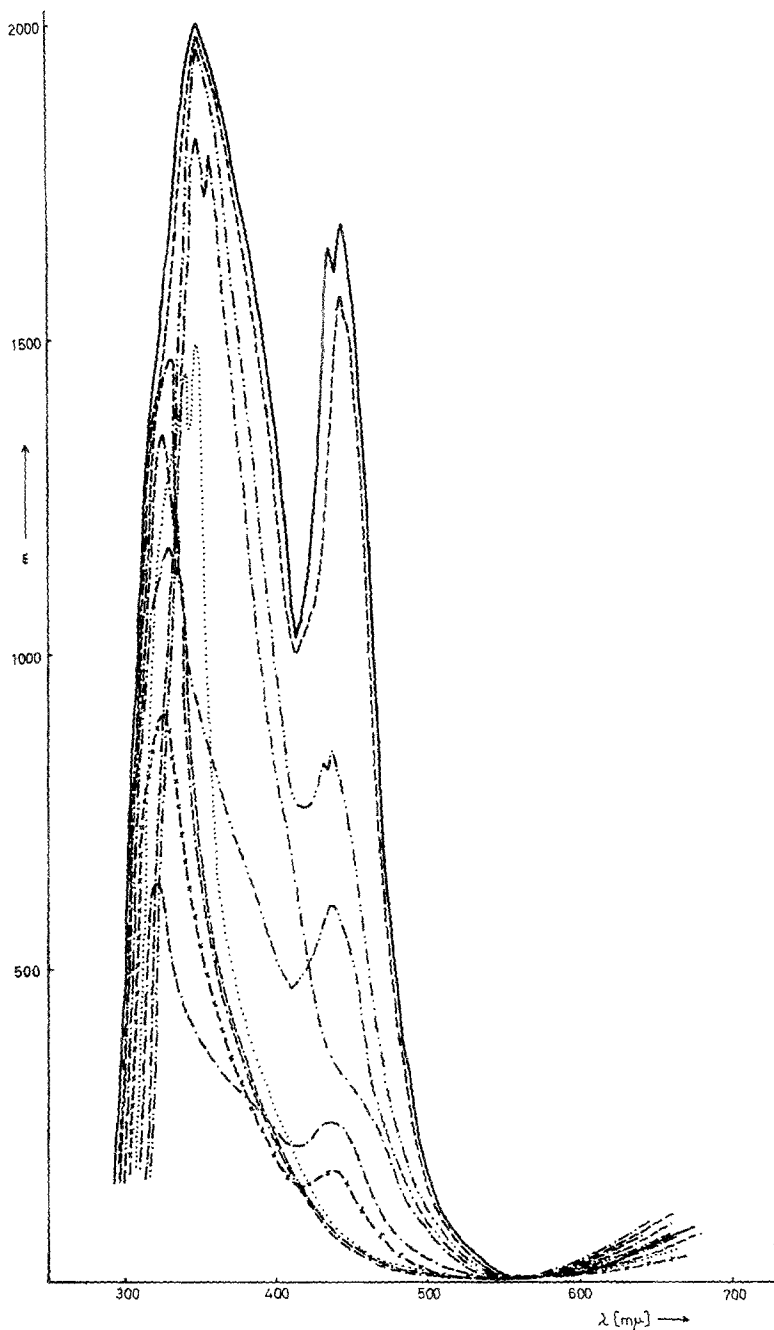


Abb. 1. Absorptionsspektren des Cu^{2+} und seiner Chlorokomplexe in *DMF* zwischen 300 $\text{m}\mu$ und 600 $\text{m}\mu$. Die Zahlen bei den Kurven geben das Molverhältnis $\text{Et}_3\text{NCl}:\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ an
 Kurve 0; Kurve 0,5; Kurve 1;
 Kurve 1,5; Kurve 2; Kurve 3; Kurve 3,5;
 Kurve 10; Kurve 20; CuCl_2 wasserfrei ($\epsilon = 1,2 \cdot 10^{-3}$) -x-x

schuß an Chloridionen (20:1) bestehen bleibt. Der Extinktionskoeffizient des Maximums nimmt dabei bis zum Verhältnis 3:1 zu und sinkt erst bei höherem Chloridionenangebot wieder ab. Diese Bande stimmt mit der in Trimethylphosphat aufgefundenen $[\text{CuCl}_3]^-$ -Bande bei $445 \text{ m}\mu$ überein. Außerdem erscheint auch im Diagramm — ϵ gegen Molverhältnis — ein deutlicher Knick beim Verhältnis 3:1 (Abb. 2) entsprechend der Bildung des Trichlorokomplexes.

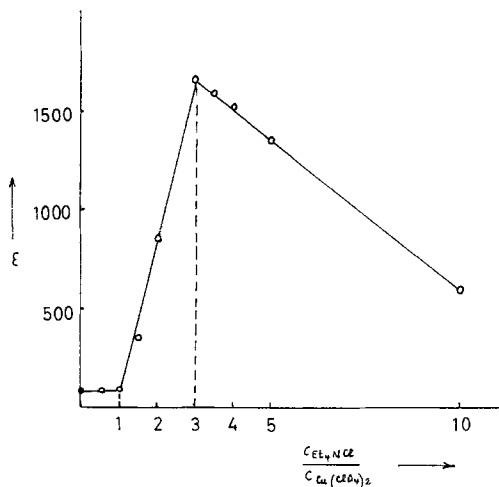
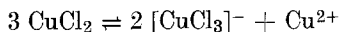
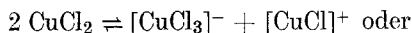


Abb. 2. Änderung des Extinktionskoeffizienten mit dem Molverhältnis $\text{Et}_3\text{NCl}:\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ in DMF bei $\lambda = 440 \text{ m}\mu$.

bestätigt wird (Abb. 1). Dieses läßt außer dem CT-Spektrum (Maximum bei $328 \text{ m}\mu$) die Anwesenheit von $[\text{CuCl}_3]^-$ (Maximum bei $439 \text{ m}\mu$) erkennen.



Der Extinktionskoeffizient der $[\text{CuCl}_3]^-$ -Bande nimmt mit steigender Menge an Chloridionen ab, obgleich sich kein Spektrum des $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ nachweisen läßt. Die Ausbildung eines $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ wird vielleicht durch die starke Koordination des Lösungsmittels verhindert. Das erste Maximum bei $328 \text{ m}\mu$ wird so lange bathochrom verschoben, bis es bei einem Molverhältnis 1,5:1 bei $350 \text{ m}\mu$ seinen höchsten Wert erreicht. Außerdem bildet sich dabei ein zweites kleineres Maximum aus, welches bei 2:1 nicht mehr vorhanden ist und dem $[\text{CuCl}]^+$ zugeordnet werden kann. Die Existenz dieses Chlorokomplexes wird auch im Molendiagramm (Abb. 2) nachgewiesen.

Dieselben Koordinationsformen können auch aus dem langwelligen Spektrum ersehen werden. Kupfer(II)-ion zeigt bei etwa $800 \text{ m}\mu$ ein breites flaches Bandenmaximum (Abb. 3, Kurve 0), welches dem solvatisierten

Für die Existenz von CuCl_2 konnte weder im Molverhältnisdiagramm (Abb. 2) noch bei den Absorptionsspektren (Abb. 1) ein Anhaltspunkt gefunden werden. Da schon beim Molverhältnis 2:1 der $[\text{CuCl}_3]^-$ -Komplex im Spektrum erkennbar ist, ist die individuelle Bildungskonstante $K_3 > K_2$. Somit dürfte Kupfer(II)-chlorid in Dimethylformamid (DMF) stark autokomplex vorliegen, was durch das Spektrum von wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid in DMF

Cu^{++} zuzuschreiben ist. Ein ähnliches Bandenmaximum findet sich in wäßriger Lösung (Maximum bei $793 \text{ m}\mu$), welches dem Kupfer(II)-hexahydrat zugeschrieben wird^{3, 4}. Auch in Trimethylphosphat und Acetonitril wurde ein Hexasolvat mit Maxima bei $960 \text{ m}\mu$ bzw. $750 \text{ m}\mu$ aufgefunden¹. Isoliert wurde allerdings aus der Lösung ein Tetrasolvat.

Mit zunehmendem Chloridionenangebot (1:1) bildet sich ein Maximum bei $890 \text{ m}\mu$ (Abb. 3). Bei weiterer Chloridionenzugabe entsteht bei 2:1, 2,5:1 und 3:1 ein Maximum bei $\sim 950 \text{ m}\mu$. Das Molendiagramm für $\lambda = 950 \text{ m}\mu$ zeigt einen starken Knickpunkt bei 1, einen schwächeren bei 3. Die Koordinationsformen $[\text{CuCl}]^+$ und $[\text{CuCl}_3]^-$ ergeben sich somit schon aus dem langwelligen Bereich des Spektrums. Für die individuellen Bildungskonstanten gilt

$$K_1 > K_2 < K_3 \gg K_4.$$

Chlorokomplexe des Nickel(II)-ions

Ohne Chloridionenzusatz besitzt die Absorptionsbande des $\text{Ni}(\text{II})$ -ions in *DMF* ein stark ausgeprägtes Maximum bei genau $400 \text{ m}\mu$ und ein schwächer ausgeprägtes bei $670 \text{ m}\mu$ (Abb. 4, Kurve 0). Mit Chloridionen verschiebt sich ersteres bis zum Molverhältnis 1:1 längerwellig, während sich das letztere in ein kleineres und ein größeres Maximum aufspaltet (Abb. 4). Bei 1:1 verschwindet das kleine Maximum bei $610 \text{ m}\mu$; statt dessen bildet sich ein neues bei $625 \text{ m}\mu$ (Abb. 4). Dieses Maximum und das bei $418 \text{ m}\mu$ liegende bleibt bis zu einem Molverhältnis 20:1 erhalten. Ab 3:1 entsteht ein viertes

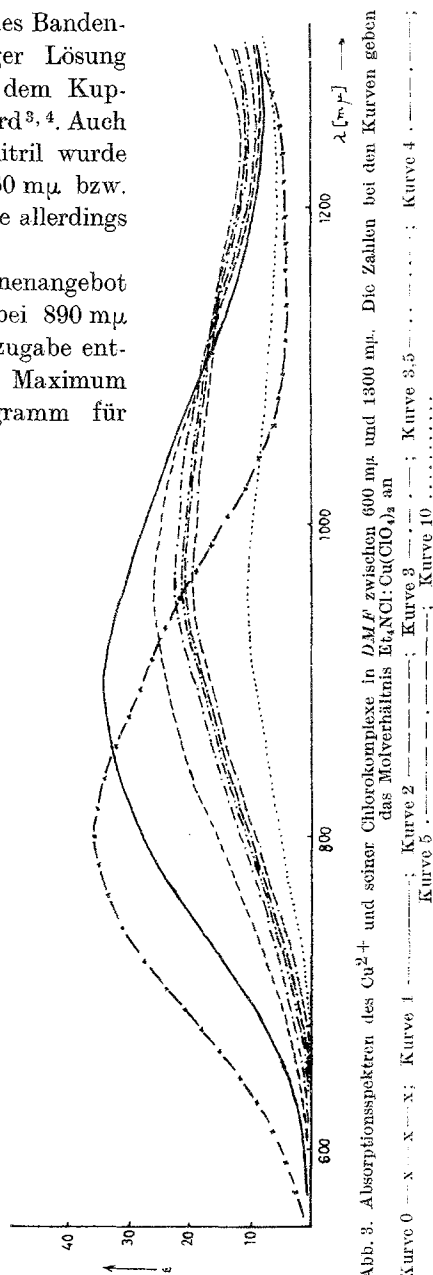


Abb. 3. Absorptionsspektren des Cu^{2+} und seiner Chlorokomplexe in *DMF* zwischen $600 \text{ m}\mu$ und $1300 \text{ m}\mu$. Die Zahlen bei den Kurven geben das Molverhältnis $\text{Et}_4\text{NCl}:\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ an
Kurve 0 $\cdots \times \cdots \times$; Kurve 1 $\cdots \cdots \cdots$; Kurve 2 $\cdots \cdots \cdots$; Kurve 3 $\cdots \cdots \cdots$; Kurve 3,5 $\cdots \cdots \cdots$; Kurve 4 $\cdots \cdots \cdots$; Kurve 5 $\cdots \cdots \cdots$; Kurve 10 $\cdots \cdots \cdots$.

³ J. Bjerrum, C. J. Ballhausen und C. K. Jørgensen, Acta chem. Scand. **8**, 1275 (1954).

⁴ O. G. Holmes und D. S. McClure, J. chem. Physics **26**, 1686 (1957).

Maximum bei 663 $m\mu$ und bleibt auch bei hoher Chloridionenaktivität außer einer geringfügigen Verschiebung nach dem kürzerwelligen Gebiet hin (660 $m\mu$) bestehen.

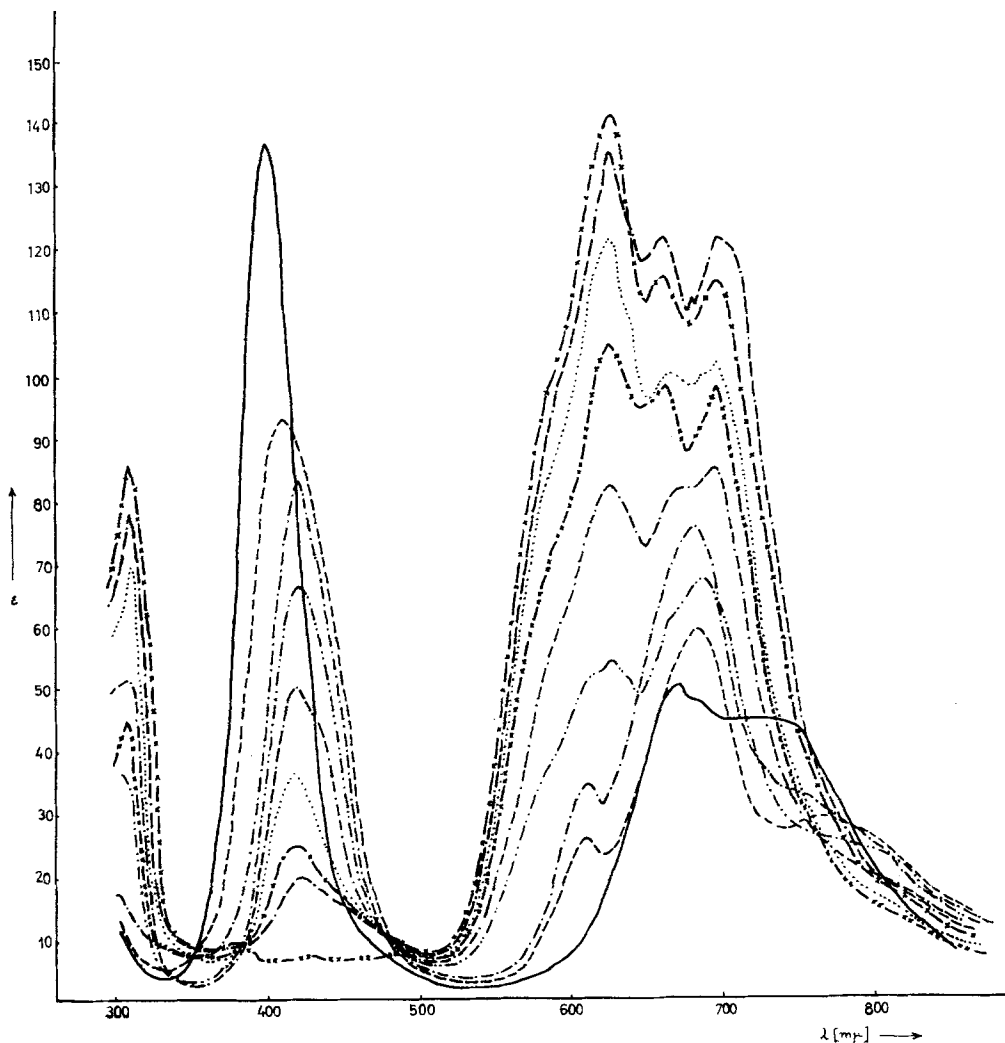


Abb. 4. Absorptionsspektren des Ni^{2+} und seiner Chlorokomplexe in *DMF* zwischen 300 $m\mu$ und 850 $m\mu$. Die Zahlen der Kurven geben das Molverhältnis $Et_3NCl:Ni(ClO_4)_2$ an
 Kurve 0 —————; Kurve 0,5 —————; Kurve 1 ————; Kurve 1,5 ————;
 Kurve 2 ————; Kurve 3; Kurve 4 —x—x—; Kurve 5 ————;
 Kurve 10 —xx—xx—

Mit zunehmendem Chloridionenangebot verschiebt sich das kurzwellige Maximum von 400 $m\mu$ nach 418 $m\mu$; die Extinktionskoeffizienten nehmen dabei ständig ab (Abb. 4). Beim Molverhältnis 1:1 ist ein Knickpunkt festzustellen (Abb. 5). Bei den Molverhältnissen 0,5:1 und 1:1 tritt ein neues

Maximum bei $610 \text{ m}\mu$ auf, welches bei höheren Molverhältnissen wieder verschwindet. Die Trennung der CT-Bande vom $[\text{NiCl}]^+$ -Spektrum ist in *DMF* sehr deutlich; die CT-Bande liegt bei $300 \text{ m}\mu$, das Absorptionsmaximum des Chlorokomplexes bei $418 \text{ m}\mu$. Das $[\text{NiCl}]^+$ -Ion wird demnach durch eine Maximaverschiebung, durch das Molendiagramm und durch Neubildung einer Absorptionsbande nachgewiesen.

Wie bei der oktaedrischen Struktur des solvatisierten Nickel(II)-ions^{5, 6} wurden auch im *DMF* Bandenmaxima bei $\sim 400 \text{ m}\mu$ und $700 \text{ m}\mu$ gefunden (Abb. 4), die einem intrakonfiguralen Elektronenübergang

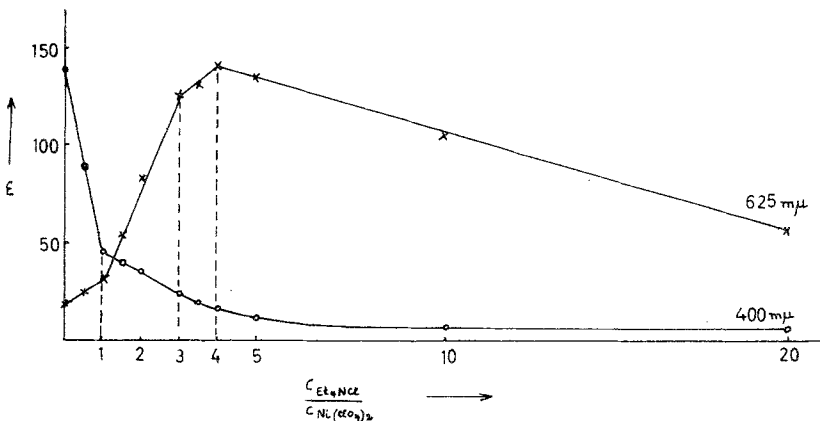


Abb. 5. Änderung des Extinktionskoeffizienten mit dem Molverhältnis $\text{Et}_4\text{NCl}:\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ in *DMF* bei $\lambda = 400 \text{ m}\mu$ und $\lambda = 625 \text{ m}\mu$.

${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ und ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ entsprechen. Die relativ hohen Extinktionskoeffizienten ($\epsilon \sim 140$) deuten tetraedrische Struktur⁷⁻⁹ des *DMF*-Solvats an.

Anhaltspunkte für die Bildung von NiCl_2 im Ausmaße von $c_{\text{NiCl}_2} > 10^{-3}$ konnten auf spektrophotometrischem Wege zwischen $300 \text{ m}\mu$ und $900 \text{ m}\mu$ nicht gefunden werden. Wasserfreies Nickel(II)-chlorid in *DMF* zeigt im Absorptionsspektrum Maxima bei $418 \text{ m}\mu$ und $625 \text{ m}\mu$. Diese entsprechen einerseits dem $[\text{NiCl}]^+$ und andererseits der $[\text{NiCl}_3]^-$ -Einheit. Damit wird starke Autokomplexbildung angezeigt.

Steigt nun das Molverhältnis über 2 an, so bilden sich Absorptionsbande mit vier Maxima aus, die auch bei hoher Chloridionenaktivität ziemlich unverändert bleiben. Die Extinktionskoeffizienten dieser Bande steigen bis zu einem Molverhältnis 4:1 an, um bei einer noch größeren Chloridionen-

⁵ T. M. Dunn in „Modern Coordination Chemistry“, New York 1960, p. 288.

⁶ R. T. Pflaum und A. J. Popov, *Analyt. chim. Acta* **13**, 165 (1955).

⁷ C. K. Jørgensen, *Molecular Phys.* **1**, 410 (1958).

⁸ N. S. Gill und R. S. Nyholm, ref. in ⁵.

⁹ S. Buffagni und T. M. Dunn, *Nature [London]* **188**, 937 (1960).

aktivität wieder abzunehmen. Da auch die Spektren von Cs_2ZnCl_4 ¹⁰ und von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{NiCl}_4]$ ¹¹ in Nitromethan analog sind, erscheint die Gegenwart von $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ erwiesen. Bei einem Molverhältnis von 1,5:1 erscheint ein Maximum bei 625 μ (Abb. 4) mit relativ hohen Extinktionskoeffizienten. In Trimethylphosphat und Acetonitril wird diese Absorptionsbande einem $[\text{NiCl}_3]^-$ zugeordnet¹. Während dort zwischen $[\text{NiCl}_3]^-$ und $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ein isosbestischer Punkt angetroffen wird, ist dies im *DMF* nicht der Fall. Die drei längerwelligen Maxima steigen ab dem Molverhältnis 2:1 zugleich an und bleiben auch bei großem Überschuß an Chloridionen (20:1) zueinander gleich. Im Molverhältnisdigramm sind bei $\lambda = 625 \mu$ (Abb. 5) Knickpunkte bei 1,3 und 4 vorhanden.

Vergleicht man die Absorptionskoeffizienten der beiden Kurven 4 und 5 in Abb. 4 miteinander, so sieht man deutlich, daß sich $[\text{NiCl}_3]^-$ erst bei einem Überschuß an Chloridionen vollständig ausbildet (Molverhältnis 4:1), $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ erst bei einem Molverhältnis 5:1.

Bei 485 μ tritt ein isosbestischer Punkt (Abb. 4) von $[\text{NiCl}]^+$ mit „ $[\text{NiCl}_3]^-$ und $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ “ (beide Formen sind voneinander wegen Ermangelung eines zweiten isosbestischen Punktes nicht zu trennen) auf.

Für die individuellen Bildungskonstanten ergibt sich an Hand der spektrophotometrischen Untersuchungen im Verhältnis zueinander die Reihung: $K_1 > K_2 < K_3 \geq K_4$.

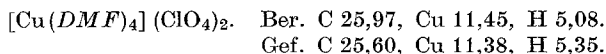
Experimenteller Teil

„Dimethylformamid MG = 73,1“ wurde mit ~ 10 Vol% getrocknetem Benzol versetzt¹² und dieses unterhalb 85°C abdestilliert. Hierauf wurde mit geglühtem MgSO_4 versetzt, unter Rückfluß gekocht und bei 10–15 Torr abdestilliert. Die spezifische Leitfähigkeit des gereinigten *DMF* betrug $4,2 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 23°C.

„Tetraäthylammoniumchlorid reinst“ (Fa. Schuchardt, München) wurde zweimal aus wasserfr. Aceton umkristallisiert. Das Produkt erwies sich als polarographisch rein (Stufenfußpotential $E_F = -2,74 \text{ V}$).

Kupfer(II)-perchlorat „purum“ wasserhaltig (Fluka) wurde in *DMF* in der Trockenkammer sehr langsam gelöst (exotherme Reaktion). Bei 10 Torr wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Reaktionsprodukt ein zweites Mal in *DMF* gelöst; hierauf bis zur Gewichtskonstanz das Lösungsmittel abdestilliert.

Das Solvat* war blau gefärbt und kristallin:



* *DMF* = $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$.

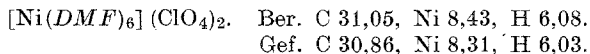
¹⁰ D. M. Gruen und R. L. McBeth, J. physic. Chem. **63**, 393 (1959).

¹¹ N. S. Gill und R. S. Nyholm, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3997.

¹² A. B. Thomas und E. G. Rochow, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1844 (1957).

In der Literatur wird diese Verbindung als Komplex mit 6 *DMF*-Molekeln angegeben¹³.

Nickel(II)-perchlorat „purum“ wasserhaltig (Fluka) wurde analog umgesetzt; grüne Kristalle.



Die spektrophotometrischen Messungen wurden an einem Beckman-DU-Gerät durchgeführt. Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit vorgenommen (Trockenkammer, hahnfreie Schwenkapparatur und Stickstoffatmosphäre).

Der UNESCO wird für die Verleihung eines Stipendiums an Professor *B. Stančić* gedankt.

¹³ *T. Nortia*, Suomen Kemistilehti **35 B**, 169 (1962); Chem. Abstr. **58**, 2115 e (1963).