

Azidokomplexe in nicht-wäßrigen Lösungen, 1. Mitt.:

Co(II), Ni(II) und Cu(II) in Acetonitril, Trimethylphosphat
und Dimethylsulfoxid

Von

V. Gutmann und O. Leitmann

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

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 4. März 1966)

Die Bildung von Azidokomplexen wird in *DMSO*, *TMP* und *AN* auf spektrophotometrischem, potentiometrischem (Ti/TiN₃-Elektrode) und konduktometrischem Wege verfolgt. Folgende Koordinationsformen werden nachgewiesen: [CoN₃]⁺ (oktaedrisch, in *TMP*), [Co(N₃)₂] (tetraedrisch, in *TMP*, *AN* und *DMSO*), [Co(N₃)₄]²⁻ (tetraedrisch, in *TMP*, *AN* und *DMSO*); Ni(N₃)₂ und [Ni(N₃)₄]²⁻ (beide in *TMP*, *AN* und *DMSO*), [CuN₃]⁺ und [Cu(N₃)₂] (beide in *TMP*, *AN* und *DMSO*), [Cu(N₃)₃]⁻ (tetraedrisch, in *TMP* und *AN*) und [Cu(N₃)₄]²⁻ (tetraedrisch, in *TMP*, *AN* und *DMSO*).

The formation of azido complexes is investigated in *DMSO*, *TMP* and *AN* by spectrophotometric, potentiometric (Ti/TiN₃-electrode) and conductometric methods. The following coordination forms were established: [CoN₃]⁺ (octahedral, in *TMP*), [Co(N₃)₂] (tetrahedral, in *TMP*, *AN* and *DMSO*), [Co(N₃)₄]²⁻ (tetrahedral, in *TMP*, *AN* and *DMSO*); Ni(N₃)₂ and [Ni(N₃)₄]²⁻ (either, in *TMP*, *AN* and *DMSO*), [CuN₃]⁺ and [Cu(N₃)₂] (both in *TMP*, *AN* and *DMSO*), [Cu(N₃)₃]⁻ (tetrahedral, in *TMP* and *AN*) and [Cu(N₃)₄]²⁻ (tetrahedral, in *TMP*, *AN* and *DMSO*).

1. Einleitung

Um den Einfluß des Lösungsmittels auf die Bildung von Azidokomplexen zu studieren, haben wir zunächst drei Metallionen, nämlich Co(II), Ni(II) und Cu(II), in Acetonitril (*AN*), Trimethylphosphat (*TMP*) und Dimethylsulfoxid (*DMSO*), deren Donorstärke gegenüber SbCl₅, Jod

und Phenol in der Reihenfolge $AN < TMP < DMSO$ zunimmt¹, untersucht.

Die Studien über das Verhalten des Azidions zeigen²⁻⁴, daß es in seiner Koordinationsstärke das Chloridion übertrifft; das Azidion wird als Ligand vom Hydroxylion weniger leicht und weniger schnell verdrängt als das Chloridion⁴. Auf Grund kinetischer Messungen der Hydrolyse von Azidothiocyanatokomplexen wird folgende Reihung erhalten:^{5, 6} $OH^- > CSN^- > N_3^- > Cl^-$.

Magnetische und spektrophotometrische Messungen ergaben die spektrochemische Reihung⁷: $NCS^- \gg OH^- \sim -NCO > N_3^- > Ph_3PO > Cl^-$. Es war demnach zu erwarten, daß die bei der Untersuchung von Chlorokomplexen angewendeten Methoden⁸⁻¹¹ auch zum Studium der Azidokomplexe geeignet sein würden.

Demnach wurde von den Lösungen der wasserfreien Perchlorate ausgegangen und die Komplexbildung durch sukzessive Zugabe von Tetraäthylammoniumazid bewirkt. Zur Feststellung ihres Ausmaßes dienten die spektrophotometrische, konduktometrische und potentiometrische Methode⁸⁻¹¹. In der Thallium—Thalliumazid-elektrode wurde eine auf die Azidionenaktivität der Lösung reversibel ansprechende Elektrode entwickelt.

2. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt.

Trimethylphosphat (Ethyl Corp., USA.) wurde unter Rückfluß im Vak. über CaO erhitzt und im trockenen Stickstoffstrom destilliert. Nach weiterer Destillation über trockenem Na_2CO_3 im Vak. betrug der Wassergehalt $< 10^{-4}$ Mol H_2O/l (bestimmt nach *Karl Fischer*).

Dimethylsulfoxid wurde wiederholt im Vak. unter trockenem N_2 fraktioniert (Sdp.₃ 50°)¹².

¹ V. Gutmann, A. Steininger und E. Wychera, Mh. Chem. **97**, 460 (1966).

² D. Brown und C. Ingold, J. Chem. Soc. [London] **1953**, 2680.

³ P. Staples und M. Tobe, J. Chem. Soc. [London] **1960**, 4812.

⁴ M. Linhard und H. Weigel, Z. anorg. allgem. Chem. **267**, 121 (1951).

⁵ P. Staples und M. Tobe, J. Chem. Soc. [London] **1960**, 4803.

⁶ P. Staples, J. Chem. Soc. [London] **1963**, 3226.

⁷ F. Cotton und M. Goodgame, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4690 (1961).

⁸ M. Baaz, V. Gutmann und O. Kunze, Mh. Chem. **93**, 1142 (1962).

⁹ M. Baaz, V. Gutmann, G. Hampel und J. R. Masaguer, Mh. Chem. **93**, 1416 (1962).

¹⁰ V. Gutmann, G. Hampel und J. R. Masaguer, Mh. Chem. **94**, 822 (1963).

¹¹ V. Gutmann und G. Hampel, Mh. Chem. **94**, 830 (1963).

¹² H. Schläfer und W. Schaffernicht, Angew. Chem. **72**, 618 (1960).

Acetonitril (Sohio, USA.) wurde über CaCl_2 destilliert und sodann wiederholt über P_2O_5 fraktioniert, bis das zurückbleibende P_2O_5 keine Braunfärbung zeigte¹³; ($\kappa = 1 - 3 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)¹⁴.

Wasserfr. Perchlorate: Aus *DMSO* und *TMP* wurden durch Umsolvatisieren der Hydrate die entsprechenden Solvate gewonnen. Co^{II} , Ni^{II} und Cu^{II} -perchlorat-hexahydrat (Schuchardt puriss.) wurden in den Lösungsmitteln aufgelöst und die Lösungen im Vak. wiederholt eingedampft. Es schieden sich die kristallinen Solvate aus^{15, 12}:



In Acetonitril wurden die Perchlorate durch Umsetzung der wasserfr. Chloride mit wasserfr. Bariumperchlorat und Silbersulfat hergestellt: $\text{MeCl}_2 + \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Ag}_2\text{SO}_4 = \text{Me}(\text{ClO}_4)_2 + \text{BaSO}_4 + 2 \text{AgCl}$. Die wasserfreien Chloride wurden durch Reaktion der Hydrate mit SOCl_2 erhalten.

Da AgCl eine metastabile Löslichkeit in Acetonitril aufweist¹⁶, wurde nach dem Abfiltrieren von BaSO_4 und AgCl in der Trockenkammer das Filtrat mehrere Male im Vak. zur Trockene eingedampft, bis sich kein AgCl mehr abschied. Die Solvate aus Acetonitril konnten nicht in fester Form erhalten werden, weshalb nur mit Lösungen gearbeitet wurde.

Die Herstellung von *Tetraäthylammoniumazid* erfolgte durch Neutralisation von HN_3 mit $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{OH}$ und durch Umkristallisieren aus Aceton—Äther¹⁷.

Die spektrophotometrischen Messungen wurden an einem Spektralphotometer Beckman DU durchgeführt. Die Konzentrationen waren in allen drei Lösungsmitteln bei Kobalt(II) und Kupfer(II) $1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$, beim Nickel(II)-perchlorat $5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$.

Herstellung der Azid-Elektrode und potentiometrische Meßapparatur

Versuche mit einer Silber—Silberazid-elektrode ergaben im Gegensatz zu ihrem Verhalten in Wasser¹⁸ im Äquivalenzpunkt ein Zusammenbrechen der Potentiale. Hingegen ergab die Thallium—Thalliumazid-elektrode in den nicht-wäßrigen Lösungsmitteln gute Ergebnisse.

Im Zuge von Bestimmungen der Aktivitätskoeffizienten von Tl^+ und N_3^- wurden *EMK*-Messungen an Tl -Amalgam—Thalliumazidzellen durchgeführt¹⁹ und an Hand dieser Messungen Ionenradien berechnet¹⁹. Messungen an der Kette $\text{Tl}/\text{TlN}_3//\text{Ag}/\text{AgN}_3$ ergaben ein Löslichkeitsprodukt von $2,19 \cdot 10^{-4}$ für TlN_3 ²⁰ in Wasser. Die geringe Neigung des Thalliums, in der einwertigen Form Komplexe zu bilden, ließ die Erwartung zu, daß eine Störung einer Thallium—Thalliumazidelektrode durch Solvatation bzw. Komplexreaktionen mit Lösungsmitteln nicht eintreten würde.

¹³ P. Walden und E. Birr, Z. physik. Chem. **144**, 269 (1929).

¹⁴ Sohio Chemical Company, Technical Bulletin 1960, Acetonitrile.

¹⁵ F. A. Cotton und R. Francis, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2986 (1960).

¹⁶ H. Ulich und G. Spiegel, Z. physik. Chem. **177**, 103 (1936).

¹⁷ V. Gutmann, G. Hampel und O. Leitmann, Mh. Chem. **95**, 1034 (1964).

¹⁸ A. C. Taylor und L. F. Nims, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 262 (1938).

¹⁹ M. Brouty, Compt. rend. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **214**, 258, 480 (1942).

²⁰ S. Suzuki, J. Chem. Soc. Japan, Pure chem. Sect. **73**, 150 (1952); Chem.

Ein in Glas eingeschmolzener Platindraht wurde in 3proz. Thallium(I)-sulfatlösung elektrolytisch mit Thallium beschichtet.

Thallium scheidet sich in Form von Plättchen und feinen Dendriten ab. Durch Erhitzen des so bedeckten Platindrahtes in einem Glasrohr unter N_2

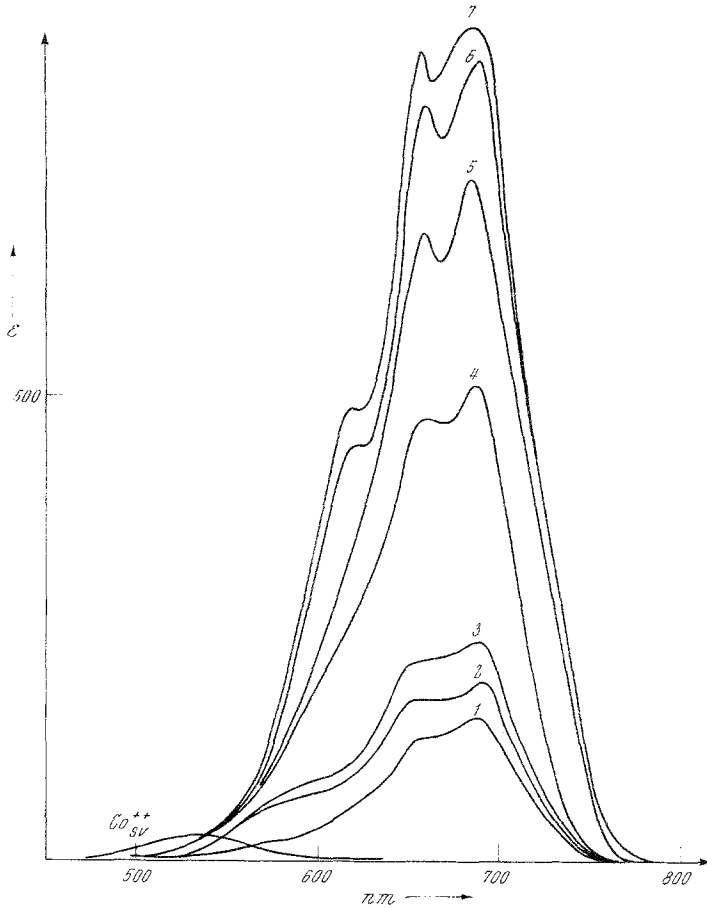


Abb. 1. Kobalt(II)azidosystem in *DMSO*

Kurve	$Co(ClO_4)_2 : Et_4NN_3$
1	1 : 1
2	1 : 2
3	1 : 3
4	1 : 4
5	1 : 6
6	1 : 8
7	1 : 20

auf 300° entstand ein dichter Überzug von Thallium über dem Platindraht. Nach dem Erkalten im N_2 -Strom wurde der Vorgang einige Male wiederholt, bis eine Schicht von etwa 0,5 bis 1 mm auf dem Platindraht aufgezogen war. Dann wurde nochmals metall. Tl aufelektrolysiert, um die Oberfläche rau zu gestalten. Durch Aufbringen von feinkristallinem TlN_3 auf den Thalliumüberzug und Erhitzen in N_2 auf 305° wurde eine TlN_3 -Schicht aufgetragen,

die durch die teilweise Zersetzung des TlN_3 zu Tl und N_2 porös wurde und gleichzeitig eine hohe mechanische Festigkeit gegenüber den verhältnismäßig rasch gerührten Lösungen während der späteren Messungen aufwies. Die TlN_3 -Schicht konnte durch abwechselndes Aufschmelzen von TlN_3 und metall. Tl

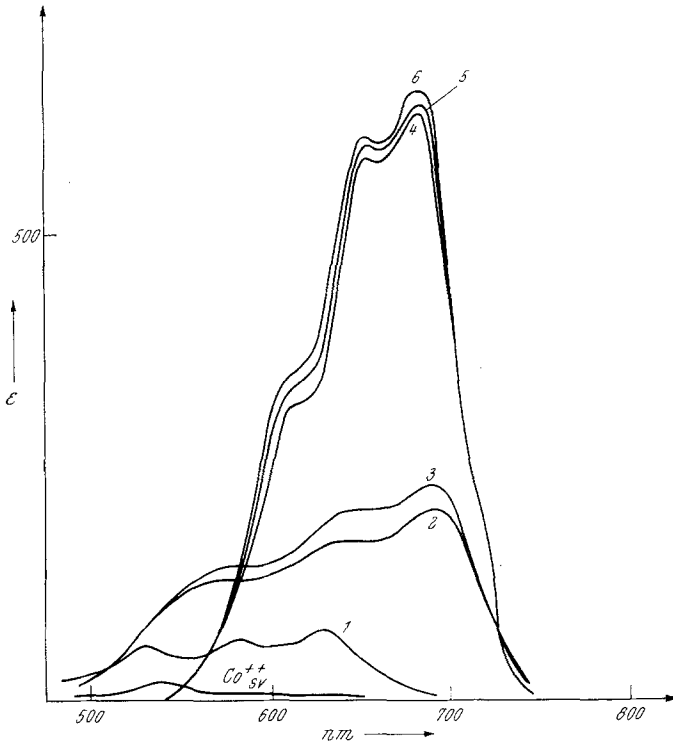


Abb. 2. Kobalt(II)azidosystem in *TMP*

Kurve	$Co(ClO_4)_2 : Et_4NN_3$
1	1 : 1
2	1 : 2
3	1 : 3
4	1 : 4
5	1 : 6
6	1 : 8

auf jene Konsistenz gebracht werden, die bei Elektroden dieser Bauart wünschenswert ist.

Die Meßapparatur bestand aus einem Gefäß mit Schlifffhülsen, die zur Befestigung der Bezugs- und Meßelektrode und der Meßbürette dienen. Gerührt wurde magnetisch, das Einfüllen der Meßlösung erfolgte in der Trockenkammer; beim Ausschleusen aus der Trockenkammer wurde trocken. N_2 durch das Gefäß geleitet und unter Einleiten dieses Schutzgasstromes wurden die Elektroden und die Bürette aufgesetzt, so daß ein Eindringen von Feuchtigkeit aus der Luft praktisch ausgeschlossen war. Die Titerlösung von Tetraäthylammoniumazid wurde aus einem mit P_2O_5 -Rohr gesicherten Nachfüllgefäß in die Bürette eingefüllt.

Als Bezugsselektrode diente die Thallium—Thalliumazid-elektrode, die in $n/10$ -Lösung von Tetraäthylammoniumazid im jeweiligen Lösungsmittel tauchte. Den Stromschlüssel zwischen den beiden Lösungen bildete eine Schlifffanordnung²¹, die über einen dünnen Flüssigkeitsfilm die Verbindung

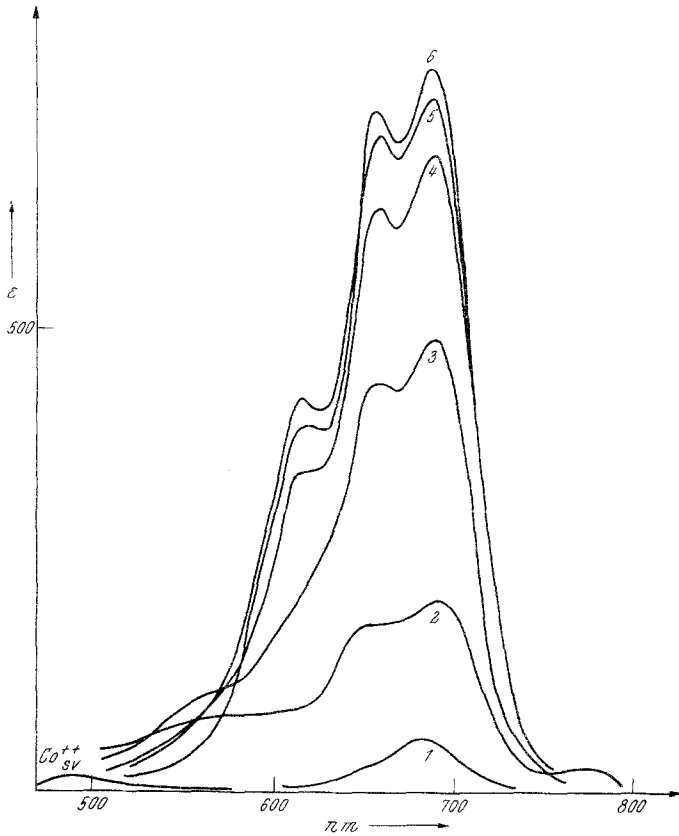


Abb. 3. Kobalt(II)azidosystem in AN

Kurve	$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 : \text{Et}_4\text{NN}_3$
1	1 : 1
2	1 : 2
3	1 : 3
4	1 : 4
5	1 : 6
6	1 : 8

zwischen den Lösungen herstellte. Zur Überprüfung der Konstanz und Reproduzierbarkeit der Elektrode wurde ein pH-Meter 3 von Radiometer mit einem Eingangswiderstand von 10^{14} Ohm verwendet. Als Meßinstrument während der Titration diente ein Röhrenvoltmeter Heathkit VTVM IM 13 mit 10^9 Ohm Eingangswiderstand, das eine Ablesegenauigkeit von 0,5 mV aufwies. Sämtliche Leitungen wurden abgeschirmt, die Geräte und Magnetrührer geerdet.

²¹ F. Mairinger, Dissertat. Univ. Wien, 1961.

Die Leitfähigkeitsapparatur bestand aus einem thermostatierten Doppelmantelgefäß mit aufgesetztem Schliff, durch den die Tauchelektroden aus Platinblech und die Bürette eingeführt wurden. Gemessen wurde mit einer Philips Meßbrücke, Type PR 9501. Das Doppelmantelgefäß wurde in der

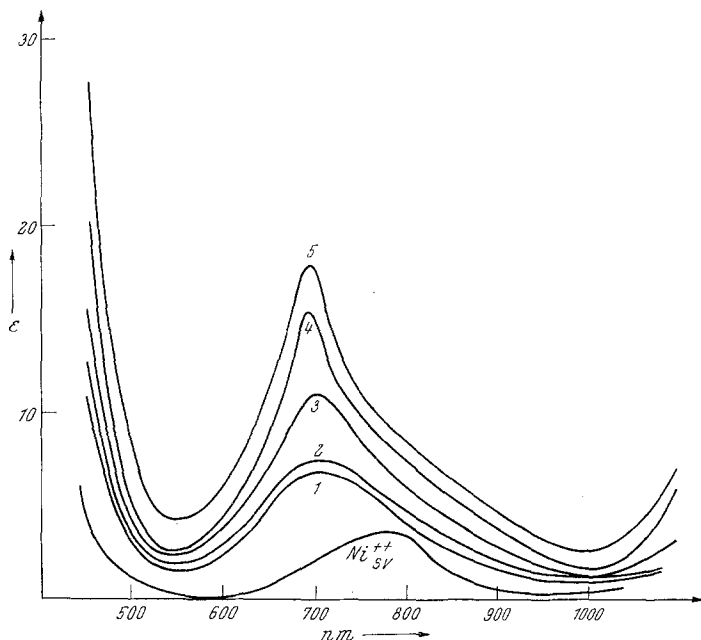


Abb. 4. Nickel(II)azidosystem in DMSO

Kurve	Ni(ClO ₄) ₂ : Et ₄ NN ₃
1	1 : 1
2	1 : 2
3	1 : 3
4	1 : 6
5	1 : 8

Trockenkammer mit Meßlösung gefüllt und unter strömendem N₂ ausgeschleust. Die Bürette und die Tauchelektroden wurden unter trockenem N₂-Strom aufgesetzt.

3. Ergebnisse

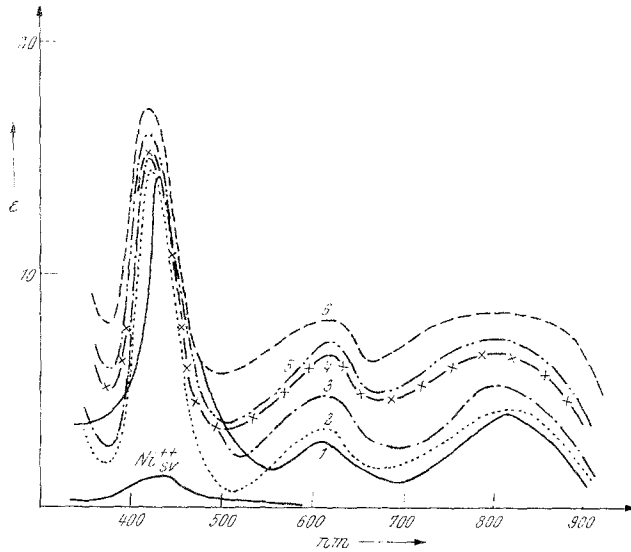
a) Spektrophotometrische Untersuchungen

Kobalt(II)azidosystem in Dimethylsulfoxid (Abb. 1)

Ausgehend vom Spektrum des Kobalt(II)perchlorates, dessen Absorptionsmaximum bei 540 nm liegt, zeigt sich schon beim Verhältnis Co²⁺:N₃⁻ = 1:1 die „tetraedrische“ Bande, die bei Erhöhung der Azidionenkonzentration auf 1:20 praktisch abgeschlossen wird. Die beiden Maxima dieser Form liegen bei 660 und 690 nm, die Schulter bei 620 nm.

Kobalt(II)azidosystem in Trimethylphosphat (Abb. 2)

Das Spektrum des Kobalt(II)perchlorates weist ein Maximum bei 545 nm auf. Bei Zugabe von Azidion im Verhältnis $\text{Co}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:1$ wird eine Kurve mit Maxima bei 630, 580 und 525 nm ausgebildet. Beim

Abb. 5. Nickel(II)azidosystem in *TMP*

Kurve	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 : \text{Et}_4\text{NN}_3$
1	1 : 1
2	1 : 2
3	1 : 3
4	1 : 4
5	1 : 5
6	1 : 6

Verhältnis 1 : 2 bilden sich eine Schulter bei 560 nm und Maxima bei 640 und 690 nm aus, unter Erhöhung der Extinktion. Höhere Azidionenkonzentrationen führen zur Ausbildung der tetraedrischen Bande mit Maxima bei 685 und 660 nm sowie einer Schulter zwischen 655 und 625 nm.

Kobalt(II)azidosystem in Acetonitril (Abb. 3)

Kobalt(II)perchlorat in Acetonitril weist ein Spektrum mit Maximum bei 480 nm auf. Das Spektrum bei $\text{Co}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:1$ hat ein Maximum bei 680 nm, bei 1 : 2 sind Maxima bei 690 und 650 nm und eine breite Schulter zwischen 620 und 540 nm anzutreffen. Bei größerem N_3^- -Angebot tritt die tetraedrische Bande mit Maxima bei 685 und 655 nm und einer Schulter bei 620 nm auf.

Nickel(II)azidosystem in Dimethylsulfoxid (Abb. 4)

Das Spektrum des Nickel(II)perchlorates in *DMSO* zeigt ein Extinktionsmaximum bei 780 nm. Nach Zugabe von Azidion erscheint das Maximum bei 700 nm und zwar für die Molverhältnisse $\text{Ni}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:1$

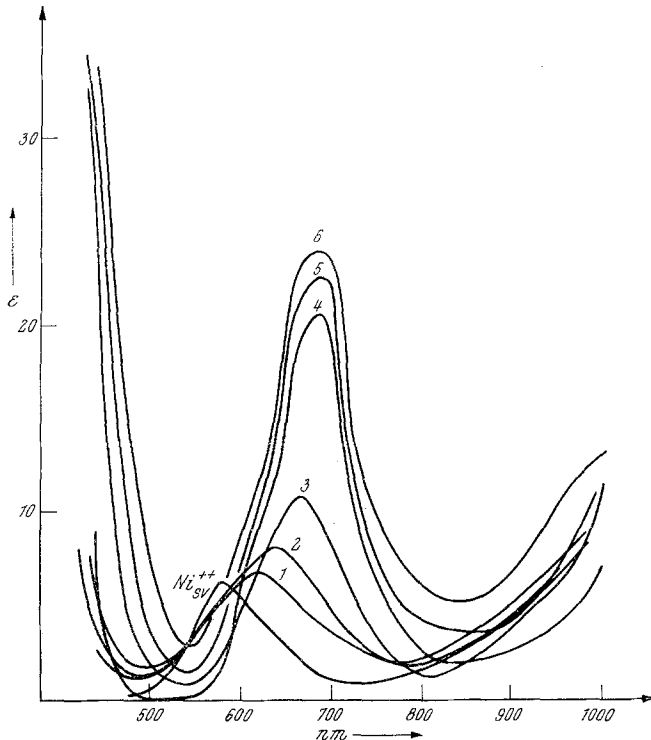


Abb. 6. Nickel(II)azidosystem in AN

Kurve	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 : \text{Et}_4\text{NN}_3$
1	1 : 1
2	1 : 1,5
3	1 : 2
4	1 : 3
5	1 : 4
6	1 : 8

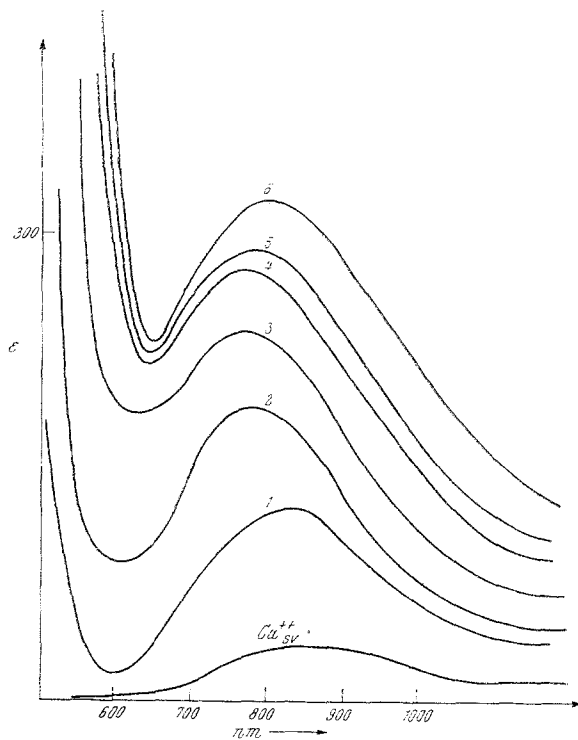
und 1:2; weitere Zugabe von Azidionen bewirkt ein Ansteigen der Extinktion ohne Veränderung der Lage des Maximums.

Nickel(II)azidosystem in Trimethylphosphat (Abb. 5)

Nickel(II)perchlorat zeigt in *TMP* ein Spektrum mit Maxima bei 790 und 430 nm. Auf Zugabe von Azidionen tritt bei $\text{Ni}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:1$ ein Spektrum mit Maxima bei 790, 620 und 440 nm auf, das bei weiterem Azidionenzusatz unter weiterer Extinktionserhöhung erhalten bleibt.

Nickel(II)azidosystem in Acetonitril (Abb. 6)

Ausgehend vom Spektrum des Nickel(II)perchlorates mit dem Maximum bei 580 nm bewirkt die Zugabe von Azidion bis zu $\text{Ni}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:1$

Abb. 7. Kupfer(II)azidosystem in *DMSO*

Kurve	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 : \text{Et}_3\text{NN}_3$
1	1 : 1
2	1 : 2
3	1 : 3
4	1 : 4
5	1 : 6
6	1 : 8

das Auftreten einer Kurve mit Maximum bei 620 nm; bei 1:1,5 erscheint das Maximum bei 650 nm und bei $\text{Ni}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:2$ bei 675 nm. Weitere Azidionenzugabe erhöht die Extinktion, wobei das Maximum nach 685 nm verschoben wird.

Kupfer(II)azidosystem in Dimethylsulfoxid (Abb. 7)

Im Kupfer(II)azidosystem liegt in *DMSO* das Maximum des Kupfer(II)perchlorates bei 870 nm; bei Zugabe von Azidionen bis zum Verhältnis

$\text{Cu}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:1$ bildet sich eine Kurve mit Maximum bei 835 nm aus, beim Verhältnis 1:2 eine weitere mit Maximum bei 770 nm. Steigerung der Konzentration bis zum Verhältnis 1:5 bewirkt die Ausbildung des Spektrums mit einem Maximum bei 790 nm.

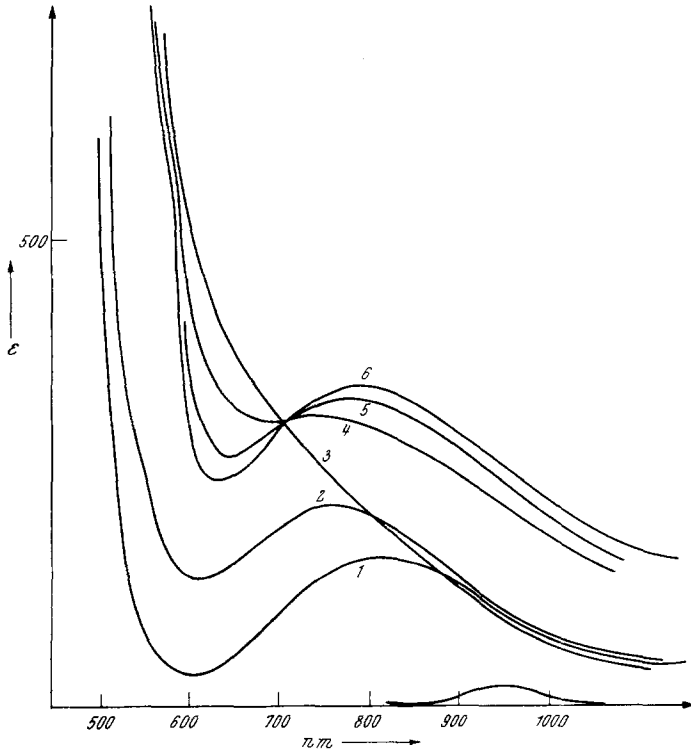


Abb. 8. Kupfer(II)azidosystem in *TMP*

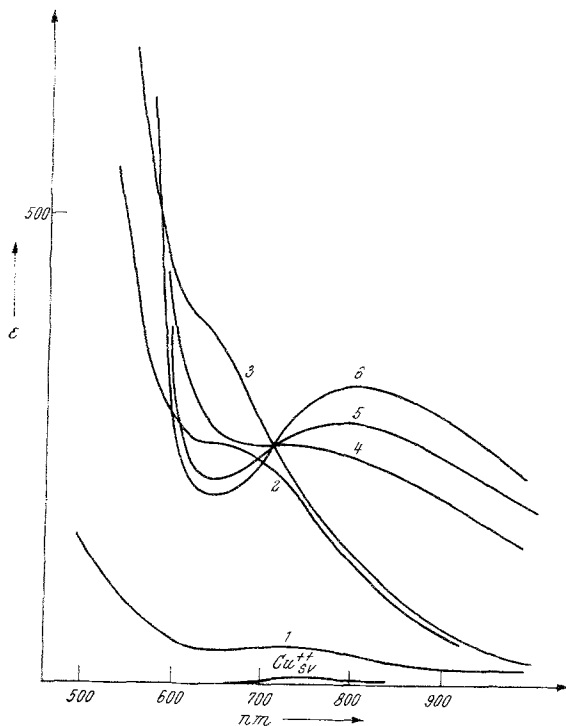
Kurve	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 : \text{Et}_4\text{NN}_3$
1	1 : 1
2	1 : 2
3	1 : 3
4	1 : 4
5	1 : 8
6	1 : 10

Kupfer(II)azidosystem in Trimethylphosphat (Abb. 8)

Das Spektrum des Kupfer(II)perchlorates in *TMP* zeigt ein Maximum bei 860 nm. Die Kurve für das molare Verhältnis $\text{Cu}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:1$ weist ein Maximum bei 810 nm auf, die für 1:2 bei 760 nm. Zwischen den Kurven für molare Verhältnisse von 1:3 und 1:4 bildet sich ein isobestischer Punkt bei 710 nm aus; das Maximum für $\text{Cu}^{2+}:\text{N}_3^-$ über 1:4 liegt bei 790 nm.

Kupfer(II)azidosystem in Acetonitril (Abb. 9)

Das Spektrum des Kupfer(II)perchlorates in *AN* weist ein Maximum bei 760 nm auf. Beim Verhältnis $\text{Cu}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:1$ erscheint das flache Maximum bei 720 nm. Das Maximum der 1:2-Kurve bei 670 nm erscheint

Abb. 9. Kupfer(II)azidosystem in *AN*

Kurve	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 : \text{Et}_3\text{NN}_3$
1	1 : 1
2	1 : 2
3	1 : 3
4	1 : 4
5	1 : 6
6	1 : 20

durch den steilen Anstieg beeinträchtigt. Die Kurve für das Verhältnis 1:3 bildet mit den folgenden Spektren höherer Verhältnisse einen isobestischen Punkt bei 715 nm aus. Das Maximum der 1:4-Kurve liegt bei 760 nm, das der 1:6- und 1:20-Kurve bei 790 nm.

b) Konduktometrische Untersuchungen

Das Kobalt(II)azidosystem zeigt in *DMSO* einen linearen Verlauf der Titrationskurve ohne Ausbildung von Knickpunkten, in *TMP* einen deutlichen Knick beim molaren Verhältnis $\text{Co}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:2$, ebenso in *AN*.

Das Nickel(II)azidosystem zeigt in *DMSO* einen fast linearen Verlauf der Titrationskurve ohne Auftreten von Knickpunkten, in *TMP* einen Knick beim Molverhältnis $\text{Ni}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:2$, in *AN* einen solchen bei 1:2.

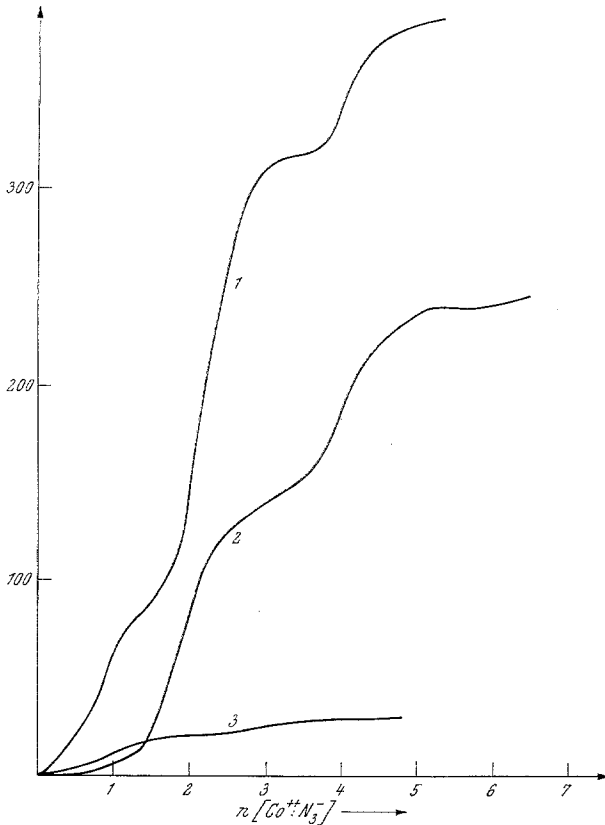


Abb. 10. Potentiometrische Titrations an Kobalt(II)azidosystemen

Kurve	Lösungsmittel
1	<i>TMP</i>
2	<i>AN</i>
3	<i>DMSO</i>

Das Kupfer(II)azidosystem zeigt in allen drei untersuchten Lösungsmitteln zwei Knickpunkte bei den molaren Verhältnissen $\text{Cu}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:1$ und $1:2$.

c) Potentiometrische Untersuchungen

Das Kobalt(II)azidosystem (Abb. 10) zeigt in *DMSO* einen undeutlich ausgeprägten Wendepunkt beim molaren Verhältnis $\text{Co}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:1$, während in *TMP* drei Wendepunkte und zwar bei den molaren Verhältnissen $\text{Co}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:1$, $1:2$ und $1:4$ anzutreffen sind.

In *AN* werden potentiometrisch zwei Äquivalenzpunkte nämlich bei den Verhältnissen $\text{Co}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:2$ und $1:4$ erhalten.

Das Nickel(II)azidosystem (Abb. 11) läßt in *DMSO* einen Wendepunkt beim Molverhältnis $\text{Ni}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:2$ erkennen, während in *TMP* drei Wendepunkte (bei $\text{Ni}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:2, 1:4$ und $1:6$) auftreten.

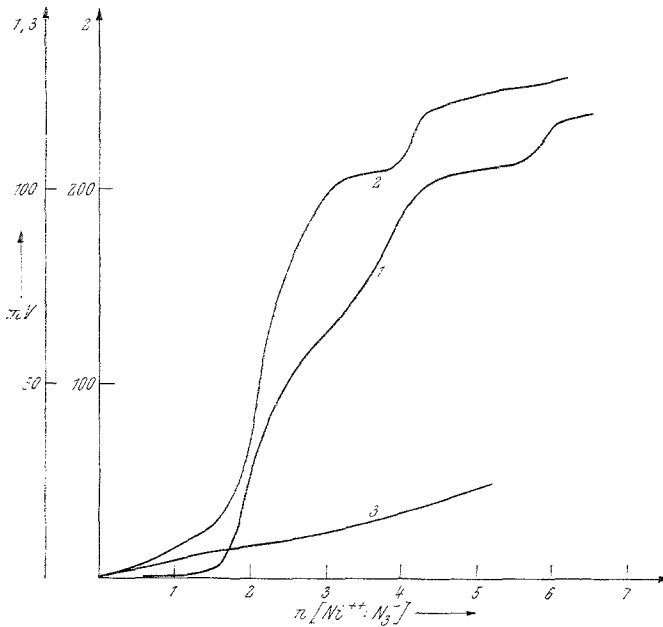


Abb. 11. Potentiometrische Titrations an Nickel(II)azidosystemen

Kurve	Lösungsmittel
1	<i>TMP</i>
2	<i>AN</i>
3	<i>DMSO</i>

In *AN* sind die Wendepunkte bei den Molverhältnissen $\text{Ni}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:2$ und $1:4$ anzutreffen.

Das Kupfer(II)azidosystem (Abb. 12) zeigt in *DMSO* Wendepunkte bei den molaren Verhältnissen $\text{Cu}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:1, 1:2$ und $1:4$, in *TMP* bei $\text{Cu}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:1, 1:2$ und $1:4$ und in *AN* bei $\text{Cu}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:1, 1:2$ und $1:4$.

4. Diskussion der Ergebnisse

Die Bildung von Chlorokomplexen in verschiedenen Lösungsmitteln wird als Konkurrenzreaktion zwischen Liganden- und Lösungsmittelkoordination an das Zentralatom dargestellt²². Der Bildungstendenz des

²² V. Gutmann und M. Baaz, Z. anorg. allgem. Chem. **289**, 121 (1959).

Komplexes steht das Gleichgewicht der Wechselwirkung zwischen Metallion und Lösungsmittel gegenüber. Die Festlegung der Koordinationsformen und das Ausmaß der Komplexbildung hängen demnach von der Donorstärke des Lösungsmittels und von sterischen Faktoren ab.

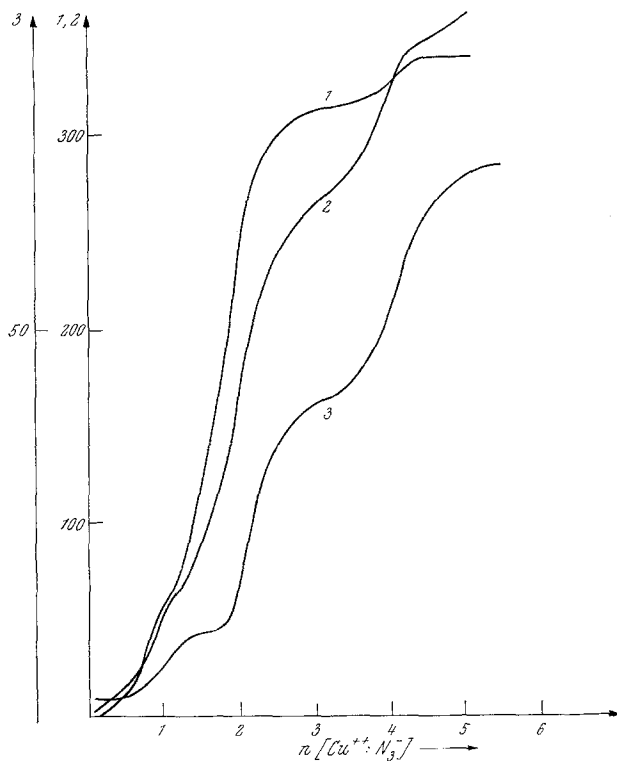


Abb. 12. Potentiometrische Titrations an Kupfer(II)azidosystemen

Kurve	Lösungsmittel
1	TMP
2	AN
3	PMSO

Die Kobalt(II)azidosysteme

Die Spektren in Abb. 1 bis 3 zeigen, daß die Maxima der Perchloratlösungen in den einzelnen Lösungsmitteln sehr ähnlich sind. Aus Berechnungen, die unter der Annahme oktaedrischer Struktur für Spektren des Co^{2+} angestellt wurden²³, geht hervor, daß im sichtbaren Bereich eine breite Bande von 480 bis 600 nm auftreten muß. Die experimentellen Befunde stimmen damit überein. Die Spektren lassen bei Zusatz von Azidionen die Abhängigkeit der Bildung von Azidokomplexen vom Lö-

²³ C. J. Ballhausen und C. K. Jørgensen, Acta Chem. Scand. 9, 397 (1955).

sungsmittel deutlich werden. In *TMP* bildet sich bei niedrigen Azidiongehalten ein neues Spektrum aus, das beim Verhältnis $\text{Co}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:1$ aufscheint (Abb. 2). Die breite Bande mit Maxima bei 525, 580 und 630 nm ist einem solvatisierten, nämlich oktaedrischen $[\text{CoN}_3]^+$ zuzuschreiben. Analoge Spektren wurden für $[\text{CoCl}]^+$ im wäßrigen Medium gemessen²⁴⁻²⁶. In *AN* und *DMSO* gibt es keine Anzeichen für die Ausbildung der Stufe $[\text{CoN}_3]^+$; beim Molverhältnis 1:1 ist das Spektrum der azidreicheren Koordinationsstufe ausgeprägt.

Tabelle 1. Übersicht über Azidokomplexe von Co(II), Ni(II) und Cu(II)

Koordinationsform	H ₂ O	<i>DMSO</i>	<i>TMP</i>	<i>AN</i>
$[\text{CoN}_3]^+$	x		x	
$[\text{Co}(\text{N}_3)_2]$		x	x	x
$[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$		x	x	x
$[\text{NiN}_3]^+$	x			
$[\text{Ni}(\text{N}_3)_2]$	x	x	x	x
$[\text{Ni}(\text{N}_3)_4]^{2-}$		x	x	x
$[\text{Ni}(\text{N}_3)_6]^{4-}$			x	
$[\text{Cu}(\text{N}_3)]^+$	x	x	x	x
$[\text{Cu}(\text{N}_3)_2]$	x	x	x	x
$[\text{Cu}(\text{N}_3)_3]^-$	x		x	x
$[\text{Cu}(\text{N}_3)_4]^{2-}$	x	x	x	x
$[\text{Cu}(\text{N}_3)_6]^{4-}$	x			

Bei steigendem Azidgehalt treten in allen drei Lösungsmitteln bei $\text{Co}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:2$ Spektren auf, die der Form $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ entsprechen. Das Spektrum ist tetraedrischen Charakters durch zusätzliche Lösungsmittelkoordination $\text{Co}(\text{N}_3)_2 \cdot L_2$, was aus der Regel des durchschnittlichen Ligandeneffektes für gemischte Komplexe hervorgeht^{27, 28}.

In *AN* und *TMP* werden die spektrophotometrisch erfaßten Stufen, nämlich $[\text{Co}(\text{N}_3)_2]$ und $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ bzw. $[\text{CoN}_3]^+$, $[\text{Co}(\text{N}_3)_2]$ und $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ auch auf potentiometrischem Wege festgestellt (Abb. 10); nur in *DMSO* sind keine charakteristischen Potentialsprünge festzustellen.

Die konduktometrische Methode, als die am wenigsten spezifische, ergibt keine Hinweise auf die Stufen $[\text{CoN}_3]^+$ und $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$, lediglich die elektrolytisch schwach dissoziierte Stufe $[\text{Co}(\text{N}_3)_2]$ ist in *AN* und *TMP* als deutlicher Knick im Leitfähigkeitsdiagramm erkennbar.

²⁴ P. Job, Compt. rend. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **198**, 827 (1934).

²⁵ P. Job, Ann. Chim. (11) **6**, 97 (1936).

²⁶ H. L. Schläfer und H. P. Opitz, Z. Elektrochem. **65**, 372 (1961).

²⁷ T. H. Dunn, „Modern Coord. Chem.“, Intersc. Publ. New York (1961).

²⁸ C. K. Jørgensen, Acta Chem. Scand. **10**, 887 (1956).

Für die Chlorosysteme wurden in denselben Lösungsmitteln^{9-11, 29} die Formen CoCl_2 , $[\text{CoCl}_3]^-$ und $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ und keinerlei Hinweise für $[\text{CoCl}]^+$ festgestellt. Die Intensität der Bande für CoCl_2 ist mehr als doppelt so hoch wie die für $\text{Co}(\text{N}_3)_2$. Die Erklärung der Unterschiede von Chlorid und Azid als Liganden kann in der sterisch bedingten Instabilität einer oktaedrischen Konfiguration mit einem einzigen Chloridliganden (und fünf Lösungsmittelliganden) erblickt werden, während ein einziges Azidion neben fünf Trimethylphosphat-Molekülen eine solche Konfiguration ermöglicht. Das Spektrum der Form $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ entspricht einem gestörten Tetraeder mit zwei Azidliganden und zwei Solvensmolekülen. Dieses kann durch Abwinkelung der koplanaren Diagonalen des ursprünglichen Oktaeders, an denen die beiden Azidliganden und die beiden Solvensliganden sitzen und in dem das Zentralatom noch unter dem Einfluß der transständigen Solvensliganden steht, entstehen. Damit wird die geringere Intensität und die Verbreiterung der Bande für $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ gegenüber CoCl_2 erklärt. Diese Vorstellung erklärt ferner das Ausbleiben der Stufe $[\text{Co}(\text{N}_3)_3]^-$ in allen untersuchten Lösungsmitteln, die in den Chlorosystemen sehr wohl vorhanden ist. Beim $\text{CoCl}_2 \cdot L_2$ ist die tetraedrische Konfiguration nicht gestört, der dritte Chloridligand kann leicht gegen eine Solvensmolekel ausgetauscht werden, während bei den Azidokomplexen nur durch vollständige Azidkoordination zu $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ das ideale Tetraeder erreicht wird. Erst jetzt werden Extinktionswerte erhalten, die denen der tetraedrischen Chlorokomplexe ähnlich sind. Das Auftreten dieses tetraedrischen Komplexes ist aus den Spektren^{23, 30} in allen drei Lösungsmitteln gesichert. In *TMP* ist das Spektrum von $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ schon bei einem Verhältnis von 1:4 voll ausgebildet; der Komplex unterliegt kaum einer Dissoziation. Hingegen ist in *AN* und vor allem in *DMSO* eine Dissoziation festzustellen, wie sich auch aus dem Fehlen von Sprüngen bei der potentiometrischen Verfolgung ergibt, obwohl die Elektrode auf Änderungen in der Azidionenaktivität anspricht. Ausgeprägte Stufen bei einer derartigen Titrationskurve treten nur auf, wenn die Beziehung $K_1/K_2 > 16$ erfüllt ist, worin K_1 und K_2 Bildungskonstanten zweier Komplexstufen sind³¹. Dies dürfte bedingt sein durch die höheren Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel. Die Stabilität der Azido- und Chlorokomplexe nimmt mit dem Lösungsmittel in der Reihe $\text{TMP} > \text{AN} > \text{DMSO}$ ab, entsprechend der Zunahme der Dielektrizitätskonstanten $\text{TMP} < \text{AN} < \text{DMSO}$. In Wasser (noch höhere *DK*) ist auch bei hohem Azidüberschuß nur die Stufe $[\text{CoN}_3]^+$ mit Sicherheit bekannt^{31a}; erst auf Zusatz von organischen

²⁹ Dissertat. G. Hampel, Techn. Hochsch. Wien, 1963.

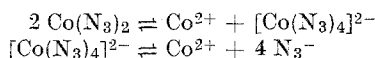
³⁰ C. J. Ballhausen und A. D. Liehr, J. Mol. Spectroscopy **2**, 342 (1958); **4**, 190 (1960).

³¹ F. Auerbach und E. Smolczyk, Z. physik. Chem. **110**, 65 (1924).

^{31a} P. Senise, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4196 (1959).

Lösungsmitteln (Erniedrigung der *DK*) werden die tetraedrischen Stufen erreicht.

In *DMSO* lassen sich die spektrophotometrischen, potentiometrischen und konduktometrischen Ergebnisse durch die Annahme von Auto-komplexbildung des Kobaltdiazides und überlagerte Dissoziation des Tetraazidokomplexes erklären:



Die Nickel(II)azidosysteme

Sowohl die Spektren als auch die Ergebnisse der potentiometrischen Titrationen zeigen in allen 3 Lösungsmitteln die Existenz der Formen $\text{Ni}(\text{N}_3)_2$ und $[\text{Ni}(\text{N}_3)_4]^{2-}$. $[\text{Ni}(\text{N}_3)_6]^{4-}$ tritt möglicherweise in *TMP* auf. Die konduktometrischen Titrationen ergeben in *TMP* und *AN* die Form $\text{Ni}(\text{N}_3)_2$, während in *DMSO* keine Knickpunkte auftreten.

In allen drei Lösungsmitteln entsprechen die Spektren in ihrem Aufbau der Hexakoordination am Nickel(II) in verschiedenen Strukturen³²⁻³⁴ (Abb. 4 bis 6). Im *TMP* ändert sich das Spektrum schon bei geringem Azidionenangebot, das mit steigendem Azidionengehalt nur hinsichtlich der Intensität verändert wird (Abb. 5). Die Struktur, die diesem Spektrum zu Grunde liegt, ist die eines oktaedrischen hexakoordinierten Nickel(II)-ions³². In *TMP* werden die koordinierten Solvensmoleküle sukzessive durch das Azidion bis zum lösungsmittelfreien Hexaazidokomplex verdrängt. Die Banden nehmen nicht gleichmäßig zu, die Bande bei 430 nm wird im Verhältnis zu den beiden längerwelligen nur wenig verstärkt. Diese Erscheinung kann in Anlehnung an den bei Nickelkomplexen beobachteten Solvenseffekt³² dadurch gedeutet werden, daß eine schrittweise Koordination der Azidliganden angenommen wird, wobei die Komplexstruktur während des schrittweisen Aufbaues des Komplexes durch Solvensmolekeln aufrechterhalten wird und, wie in anderen Fällen auch³², dadurch Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz vorgetäuscht werden. Dadurch wird auch erklärt, weshalb die Stufen $\text{Ni}(\text{N}_3)_2$ und $[\text{Ni}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ in den Spektren nicht zu erkennen sind. Die Lage der drei Banden bei 820, 620 und 440—420 nm kann unter Annahme einer Reduktion des Termabstandes ${}^3\text{F}—{}^3\text{P}$ ³⁵ und Ausbildung kovalenter Bindungsanteile gedeutet werden, was zu Werten von $\Delta \approx 1200 \text{ cm}^{-1}$ und $B \approx 500 \text{ cm}^{-1}$ auf Grund des gegenüber dem freien Ni^{2+} -Ion um etwa 25% verringerten Termabstandes führt³⁶.

³² G. Maki, J. Chem. Physics **28**, 651; **29**, 162, 1129 (1958).

³³ E. C. Lingafelter, Nature [London] **182**, 1730 (1958).

³⁴ G. L. Roberts und F. H. Field, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4232 (1950).

³⁵ J. Owen, Proc. Roy. Soc. [London] A **227**, 183 (1955).

³⁶ L. E. Orgel, J. Chem. Physics **23**, 1004 (1955).

In *AN* liegen andere Verhältnisse vor. Die Spektren, die sich mit steigendem Azidionenangebot ausbilden, zeigen den Übergang vom oktaedrisch solvatisierten Nickel(II)perchloratspektrum, zu $\text{Ni}(\text{N}_3)_2$ und $[\text{Ni}(\text{N}_3)_4]^{2-}$. Auf Grund der Lage der Banden und ihrer Intensität muß tetraedrische Struktur ausgeschlossen werden^{37, 38}. Die Spektren stehen in Übereinstimmung mit der Annahme einer schrittweisen Verdrängung des Solvens unter Aufbau einer hexakoordinierten Spezies $\text{Ni}(\text{II})\text{N}_6$, von der allgemeinen Form $[\text{Ni}(\text{N}_3)_a(\text{NCCH}_3)_{6-a}]^{+2-a}$. Die Formen $\text{Ni}(\text{N}_3)_2$ und $[\text{Ni}(\text{N}_3)_4]^{2-}$, die auch potentiometrisch und konduktometrisch gefunden werden und somit höhere Stabilität aufweisen, können diese durch π -Bindungsanteile, deren Ausbildung beim Azidion möglich ist³⁹, erhalten⁴⁰.

Die Spektren in *DMSO* zeigen ähnliche Erscheinungen wie in *AN*; die am Kobalt(II)azidosystem festgestellte höhere Instabilität von Komplexen in *DMSO* führt zu einer annähernd linearen Steigerung der Intensität in Abhängigkeit vom Azidionenangebot. Die Aussagen für die Spektren in *AN* können auch zur Interpretation der Spektren in *DMSO* herangezogen und der hexakoordinierte Aufbau der Spezies $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2]$ und $[\text{Ni}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ auch in *DMSO* angenommen werden.

Der Aufbau hexakoordinierter Azidokomplexe in den drei Lösungsmitteln ist zunächst überraschend. Die Neigung von Nickelhalogenidkomplexen zur Ausbildung tetraedrischer Koordination ist bekannt^{38, 41, 29, 9}. Die nunmehr aufgefundene oktaedrische bzw. pseudo-oktaedrische Koordination des Azids am Nickel kann schon aus räumlichen Gründen leichter als beim Chloridion erfolgen, bei dem neben der gegenseitigen Einwirkung in einem gedachten oktaedrischen Komplex keine Möglichkeit einer zusätzlichen Überlappung unter Ausbildung von π -Bindungsanteilen möglich ist. Diese Möglichkeit besteht beim Azidion hingegen in beträchtlichem Maße und führt zum Aufbau oktaedrischer Struktur mit Azid- und Solvensliganden, je nach dem Milieu.

Die oktaedrische Azidionenkoordination wird in *TMP* erreicht, entsprechend der hohen Stabilität der Azidkomplexe in diesem Lösungsmittel, wie dies schon bei den Azidkomplexen des Kobalts gefunden wurde.

Die Kupfer(II)azidosysteme

Spektrophotometrisch sind in *TMP* und *AN* die Formen $[\text{CuN}_3]^+$, $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$, $[\text{Cu}(\text{N}_3)_3]^-$ und $[\text{Cu}(\text{N}_3)_4]^{2-}$, in *DMSO* die Formen $[\text{CuN}_3]^+$,

³⁷ F. A. Cotton, O. D. Faut und D. M. L. Goodgame, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 344 (1961).

³⁸ F. A. Cotton und D. M. L. Goodgame, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 5771 (1960).

³⁹ E. Lieber, Roosevelt Univ., Chicago/USA, priv. Mitt.

⁴⁰ H. C. Clark und A. C. Odell, J. chem. Soc. [London] **1955**, 3431.

⁴¹ D. M. Gruen und R. L. McBeth, J. phys. Chem. **63**, 393 (1959).

$\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ und $[\text{Cu}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ nachzuweisen. Potentiometrisch wurden in allen drei Lösungsmitteln die Formen $[\text{CuN}_3]^+$, $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ und $[\text{Cu}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ gefunden. Die konduktometrischen Messungen ergeben in allen drei Lösungsmitteln zwei Knickpunkte entsprechend der Bildung von $[\text{CuN}_3]^+$ und $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$.

Die Spektren in *DMSO* lassen die Bildung der Stufe $[\text{CuN}_3]^+$ erkennen, die bei gesteigertem Azidangebot in $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ übergeht. Für beide Formen bilden sich Kurven mit Maxima bei 835 bzw. 770 nm aus. Die Spektren für höhere Azidgehalte bilden weiter eine Kurvenschar mit sich leicht verschiebenden Maximum bis 790 nm beim Verhältnis $\text{Cu}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:8$, entsprechend der Form $[\text{Cu}(\text{N}_3)_4]^{2-}$. In Trimethylphosphat erscheint das Spektrum von $[\text{CuN}_3]^+$ mit Maximum bei 810 nm auf; $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ hat ein Maximum bei 760 nm. Zwischen den darauffolgenden Formen $[\text{Cu}(\text{N}_3)_3]^-$ und $[\text{Cu}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ tritt ein isosbestischer Punkt bei 710 nm auf, wobei die Endform $[\text{Cu}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ beim stöchiometrischen Verhältnis $\text{Cu}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:4$ teilweise dissoziiert ist, was aus der relativ starken Erhöhung der Intensität der Bande bei 790 nm auf die Steigerung des Verhältnisses $\text{Cu}^{2+}:\text{N}_3^-$ bis auf 1:10 hin ersichtlich ist. In *AN* ist es ähnlich. Die Kurve für $[\text{CuN}_3]^+$ tritt mit einem Maximum bei 720 nm auf, $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ bildet ein Maximum bei 670 nm. Zwischen den Spektren von $[\text{Cu}(\text{N}_3)_3]^-$ und $[\text{Cu}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ liegt ein isosbestischer Punkt bei 715 nm; das Maximum der Form $[\text{Cu}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ bei 790 nm wird erst beim Verhältnis $\text{Cu}^{2+}:\text{N}_3^- = 1:20$ erreicht. Für alle Komplexstufen ist tetraedrischer Aufbau anzunehmen. Die Ausbildung zu verzerrten tetraedrischen Komplexen ist beim Kupfer(II) charakteristisch^{42, 43} und führt zu Verschiedenheiten in den Spektren besonders von Formen mit hoher Lösungsmittelkoordination. Die Bande der Kupfer(II)-azidokomplexe setzt sich aus drei superponierten Banden zusammen, die ihrerseits gegeneinander verlagert werden, je nach dem Grad der Beseitigung der Entartung des *d*-Niveaus im Ligandenfeld⁴⁴. Die Verschiebung des Maximums nach längeren Wellenlängen beim Übergang von $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ nach $[\text{Cu}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ findet aus dieser Tatsache ihre Erklärung. Außerdem fügt sich in dieses Bild der Verlauf der 1:3-Kurven ohne Extremwert in *AN* und *TMP* zwanglos ein.

Vergleicht man das Kupfer(II)azidosystem mit dem Kupfer(II)-chlorosystem in den selben Lösungsmitteln^{9, 10, 29}, so zeigen sich analoge Komplexformen. Die Intensität der Banden ist jedoch im Azidosystem fast fünfmal so hoch, was darauf schließen läßt, daß das Azidion in seiner Reduktionsstärke zwischen Chlorid und Bromid liegt, was durch die Existenz gefärbter Platin- und Goldkomplexe⁴⁵ untermauert wird und

⁴² B. Morosin und E. C. Lingafelter, J. Phys. Chem. **65**, 50 (1961).

⁴³ L. Helmholz und R. F. Kruh, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1176 (1952).

⁴⁴ R. L. Belford, M. Galvon und G. Belford, J. Chem. Physics **26**, 1165 (1957).

⁴⁵ W. Beck, E. Schuierer und K. Feldl, Angew. Chem. **78**, 267 (1966).

einen etwaigen Charge transfer in dieser Bande⁴⁶ weniger wahrscheinlich macht.

Die geringe Stabilität der Stufe $[\text{Cu}(\text{N}_3)_3]^-$ ergibt sich auch aus den Ergebnissen der potentiometrischen Titrationsen, bei denen sich in keinem der untersuchten Lösungsmittel Potentialsprünge beim Molverhältnis 1:3 ergeben.

Während bei Kobalt(II) und Nickel(II) in *DMSO* überhaupt keine Potentialsprünge auftreten, werden im Kupfer(II)-Azidosystem in *DMSO* drei Potentialsprünge festgestellt. Die Stabilität der Kupferazidokomplexe in *DMSO* ist daher größer als die der Kobalt- und Nickelazidokomplexe.

Für die Unterstützung der Untersuchungen wird der Regierung der USA. bestens gedankt; für die Überlassung der Lösungsmittel der Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG (*DMSO*) Herrn Dr. *T. Coffield*, Ethyl Corporation, Detroit, USA (*TMP*) und Herrn Dr. *E. C. Hughes*, Standard Oil Co. Ohio, USA (*AN*).

⁴⁶ *C. J. Ballhausen* und *A. D. Liehr*, *J. Mol. Spectroscopy* **2**, 342 (1958).