

Äthylensulfit als Lösungsmittel, 1. Mitt.:

Halogenokomplexe von Kobalt(II)

Von

V. Gutmann und A. Scherhauser

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 17. April 1968)

Die Bildung von Chloro-, Bromo- und Jodokomplexen von Co^{2+} wurde in Äthylensulfit (*ES*) auf spektrophotometrischem, potentiometrischem und konduktometrischem Wege untersucht. Folgende Komplexformen dürften gebildet werden: $[\text{CoCl}(\text{ES})_5]^+$, $\text{CoCl}_2(\text{ES})_2$, $[\text{CoCl}_3\text{ES}]^-$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{CoBr}(\text{ES})_5]^+$, $\text{CoBr}_2(\text{ES})_2$, $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ und $[\text{CoJ}_4]^{2-}$. Die Ergebnisse werden hinsichtlich der DZ_{SbCl_5} des Lösungsmittels und des sterischen Baues des Lösungsmittelmoleküles mit denen in anderen Lösungsmitteln verglichen und diskutiert.

Reactions involving the formation of complex species of Co^{2+} with chloride, bromide and iodide ions have been investigated by spectrophotometric, potentiometric and conductometric methods using ethylene sulphite (*ES*) as solvent. The following complexes appear to be formed: $[\text{CoCl}(\text{ES})_5]^+$, $\text{CoCl}_2(\text{ES})_2$, $[\text{CoCl}_3\text{ES}]^-$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{CoBr}(\text{ES})_5]^+$, $\text{CoBr}_2(\text{ES})_2$, $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ and $[\text{CoI}_4]^{2-}$. The influence of the donor number of the solvent and steric contributions by the solvent molecules are discussed.

Einleitung

Das Verhalten von solvatisiertem $\text{Co}(\text{II})$ ion gegenüber Halogenidionen wurde in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht¹⁻¹⁴ und der Einfluß der DZ_{SbCl_5} auf die Komplexbildung diskutiert¹⁻⁴. Die mittlere

¹ V. Gutmann und O. Bohunovsky, Mh. Chem. **99**, 740 (1968).

² V. Gutmann, „Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions“, Springer-Verlag, Wien-New York 1968.

³ V. Gutmann in „New Pathways in Inorganic Chemistry“, Ed. E. A. V. Ebsworth, A. G. Maddock and A. G. Sharpe, Cambridge Univ. Press, 1968.

⁴ V. Gutmann und K. H. Wegleitner, Mh. Chem. **99**, 368 (1968).

Donorzahl des Äthylensulfits ($C_2H_4O_2SO = ES$; $DZ_{SbCl_5} = 15,3$)¹⁵ ließ erwarten, daß sich dieses Lösungsmittel für koordinationschemische Umsetzungen gut eignen würde. Nach Identifizierung der gebildeten Komplexformen war vor allem der Vergleich des Koordinationsverhaltens von Co^{2+} in Lösungsmitteln mit ähnlicher Donorzahl, aber verschiedenem Bau der Moleküle von Interesse, um Hinweise über den sterischen Einfluß der Lösungsmittelmoleküle auf die Komplexbildung zu erhalten.

Das Lösungsmittel

Äthylensulfit wurde bisher nicht als Lösungsmittel verwendet. Es wurden daher zunächst einige physikalische Eigenschaften, wie spezifische Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante, gemessen. Äthylensulfit wurde durch Umsetzung von Äthylenglykol mit Thionylchlorid dargestellt¹⁶ und folgendermaßen gereinigt: Nach 24 Stunden Rückflußkochen in trockenem N_2 im Vak. wurde solange Vorlauf (etwa 10%) abgenommen, bis der Siedepunkt konstant blieb. Sodann wurde über eine Vigreux-Kolonnen mit Rücklaufverhältnis von 1 : 20 abdestilliert. Das so gereinigte Äthylensulfit war polarographisch rein, der Wassergehalt lag unterhalb 10^{-3} Mol/l.

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften von Äthylensulfit

Eigenschaft		Literatur
Dichte bei 20°	1,4375 [g/cm ⁻³]	17
Siedepunkt bei 760 Torr	170 — 171°	18
bei 13 Torr	63°	19
Spezif. Leitfähigkeit bei 20°	$5 \cdot 10^{-8}$ (Ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	19
Brechungsindex (n_D^{25})	1,4450	17
Dielektrizitätskonstante bei 20°	41,8	19
Donorzahl (DZ_{SbCl_5})	15,3	19
Dipolmoment in Benzol bei 20°	3,68 Debye	20

⁵ N. S. Gill und R. S. Nyholm, J. Chem. Soc. **1959**, 3997.

⁶ S. Buffagny und T. M. J. Dunn, J. Chem. Soc. **1961**, 5105.

⁷ V. Gutmann, G. Hampel und J. R. Masaguer, Mh. Chem. **94**, 822 (1963).

⁸ V. Gutmann und K. Fenkart, Mh. Chem. **98**, 1 (1967).

⁹ G. J. Janz, A. E. Marcinkovsky und H. V. Venkatesetty, Electrochim. Acta **8**, 867 (1963).

¹⁰ F. A. Cotton, B. F. G. Johnson und R. M. Wing, Inorg. Chem. **4**, 502 (1965).

¹¹ M. Baaz, V. Gutmann, G. Hampel und J. R. Masaguer, Mh. Chem. **93**, 1416 (1962).

¹² W. Libus, Proc. 7. I. C. C. C. Stockholm, 349 (1962).

¹³ D. A. Fine, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1139 (1962).

¹⁴ V. Gutmann und A. Weisz, Unveröffentlicht.

¹⁵ V. Gutmann und A. Scherhauser, Mh. Chem. **99**, 335 (1968).

¹⁶ W. W. Carlson und L. H. Cretcher, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1952 (1947).

¹⁷ G. A. Razuvayev, V. S. Ellis und L. N. Grobov, J. Obschtsch. Khim. **31**, 1332 (1961); Chem. Abstr. **55**, 27 012 a (1961).

Experimenteller Teil

Die Untersuchungen wurden unter trockenem N_2 durchgeführt. Die Kobalt(II)perchlorat-Äthylensulfit-Stammlösung wurde durch Entwässern von Kobalt(II)perchlorat-Hexahydrat (Fluka) mit 2,2-Dimethoxypropan^{21, 22} und anschließende Umsolvatation dargestellt²³. Die Tetraäthylammoniumhalogenide (Th. Schuchardt, reinst) wurden vor ihrer Verwendung aus Aceton-Äther umkristallisiert und im Ölpumpenvak. bei 60° getrocknet.

Die spektroskopischen Messungen wurden mit einem Spektralphotometer der Fa. Zeiss (PMQ II) durchgeführt. Für die potentiometrischen Titrationsen

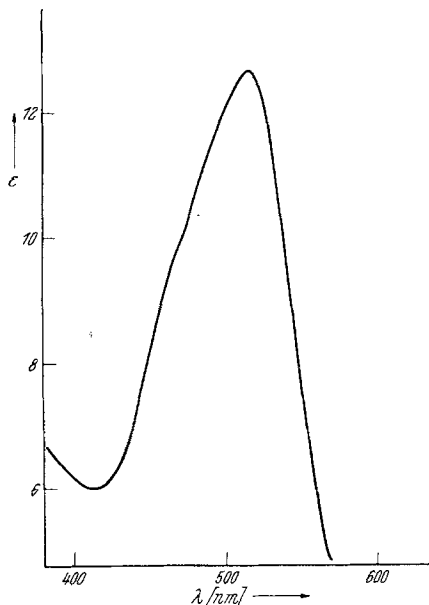


Abb. 1

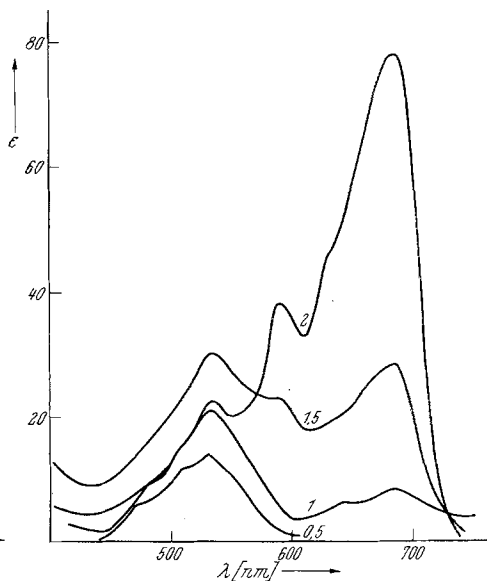


Abb. 2

Abb. 1. Absorptionsspektrum des $[Co(ES)_6]^{2+}$ -Komplexes in Äthylensulfit

Abb. 2. Absorptionsspektren des Co^{2+}/Cl^- -Systems in ES bis $x = 2$. Die Zahlen bei den Kurven geben das Molverhältnis $x = Cl^-/Co^{2+}$ an

fanden die entsprechenden Silber-Silberhalogenid-Elektroden Verwendung, als Meßgerät diente ein Röhrenvoltmeter der Marke Titrator (Radiometer, Kopenhagen). Für die konduktometrischen Titrationsen wurde die Leitfähigkeitsmeßbrücke Philips PR 9501 verwendet. Die Konzentration von Co^{2+} -Ionen in ES betrug bei allen Untersuchungen etwa $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

¹⁸ R. Majima und H. Simanuki, Proc. Imper. Acad. Tokyo **2**, 544 (1927).

¹⁹ Eigene Messungen.

²⁰ B. A. Arbusov und T. G. Shavska, Dokl. Akad. Nauk SSSR **68**, 859 (1949).

²¹ K. Starke, J. Inorg. Nucl. Chem. **11**, 77 (1959).

²² J. T. Donoghue und R. S. Drago, Inorg. Chem. **1**, 866 (1962).

²³ V. Gutmann und U. Mayer, Mh. Chem. **99**, 1383 (1968).

Ergebnisse

Co(II)-Äthylensulfit-Komplex

Abb. 1 zeigt das Absorptionsspektrum des $[\text{Co}(\text{ES})_6]^{2+}$ -Komplexes in Äthylensulfit. Es besitzt ein Maximum bei 517 nm und eine Schulter bei 473 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 12,65$).

Co(II)chlorosystem

Bei $x > 1$ ($x = \text{Cl}^- : \text{Co}^{2+}$) sind zwei Maxima ersichtlich (685 und 533 nm), wobei die Extinktion des langwelligen bei steigender Chloridkonzentration

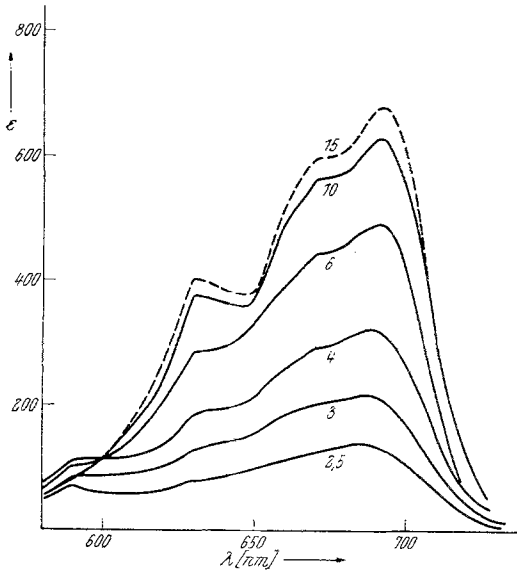


Abb. 3. Absorptionsspektren des $\text{Co}^{2+}/\text{Cl}^-$ -Systems in *ES* bei höheren Molverhältnissen. Die Zahlen bei den Kurven geben das Molverhältnis $x = \text{Cl}^-/\text{Co}^{2+}$ an

zunimmt. Aus der Schulter bei 590 nm ($x = 1,5$) bildet sich bei $x = 2$ (Abb. 2) ein Maximum, so daß das Spektrum bei $x = 2$ drei Maxima (685, 590 und 533 nm) und eine Schulter bei 630 nm aufweist. Bei höheren Molverhältnissen (Abb. 3) zeigen die Spektren einen starken Intensitätsanstieg der langwelligen Bande unter gleichzeitiger Verschiebung des Maximums nach 692 nm (ab $x = 6$). Das bei $x = 2$ bei 590 nm vorhandene Maximum geht bei steigendem Chloridangebot in eine Schulter über ($x = 3, 4$ und 6), um bei noch größeren x -Werten zu verschwinden, während aus der bei $x = 2$ vorhandenen Schulter bei 630 nm ein Maximum entsteht ($x = 10$ bis 15). Das Maximum bei 533 nm ($x = 2$) geht bei $x = 2,5$ in eine Schulter über, welche bei $x > 4$ verschwunden ist. Ab $x = 15$ verändert sich das Spektrum bei Chloridzugabe nicht mehr. Die potentiometrische Titration zeigt einen Potentialsprung bei $x = 2,9$ (Abb. 4), die Konduktometrie einen Knickpunkt bei $x \sim 1$.

Co(II)bromosystem

In Abb. 5 sind die Absorptionsspektren bis $x = 3$ wiedergegeben. Bei $x = 1$ [$x = \text{Br}^-/\text{Co}^{2+}$] zeigt das Spektrum ein Maximum bei 525 nm und eine

Schulter bei 480 nm. Bei $x = 2$ zeigt das Spektrum Maxima bei 700 und 525 nm sowie Schultern bei 670, 500 und 480 nm. Bei $x = 3$ erfolgt starker Intensitätsanstieg des bei 700 nm liegenden Maximums und die Ausbildung eines zweiten Maximums aus der Schulter bei 670 nm sowie eine neue Schulter bei 635 nm; das kurzwellige Maximum wird nach 540 nm verschoben. Ab $x = 4$ (Abb. 6) kommt es zu einer Verbreiterung des Maximums bei 700 nm und ab $x = 20$ sind zwei Maxima, nämlich bei 700 und 720 nm vorhanden.

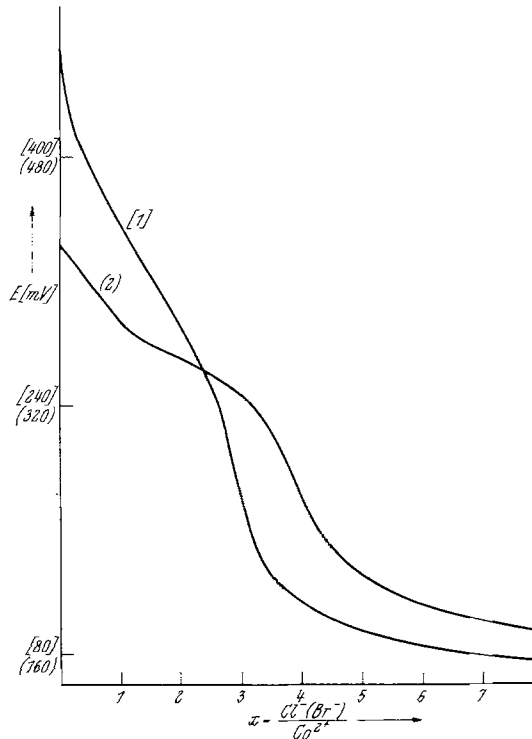


Abb. 4. Potentiometrische Titrationskurven in den Systemen: $\text{Co}^{2+}/\text{Cl}^-$ [1] und $\text{Co}^{2+}/\text{Br}^-$ (2)

Das Maximum bei 670 nm sowie die Schulter bei 635 nm sind auch bei höheren Molverhältnissen vorhanden. Das Maximum bei 540 nm verschwindet erst bei $x = 45$. Die Schultern bei 500 und 480 nm sind ab $x = 4$ nicht mehr vorhanden. Ab $x = 45$ bleibt das Spektrum bei weiterer Bromidzugabe unverändert. Die Potentiometrie zeigt bei $x = 3,9$ einen Potentialsprung an (Abb. 4), die Konduktometrie bei $x = 1,1$ einen scharfen Knickpunkt.

Co(II)jodosystem

Bei Jodidzugabe bleibt das Spektrum des $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ bis $x = 10$ ($x = \text{J}^-/\text{Co}^{2+}$) unverändert (Abb. 7). Bei $x = 20$ verschiebt sich das Maximum unter Extinktionszunahme nach 525 nm, wobei es gleichzeitig zur Ausbildung eines Maximums bei 780 nm und einer Schulter bei 725 nm kommt. Weitere Jodidzugabe ($x = 33$) führt zu einem starken Extinktionsanstieg des bei 780 nm

liegenden Maximums. Aus der bei $x = 20$ bei 725 nm auftretenden Schulter wird ein Maximum (Abb. 7). Erst bei $x > 38$ geht das Maximum bei 525 nm in eine Schulter über, um bei $x = 45$ zu verschwinden. Bei $x = 38$ ist bei 700 nm eine breite Schulter vorhanden, aus der erst bei $x = 90$ (Endspektrum) ein Maximum wird (Abb. 8). Der Kurvenverlauf der potentiometrischen Titration weist keinen Wendepunkt auf, die Konduktometrie liefert keine Knickpunkte.

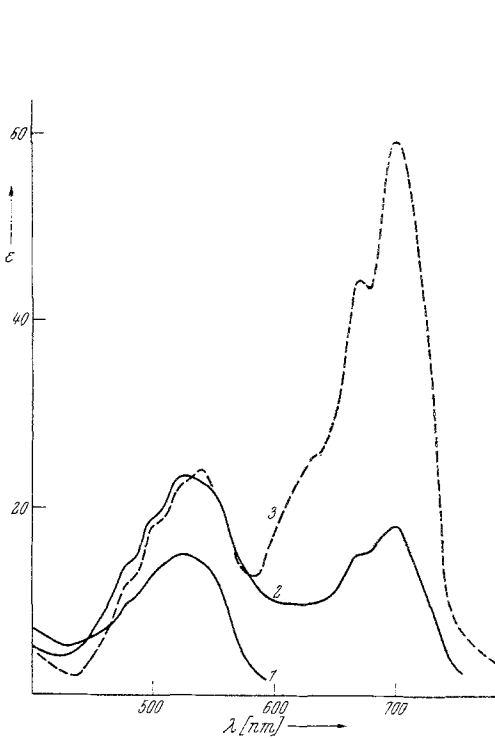


Abb. 5

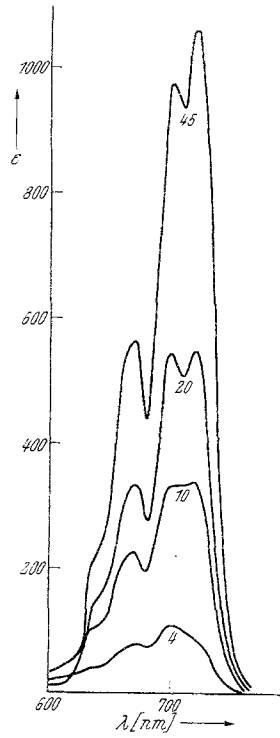


Abb. 6

Abb. 5. Absorptionsspektren des $\text{Co}^{2+}/\text{Br}^-$ -Systems in *ES* bis $x = 3$. Die Zahlen bei den Kurven geben das Molverhältnis $x = \text{Br}^-/\text{Co}^{2+}$ an

Abb. 6. Absorptionsspektren des $\text{Co}^{2+}/\text{Br}^-$ -Systems in *ES* bei höheren Molverhältnissen. Die Zahlen bei den Kurven geben das Molverhältnis $x = \text{Br}^-/\text{Co}^{2+}$ an

Diskussion

Co(II) perchlorat zeigt in *ES* das für ein hexasolvatisiertes Co(II) -Ion charakteristische Spektrum. Im Chlorosystem ist aus den Spektren die Bildung des elektroneutralen Komplexes $\text{CoCl}_2(\text{ES})_2$ ersichtlich, der aber nicht ausschließlich erhalten wird; das noch bei $x = 2$ vorhandene Maximum bei 533 nm geht auf den Monochlorokomplex $[\text{CoCl}(\text{ES})_5]^+$ zurück,

dessen Bildung sich aus dem Spektrum und der Konduktometrie ergibt. Die nicht quantitative Ausbildung des elektroneutralen Komplexes bei $x = 2$ dürfte auf teilweise Autokomplexbildung von CoCl_2 , gemäß



zurückzuführen sein. Dies könnte auch das Vorhandensein von Schultern im Absorptionsbereich des Monochlorokomplexes bis zu $x = 4$ erklären.

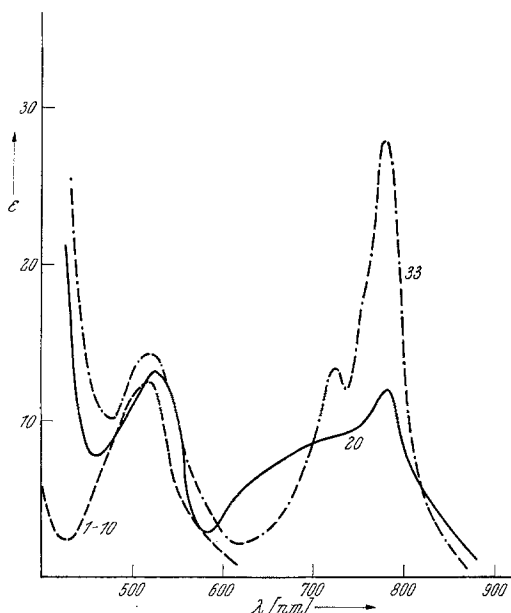


Abb. 7. Absorptionsspektren des $\text{Co}^{2+}/\text{J}^-$ -Systems in ES bei Molverhältnissen bis $x = 33$. Die Zahlen bei den Kurven geben das Molverhältnis $x = \text{J}^-/\text{Co}^{2+}$ an

Die Bildung des Trichlorokomplexes $[\text{CoCl}_3\text{ES}]^-$ wird durch den Titrationsverlauf der potentiometrischen Titration angezeigt. Die Bildung des Tetrachlorokomplexes $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ist erst bei $x = 15$ abgeschlossen.

Im Bromosystem lassen die Spektren ab $x > 3$ zwei Komplexformen erkennen. Die zunächst entstehende Form zeigt im Spektrum ein Maximum bei 700 nm; dieses dürfte auf Grund der Größe des ϵ_{max} -Wertes dem verzerrt tetraedrischen Komplex $\text{CoBr}_2(\text{ES})_2$ zuzuschreiben sein. Ab $x > 10$ entsteht $[\text{CoBr}_4]^{--}$, dessen Bildung erst bei $x = 45$ weitgehend abgeschlossen sein dürfte.

Für Autokomplexbildung von CoBr_2 werden keine Hinweise aufgefunden. Das kurzwellige Maximum bei $x = 3$ könnte auf den Mono-

bromokomplex $[\text{CoBr}(\text{ES})_5]^+$ zurückzuführen sein, dessen Bildung auch durch die Ergebnisse der Konduktometrie angedeutet wird.

Im Jodosystem bleibt das Spektrum von $[\text{Co}(\text{ES})_6]^{2+}$ bis $x = 10$ noch erhalten, um dann in das tetraedrische des $[\text{CoJ}_4]^{2-}$ überzugehen, dessen vollständige Ausbildung erst bei $x = 90$ erreicht wird. Auch die Titrationskurven der Potentiometrie und Konduktometrie geben keinen Hinweis auf etwaige Komplexbildung bis $x = 8$ und ähneln den Kurven, die bei Titration des reinen Lösungsmittels mit Halogenidlösungen erhalten werden.

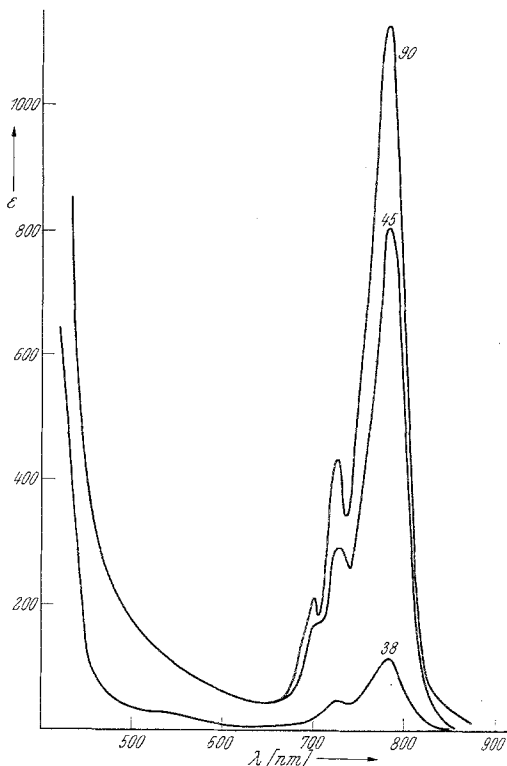


Abb. 8. Absorptionsspektren des $\text{Co}^{2+}/\text{J}^-$ -Systems in ES bei höheren Molverhältnissen. Die Zahlen bei den Kurven geben das Molverhältnis $x = \text{J}^-/\text{Co}^{2+}$ an

tionskurven der Potentiometrie und Konduktometrie geben keinen Hinweis auf etwaige Komplexbildung bis $x = 8$ und ähneln den Kurven, die bei Titration des reinen Lösungsmittels mit Halogenidlösungen erhalten werden.

Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, daß sowohl im ES als auch in dem nahezu gleiche Donoreigenschaften aufweisenden Propandiolcarbonat (PDC) dieselben Endformen $[\text{CoX}_4]^{2-}$ erreicht werden. Die Überschüsse an Halogenidionen, die zur Bildung der Endformen benötigt werden, sind in ES wesentlich höher als in PDC (Tab. 2) und zeigen deutlich die abnehmende Donorstärke der Halogenidionen²³ gemäß $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{J}^-$.

Tabelle 2. Erfordernisse an Halogenidionen zur Bildung des Komplexes $[\text{CoX}_4]^{2-}$ in *ES*, *AN* und *PDC* (die angegebenen Zahlen entsprechen den Verhältnissen $x = \text{X}^-/\text{Co}^{2+}$)

Solvens	DZ_{SbCl_5}	Cl^-	Br^-	J^-	Lit.
<i>AN</i>	14,1	16	40	∞	1, 8, 11, 12
<i>PDC</i>	15,1	4,5	4,3	7,8	1, 8
<i>ES</i>	15,3	15	45	90	vorliegende Arbeit

Die Ergebnisse in *ES* sind ähnlich denen in Lösungsmitteln ähnlicher Donorzahl, wie in *AN* und *PDC*. Der Überschuß an Konkurrenzliganden, der zur Bildung der einzelnen Halogenkomplexformen notwendig ist, wird durch sterische Einflüsse der Lösungsmittelmoleküle beeinflusst. Die pyramidal gebauten Äthylensulfit-Moleküle sind in der Solvathülle des Co^{2+} fester gebunden als die flachen *PDC*-Moleküle.