

Halogen- und Pseudohalogenkomplexe von Kobalt(II) in Nitromethan

Von

V. Gutmann und K. H. Wegleitner

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Oktober 1967)

Die neutralen Halogenide und Pseudohalogenide von Kobalt(II) sind in Nitromethan kaum dissoziiert. Bei Zusatz entsprechender Anionen zu Kobalt(II)-perchloratlösungen werden in Nitromethan folgende Koordinationsformen leicht gebildet: CoCl_2 , CoCl_3^- , CoCl_4^{2-} , CoBr_2 , CoBr_3^- , CoBr_4^{2-} , CoJ_2 , CoJ_3^- , CoJ_4^{2-} , $\text{Co}[\text{N}_3]_2$, $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$, $\text{Co}[\text{NCS}]_2$, $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$, $\text{Co}[\text{CN}]_2$, $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$ und $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$.

The neutral halides and pseudohalides of cobalt(II) are nearly undissociated in nitromethane. On addition of the appropriate anion to a solution of cobalt(II)-perchlorate in nitromethane the following coordination forms are easily produced: CoCl_2 , CoCl_3^- , CoCl_4^{2-} , CoBr_2 , CoBr_3^- , CoBr_4^{2-} , CoJ_2 , CoJ_3^- , CoJ_4^{2-} , $\text{Co}[\text{N}_3]_2$, $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$, $\text{Co}[\text{NCS}]_2$, $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$, $\text{Co}[\text{CN}]_2$, $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$ and $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$.

Nitromethan (*NM*) ist ein schwacher Elektronenpaardonor; seine Donorzahl DZ_{SbCl_5} beträgt nur 2,7¹. Dementsprechend ist *NM* nur ein schwach ionisierendes Lösungsmittel, obwohl seine Dielektrizitätskonstante relativ hoch ist. Kobalt(II)-chlorid ist nur wenig löslich und bildet nicht leitende Lösungen². Andererseits ist zu erwarten, daß seine

¹ V. Gutmann und A. Scherhauer, Mh. Chem. 99, 335 (1968).

² S. Buffagni und T. M. J. Dunn, J. Chem. Soc. 1961, 5105.

geringen Donoreigenschaften die Bildung von Komplexverbindungen fördern³.

Über das koordinationschemische Verhalten von Ionen der Übergangsmetalle liegen in *NM* nur wenige Hinweise vor. Beim Kobalt(II)

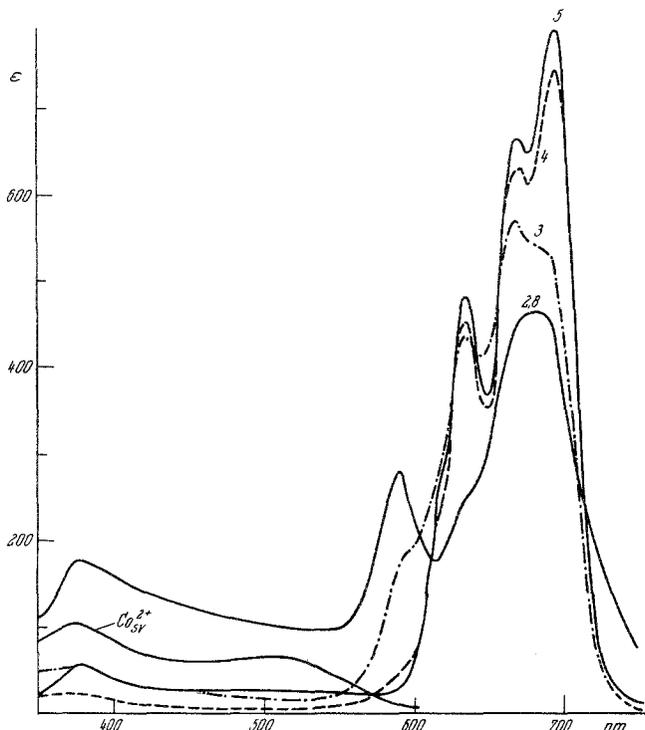


Abb. 1. Kobalt(II)chlorosystem in *NM*. Die Zahlen an den einzelnen Kurven geben die Molverhältnisse $\text{Cl}^- : \text{Co}^{2+}$ an

sind $\text{CoCl}_2(\text{NM})_2$ ⁴ und bei Gegenwart von Chloridionen die Chlorokomplexe $[\text{CoCl}_3\text{NM}]^-$ und $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ nachgewiesen worden^{2, 5}. Die Verhältnisse beim Eisen(III)-chlorid sind hingegen weniger übersichtlich⁶.

Da das koordinationschemische Verhalten von Kobalt(II) in ver-

³ V. Gutmann und E. Wychera, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **2**, 257 (1966); *Rev. Chim. Min.* **3**, 941 (1966); V. Gutmann, *Coord. Chem. Revs.* **2**, 239 (1967).

⁴ F. A. Cotton und R. S. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 2979 (1960).

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

⁶ P. A. D. de Maine und E. Koubek, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **11**, 329 (1959).

schiedenen Lösungsmitteln bekannt ist⁷⁻¹¹, war es naheliegend, die Untersuchungen auch auf *NM* als Lösungsmittel auszudehnen.

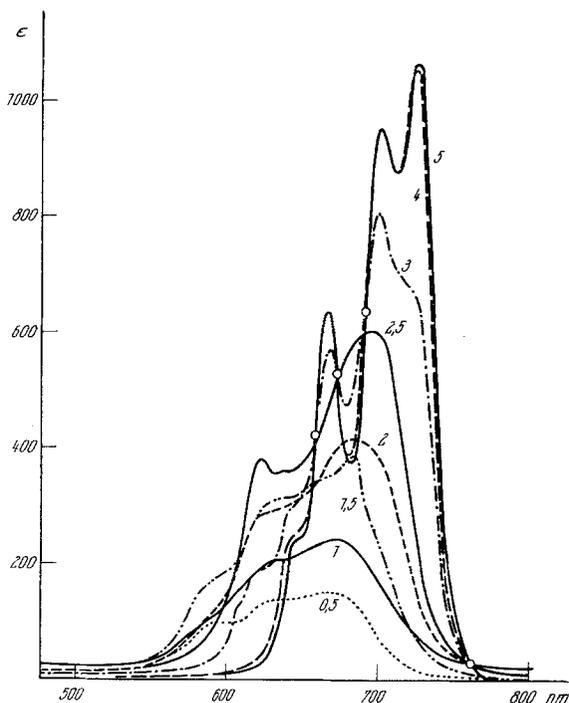


Abb. 2. Kobalt(II)bromsystem in *NM*. Die Zahlen an den einzelnen Kurven geben die Molverhältnisse $\text{Br}^- : \text{Co}^{2+}$ an

Experimenteller Teil

Nitromethan (Loba-Chemie, puriss.) wurde über Natriumsulfat (Merck p. a.) fraktioniert². Die zwischen 100,5 und 101,5° (760 mm Hg) übergehende Fraktion wurde auf Molekularsiebe (Linde A 4) destilliert. Nach nochmaliger Destillation wies das Lösungsmittel eine Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1}/\text{cm}^{-1}$ auf. Wasserbestimmungen nach *Karl Fischer* ergaben Werte zwischen 2 und $3 \cdot 10^{-3} \text{ Mol H}_2\text{O/l}$.

Wasserfr. Kobalt(II)perchlorat: Co(II)perchlorat-hexahydrat (Schuchardt

⁷ M. Baaz, V. Gutmann, G. Hampel und J. R. Masaguer, Mh. Chem. **93**, 1416 (1962).

⁸ V. Gutmann, G. Hampel und J. R. Masaguer, Mh. Chem. **94**, 822 (1963).

⁹ V. Gutmann und O. Leitmann, Mh. Chem. **97**, 926 (1966).

¹⁰ V. Gutmann und K. Fenkart, Mh. Chem. **98**, 1 (1967).

¹¹ V. Gutmann und O. Bohunovsky, wird demnächst veröffentlicht.

puriss.) wurde mit 2,2-Dimethoxypropan entwässert¹². Die leicht flüchtigen Reaktionsprodukte wurden abgesaugt. Dem Rückstand wurde *NM* zugesetzt und die erhaltene Lösung fast zur Trockene eingedampft. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt und schließlich eine Stammlösung in *NM* bereitet.

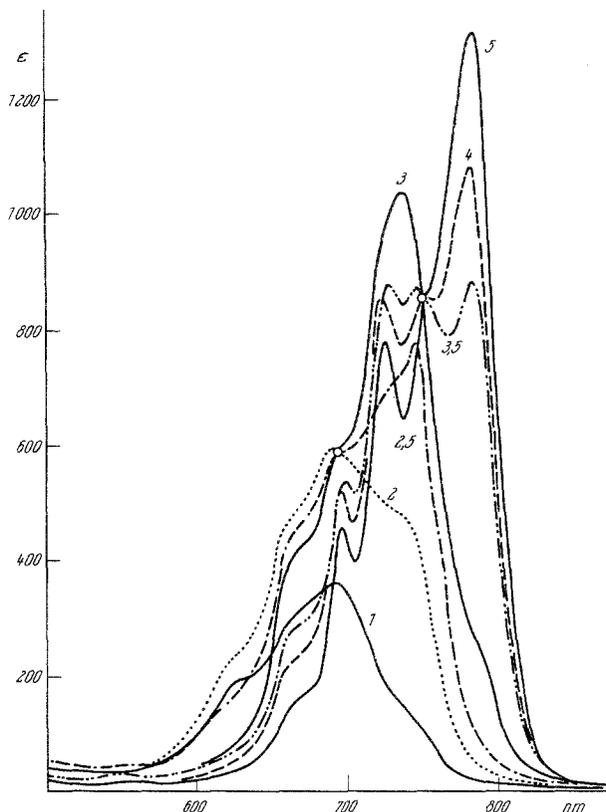


Abb. 3. Kobalt(II)jodosystem in *NM*. Die Zahlen an den einzelnen Kurven geben die Molverhältnisse $J^- : Co^{2+}$ an

Die spektrophotometrischen Untersuchungen erfolgten mit einem Zeiss PMQ II-Spektralphotometer. Die Konzentration von Co^{2+} -ionen in *NM* betrug $1,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. Die konduktometrischen Messungen erfolgten in einem thermostatisierbaren Schliffgefäß. Als Meßbrücke wurde ein Philips-Gerät der Type PR 9501 verwendet. Für die potentiometrischen Titrations wurden $Ag/AgCl$ -, bzw. $Ag/AgBr$ -¹³, Ag/AgJ -, Tl/TlN_3 -¹⁴ sowie normale Ag -Elektroden verwendet.

¹² J. T. Donoghue und R. S. Drago, Inorg. Chem. **1**, 866 (1962).

¹³ V. Gutmann und K. Fenkart, Mh. Chem. **98**, 286 (1967).

¹⁴ V. Gutmann und O. Leitmann, Mh. Chem. **97**, 926 (1966).

Ergebnisse

a) Spektralphotometrische Untersuchungen

Co(II)-chlorosystem (Abb. 1): $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ zeigt in *NM* ein Maximum bei 375 nm. Bei Zugabe von Chloridionen bis zum Molverhältnis $x = 2$ ($x = \text{Cl}^- : \text{Co}^{2+}$) tritt ein Niederschlag auf, der sich bei $x = 3$ löst, wobei eine grün gefärbte Lösung mit Maxima bei 590 und 680 nm entsteht. Bei $x = 4$

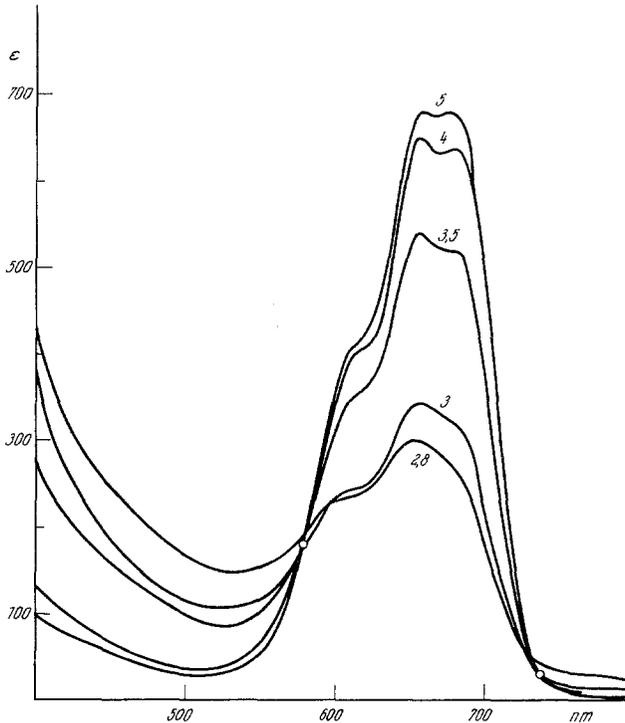


Abb. 4. Kobalt(II)azidosystem in *NM*. Die Zahlen an den einzelnen Kurven geben die Molverhältnisse $\text{N}_3^- : \text{Co}^{2+}$ an

zeigt das Spektrum Maxima bei 635, 655 und 695 nm. Durch weitere Zugabe von Chloridionen ($x = 5$) ist nur mehr eine geringe Extinktionszunahme gegenüber dem letztgenannten Spektrum festzustellen.

Co(II)-bromosystem (Abb. 2): Durch Zugabe von Bromidionen zur Co(II)perchloratlösung bis zum Molverhältnis x ($\text{Br}^- : \text{Co}^{2+}$) = 1 erhält man ein Spektrum mit einem Maximum bei 675 nm und einer Schulter bei 620 nm. Bei $x = 2$ ist die Lösung grün, wobei sich das Maximum zu 685 nm verschoben hat, während die Schulter bei 620 nm bleibt. Das Spektrum bei $x = 3$ hat zwei Maxima bei 665 und 700 nm und drei Schultern bei 620, 640 und 720 nm. Bei $x = 4$ sind die Maxima bei 665 und 700 nm noch vorhanden und anstelle der Schulter tritt bei 620 nm ein Maximum auf. Ein isosbestischer Punkt

zwischen den Molverhältnissen $x = 2$ und $x = 3$ tritt bei 760 nm, drei weitere zwischen $x = 3$ und $x = 4$ bei 660, 672 und 692 nm auf.

Co(II)-jodosystem (Abb. 3): Die Lösung ist bei x ($J^- : Co^{2+}$) = 1 grün; ihr Spektrum hat ein Maximum bei 690 nm und zwei Schultern bei 622 und 662 nm. Bei $x = 2$ ist außer einer neu auftretenden Schulter bei 738 nm nur ein Ansteigen der Extinktion zu beobachten. Ist $x = 3$, wird statt der Schulter bei

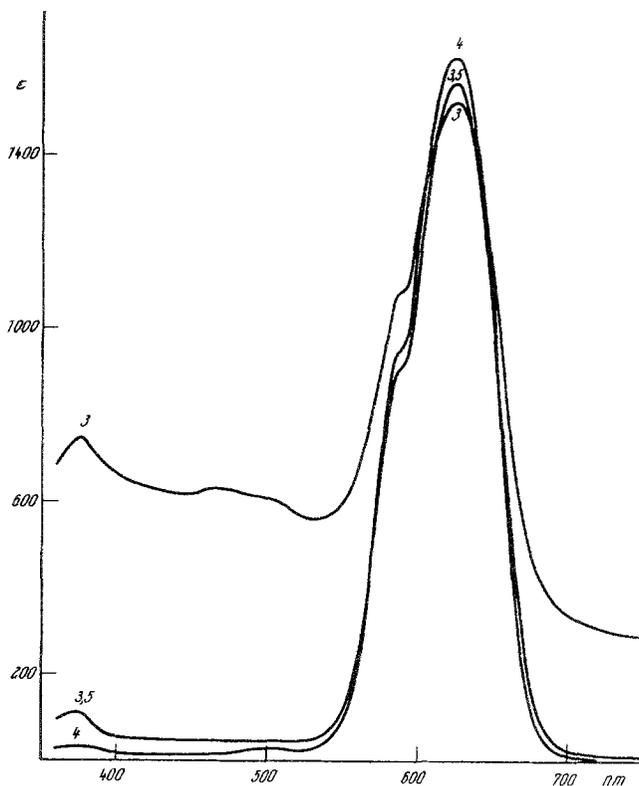


Abb. 5. Kobalt(II)rhodanosystem in *NM*. Die Zahlen an den einzelnen Kurven geben die Molverhältnisse $NCS^- : Co^{2+}$ an

738 nm ein Maximum und statt des Maximums bei 690 nm eine Schulter aufgefunden. Bei $x = 4$ verschwindet das Maximum bei 738 nm; das Spektrum dieser gelbgrünen Lösung zeigt vier Maxima bei 695, 725, 750 und 783 nm und eine Schulter bei 662 nm. Bei $x = 5$ tritt beim Maximum von 783 nm stärkere Extinktion als bei $x = 4$ auf. Isosbestische Punkte wurden zwischen $x = 2$ und $x = 3$ bei 690 nm und zwischen $x = 3$ und $x = 4$ bei 750 nm gefunden.

Co(II)-azidosystem (Abb. 4): Bei Zugabe von Azidionen zu einer Co(II)-perchloratlösung bildet sich bis zum Molverhältnis x ($N_3^- : Co^{2+}$) = 2 ein lila gefärbter Niederschlag. Durch weitere Azidionenzugabe geht dieser wieder in Lösung. Bei $x = 3$ zeigt das Spektrum ein Maximum bei 655 nm und zwei

Schultern bei 605 und 680 nm. Aus letzterer geht bei $x = 4$ ein weiteres Maximum hervor. Isosbestische Punkte sind bei 580 und 730 nm zwischen $x = 3$ und $x = 4$ festzustellen.

Co(II)-rhodanosystem (Abb. 5): Bei Zugabe von Rhodanidionen zur Co(II)perchloratlösung bildet sich ein brauner Niederschlag, bei weiterer Zugabe von Rhodanidionen eine blau gefärbte Lösung. Das Spektrum bei $x = 4$ weist ein Maximum bei 625 nm und eine Schulter bei 585 nm auf.

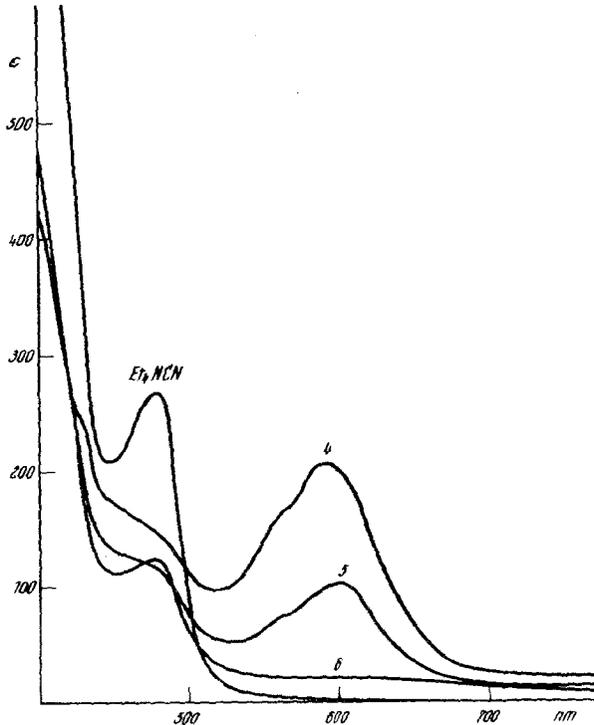


Abb. 6. Kobalt(II)cyanosystem in NM. Die Zahlen an den einzelnen Kurven geben die Molverhältnisse $\text{CN}^- : \text{Co}^{2+}$ an

Durch weitere Rhodanidionenzugabe tritt keine Veränderung des Spektrums auf.

Co(II)-cyanosystem (Abb. 6): Setzt man der Co(II)perchloratlösung Cyanidionen zu, so bildet sich eine schwer lösliche, lila gefärbte Verbindung. Diese löst sich bei weiterem Zusatz von Cyanidionen unter Bildung eines blauen Komplexes. Das Spektrum bei $x = 4$ zeigt ein Maximum bei 595 nm und eine Schulter bei 560 nm. Bei $x = 5$ ist beim Maximum von 595 nm eine starke Extinktionsabnahme festzustellen. Bei $x = 6$ ist durch weitere Extinktionsabnahme das Maximum vollständig verschwunden.

b) Potentiometrische Untersuchungen (Abb. 7 und 8)

Das Co(II)-chlorosystem weist Wendepunkte bei $x = 1, 2$ und 3 , das Bromosystem schwache Wendepunkte bei etwa 3 und 4 , das Jodosystem um

3 auf, während Rhodano- und Azidosysteme Wendepunkte bei $x = 2$ und 4 zeigen.

c) *Konduktometrische Untersuchungen (Abb. 9 und 10)*

Beim Co(II)chloro- und bromsystem treten bei $x = 2$ und 4 Änderungen des Leitfähigkeitsverlaufes auf. Beim Azidosystem und Rhodanosystem konnte dies undeutlich nur bei $x = 2$ beobachtet werden, während beim Cyanosystem Knicke bei $x = 2, 4$ und 5,5 auftreten.

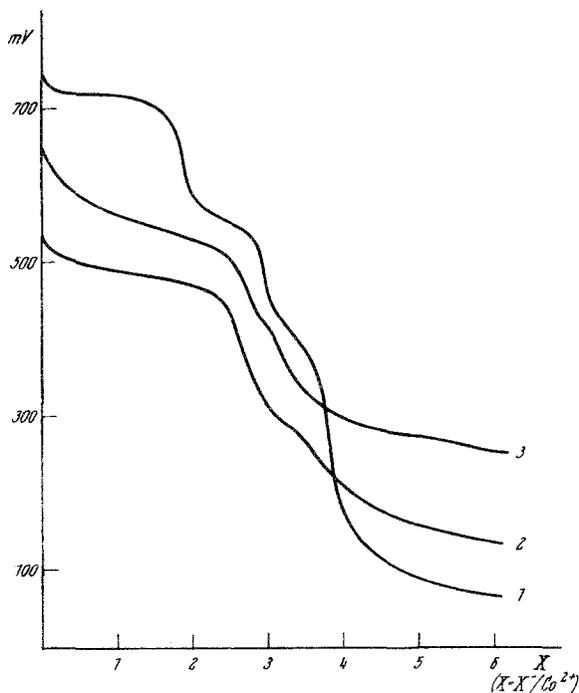


Abb. 7. Potentiometrische Titrations (1) $\text{Co}^{2+} + \text{Cl}^-$; (2) $\text{Co}^{2+} + \text{Br}^-$; (3) $\text{Co}^{2+} + \text{J}^-$

Diskussion

Co(II)perchlorat zeigt das Spektrum des hexasolvatisierten Co(II)ions. Bei Zugabe der entsprechenden Ligand-Anionen erfolgt der Übergang zu tetraedrischen bzw. pseudotetraedrischen Koordinationsformen. Eine Stufe mit nur einem Halogenid- oder Pseudohalogenidliganden konnte in keinem Falle nachgewiesen werden. Die nächst stabile Koordinationsform ist das mit zwei Nitromethanmolekülen koordinierte Dihalogenid bzw. Pseudohalogenid, welche nur geringe Löslichkeiten aufweisen und praktisch undissoziiert in den Lösungen vorliegen. Wie zu erwarten, tritt in einem schwachen Donorlösungsmittel keine Autokomplexbildung auf.

Die Bildung von komplexen Anionen erfolgt hingegen leicht und ist, wie zu erwarten, auch bei schwachen Liganden, wie dem Jodidion, schon bei stöchiometrischen Mengenverhältnissen weitgehend abgeschlossen. Als Endprodukte treten die tetraedrischen Anionenkomplexe auf, nur beim

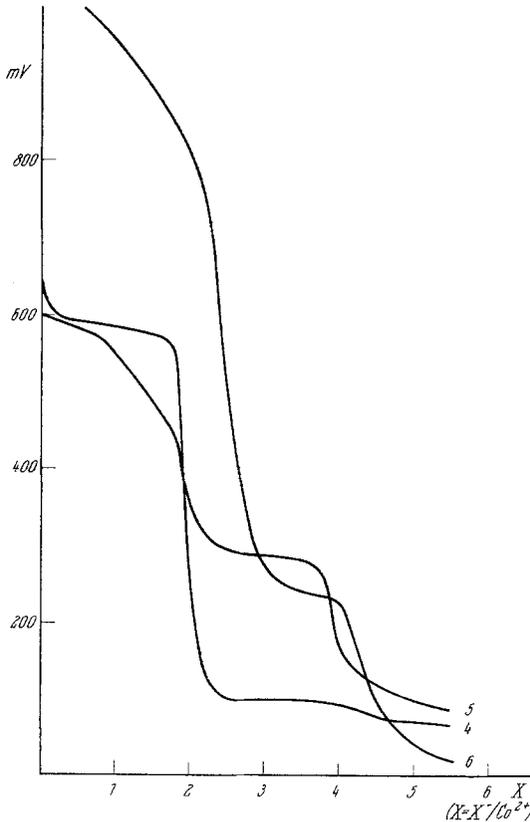


Abb. 8. Potentiometrische Titrations (4) $\text{Co}^{2+} + \text{N}_3^-$; (5) $\text{Co}^{2+} + \text{NCS}^-$; (6) $\text{Co}^{2+} + \text{CN}^-$

Cyanid entsteht, ähnlich wie in wässriger Lösung, eine höhere, wahrscheinlich pentacyanidkoordinierte Form. Die aus spektrophotometrischen Ergebnissen gemachten Folgerungen wurden durch konduktometrische und potentiometrische Ergebnisse bestätigt.

Die Ergebnisse im Chlorosystem bestätigen die von *Buffagny* und *Dunn*² gemachten Aussagen, nämlich die Bildung von $\text{CoCl}_2(\text{NM})_2$, $(\text{CoCl}_3\text{NM})^-$ und $(\text{CoCl}_4)^{2-}$. Trichlorokobaltat tritt immer nur gemeinsam mit Tetrachlorokobaltat auf, da letzteres in Nitromethan sehr stabil ist.

Im Bromosystem lassen die Spektren analoge Formen erkennen. Zwischen den Spektren von $(\text{CoBr}_3\text{NM})^-$ und $(\text{CoBr}_4)^{2-}$ treten drei isosbestische Punkte und zwischen $[\text{CoBr}_2(\text{NM})_2]$ und $(\text{CoBr}_3\text{NM})^-$ ein isosbestischer Punkt auf. Die verzerrt tetraedrischen Strukturen der unsymmetrischen Koordinationsformen ergeben sich aus den Lagen der Absorptionsmaxima, der Intensität und der Regel des durchschnittlichen

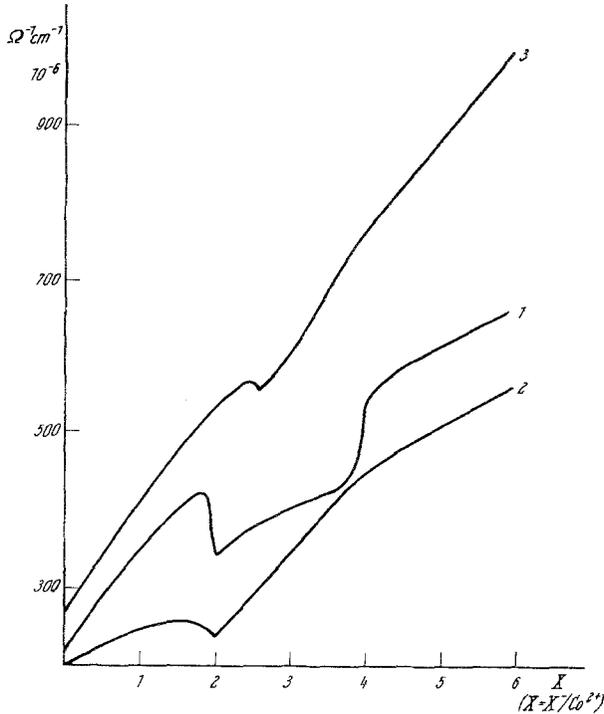


Abb. 9. Leitfähigkeitstitrations (1) $\text{Co}^{2+} + \text{Cl}^-$; (2) $\text{Co}^{2+} + \text{Br}^-$; (3) $\text{Co}^{2+} + \text{J}^-$

Ligandenfeldeffektes gemischter Komplexe^{15, 16}. Die Spektren sind sehr ähnlich den in Acetonitril (*AN*), Propandiol-1,2-carbonat (*PDC*) und Trimethylphosphat (*TMP*) aufgefundenen. Während in *NM* CoBr_2 undissoziiert ist, ist es in *PDC* autokomplex und in *TMP* sowie in *DMSO* ionisiert, bedingt durch die stark unterschiedlichen Donorzahlen der genannten Lösungsmittel¹⁷.

Analoge Verhältnisse wurden im Jodosystem von Co(II) in *NM* angetroffen. Neben der nichtleitenden, nichtautokomplexen Neutralstufe

¹⁵ T. M. Dunn, Modern Coord. Chem., Intersc. Publ. New York 1961.

¹⁶ C. K. Jorgensen, Acta chem. Scand. **10**, 887 (1956).

¹⁷ V. Gutmann, Coord. Chem. Revs. **2**, 239 (1967).

$\text{CoJ}_2(\text{NM})_2$ werden sowohl $[\text{CoJ}_3\text{NM}]^-$ als auch $[\text{CoJ}_4]^{2-}$ schon bei Anwesenheit der auf Grund der Stöchiometrie erforderlichen Jodidmengen gebildet. Die maximalen Extinktionen sind im Jodosystem höher als im Bromosystem; ferner sind die Wellenlängen maximaler Extinktion

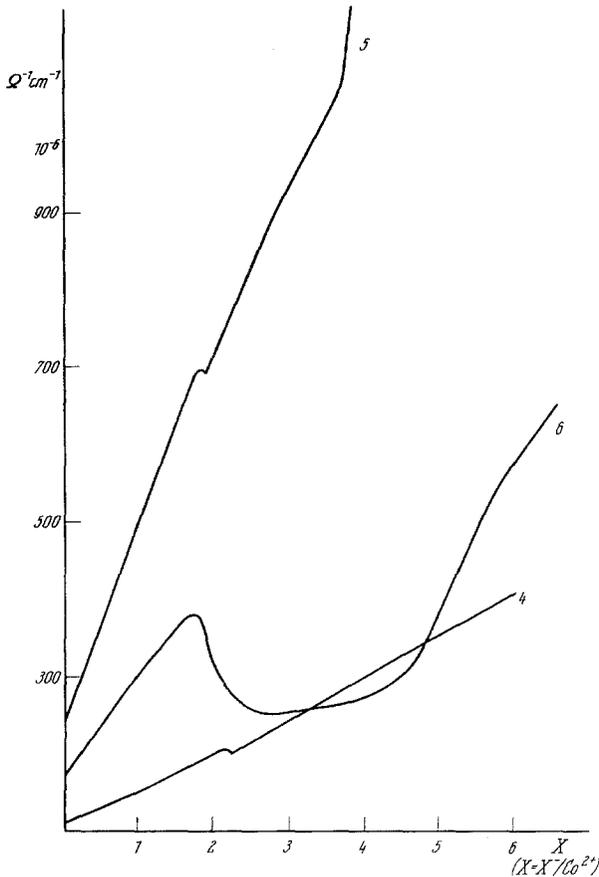


Abb. 10. Leitfähigkeitstitrations (4) $\text{Co}^{2+} + \text{N}_3^-$; (5) $\text{Co}^{2+} + \text{NCS}^-$; (6) $\text{Co}^{2+} + \text{CN}^-$

von Chloro- über das Bromo- zum Jodosystem zu längeren Wellenlängen verschoben. Die Jodokomplexe zeigen im Gegensatz zu den Bromo- und Chlorokomplexen Elektronentransferbanden im nahen UV. Sie liegen zwischen 370 und 400 nm mit Extinktionskoeffizienten bis 4000. Das Endspektrum entspricht dem von Gill und Nyholm⁵ bei Jodidionenüberschuß in Nitromethan angegebenen.

Im Azidosystem werden nur zwei Koordinationsformen in *NM* festgestellt, nämlich $\text{Co}(\text{N}_3)_2(\text{NM})_2$ und $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$, wie der Vergleich mit

Spektren in anderen Lösungsmitteln und den konduktometrischen und potentiometrischen Ergebnissen zeigt. Kobalt(II)-azid ist schwer löslich. Der für die Bildung des Tetraazidokomplexes erwartete Knick im Leitfähigkeitsdiagramm tritt nicht auf. Offenbar zeigt $[Et_4N]_2[Co(N_3)_4]$ ähnliche Leitfähigkeiten wie Et_4NN_3 . Tetraazidokobaltat ist jedoch sowohl in den Spektren als auch in der potentiometrischen Titrationskurve erkennbar.

Das Rhodanosystem, in dem Koordination an Kobalt(II) über den Stickstoff erfolgt, zeigt in *NM* analoges Verhalten wie das Azidosystem. Das neutrale Dirhodanid ist in *NM* schwer löslich, geht jedoch bei Rhodanidzusatz unter Bildung von $[Co(NCS)_4]^{2-}$ in Lösung.

Im Cyanosystem bildet sich zunächst fast unlösliches, lila gefärbtes Dicyanid, wobei die Farbe der Lösung blau ist. Bei weiterer Cyanidionenzugabe geht der Festkörper in Lösung und die Farbe der Lösung wird allmählich grün. Bei $x = 4$ dürfte tetraedrisches Tetracyanokobaltat vorliegen. Bei weiterer Cyanidzugabe wird die Lösung goldgelb, im Spektrum nimmt die Extinktion beim Absorptionsmaximum von 590 nm stark ab. Die konduktometrische Titrationskurve weist zwischen den Molverhältnissen $x = 5$ und $x = 6$ einen Knickpunkt auf. Es ist möglich, daß bei diesem Molverhältnis ein Pentacyanokobaltat gebildet wird, wie dies auch in wäßrigen Lösungen festgestellt wurde^{18, 19}. Dieser Pentacyanokomplex dürfte oktaedrische Struktur haben, wobei fünf Cyanidionen und ein Lösungsmittelmolekül an das Co(II) koordiniert sind, welche vor kurzem für Phenylisocyanokobaltat(II)komplexe gefunden wurde²⁰.

Die Ergebnisse bestätigen die Vermutung, daß *NM* mit seiner geringen Donorzahl Halogenide und Pseudohalogenide wenig und als Nicht-elektrolyte löst, hingegen die Bildung von Anionenkomplexen außerordentlich begünstigt. *NM* ist daher trotz seiner hohen Dielektrizitätskonstante ein schwach ionisierendes Lösungsmittel, aber ein ausgezeichnetes Medium für die Bildung von Komplexverbindungen.

¹⁸ A. N. Adamson, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5710 (1951).

¹⁹ W. P. Griffith und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. **7**, 295 (1958).

²⁰ J. M. Pratt und P. R. Silverman, Chem. Comm. **1967**, 117.