

## Chloro-, Bromo- und Jodokomplexe von Kobalt(II) in einigen nichtwässrigen Lösungsmitteln

Von

V. Gutmann und O. Bohunovsky

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 11. November 1967)

Es wird die Bildung von Chloro-, Bromo- und Jodokomplexen von Kobalt(II) in Acetonitril (AN), 1,2-Propandiol-carbonat (PDC), Trimethylphosphat (TMP), Dimethylacetamid (DMA) und Dimethylsulfoxid (DMSO) — soweit noch nicht bekannt — vor allem auf spektrophotometrischem Wege untersucht. Die Ergebnisse werden in bezug auf die relativen Donoreigenschaften der Lösungsmittel und der Halogenidionen diskutiert.

The formation of chloro-, bromo- and iodocomplexes of cobalt(II) has been studied mainly by a spectrophotometric investigation in acetonitrile, propanediolcarbonate, trimethylphosphate, dimethylacetamide and dimethylsulfoxide as far as data were not available. The results are discussed with respect to the relative donor properties of solvents and halide ions.

### 1. Einleitung

Chlorokomplexe von Kobalt(II) entstehen leicht in Wasser<sup>1-3</sup>, Äthanol<sup>3-5</sup>, Aceton<sup>6-8</sup>, Nitromethan (NM)<sup>9</sup>, Acetonitril<sup>5, 10</sup> und Trimethyl-

<sup>1</sup> W. R. Brode, Proc. Roy. Soc. London A **118**, 286 und A **120**, 21 (1928).

<sup>2</sup> P. Job, C. r. hebdom. Sé. Acad. Sci. **198**, 827 (1934).

<sup>3</sup> M. Bobtelsky und K. S. Spiegler, J. Chem. Soc. [London] **1949**, 143.

<sup>4</sup> R. J. MacWalter und S. Barrat, J. Chem. Soc. [London] **1934**, 517.

<sup>5</sup> W. Libus, Proc. 7th Internat. Conf. Coord. Chem. **1962**, 349; Roczniki Chem. **36**, 999 (1962).

<sup>6</sup> A. K. Babko und D. F. Drako, Zh. obshch. khim. **19**, 1809 (1949); Chem. Abstr. **44**, 1355 h (1950).

<sup>7</sup> M. S. Barvinok, Zh. obsheh. chim. **19**, 612 (1949).

<sup>8</sup> D. A. Fine, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1139 (1962).

<sup>9</sup> V. Gutmann und K. H. Wegleitner, Mh. Chem. **99**, 368 (1968).

<sup>10</sup> M. Baaz, V. Gutmann, G. Hampel und J. R. Masaguer, Mh. Chem. **93**, 1416 (1962).

phosphat<sup>10</sup>; in Dimethylsulfoxid liegt  $\text{CoCl}_2$  autokomplex vor<sup>11, 12</sup>. Bromokomplexe sind in Wasser<sup>1, 3</sup>, Äthanol<sup>3, 5</sup>, Aceton<sup>7, 8</sup>, Nitromethan<sup>9</sup>, Acetonitril<sup>13</sup>, Propandiol-1,2-carbonat<sup>13</sup>, Trimethylphosphat<sup>13</sup> und Dimethylsulfoxid untersucht worden. Jodokomplexe wurden in Wasser<sup>1, 3</sup>, Äthanol<sup>3, 5</sup>, Aceton<sup>7, 8</sup> und Nitromethan<sup>9</sup> studiert. Um die Abhängigkeit des

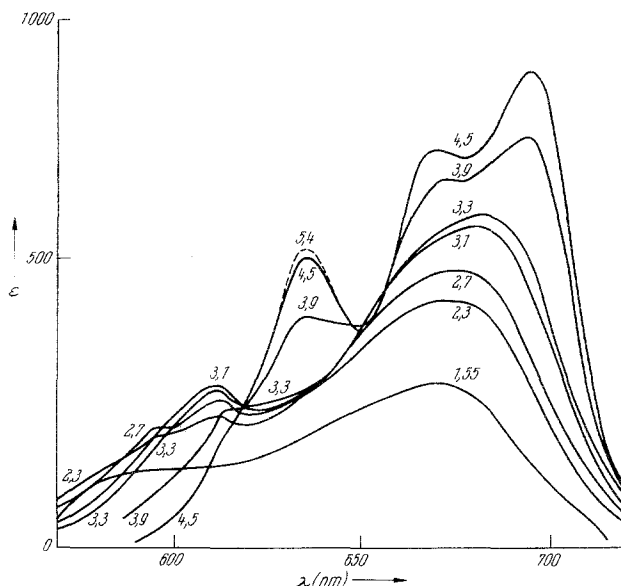


Abb. 1. Absorptionsspektren des Systems  $\text{Co}^{2+}/\text{Cl}^-$  in *PDC*. Die Zahlen bei den Kurven geben das Verhältnis  $\text{Cl}^- : \text{Co}^{2+}$  an

Koordinationsverhaltens von Kobalt(II) gegenüber Chlorid-, Bromid- und Jodidionen von der Donorzahl (*DZ*) des verwendeten Lösungsmittels kennenzulernen, wurden diejenigen Untersuchungen ausgeführt, die von den genannten Systemen in Acetonitril (*AN*), Propandiolcarbonat (*PDC*), Trimethylphosphat (*TMP*), Dimethylacetamid (*DMA*) und Dimethylsulfoxid (*DMSO*) noch nicht vorlagen, das sind die Chlorosysteme in *PDC* und *DMA*, das Bromosystem in *DMA* und die Jodosysteme in *AN*, *PDC*, *TMP*, *DMA* und *DMSO*.

## 2. Experimenteller Teil

Die Herstellung wasserfreier Lösungen von Kobaltperchlorat durch Umsolvatisieren von  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ <sup>13</sup> sowie der Tetraalkylammoniumhalo-

<sup>11</sup> V. Gutmann und L. Hübner, *Mh. Chem.* **92**, 1261 (1961).

<sup>12</sup> D. W. Meek, D. K. Straub und R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 6013 (1960).

<sup>13</sup> V. Gutmann und K. Fenkart, *Mh. Chem.* **98**, 1 (1967).

genide<sup>9</sup> erfolgte wie vor kurzem beschrieben, ebenso die Durchführung der spektrophotometrischen, konduktometrischen und potentiometrischen Untersuchungen. Die Herstellung der Lösungsmittel und die Überprüfung ihrer Reinheit ist ebenfalls schon beschrieben worden<sup>13-15</sup>.

### 3. Ergebnisse

In den Spektren des Chlorosystems in *PDC* (Abb. 1) tritt bei geringem Chloridionenangebot eine flache Bande mit einem Maximum bei 670 nm

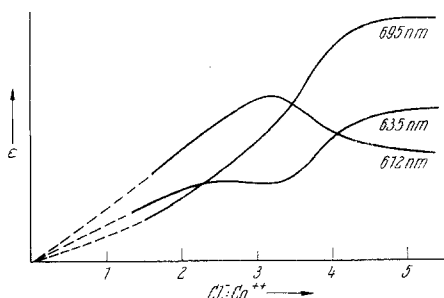


Abb. 2. Molverhältniskurven zu den Spektren in Abb. 1

auf, die bis  $x$  (Molverhältnis Halogenid :  $\text{Co}^{++}$ ) = 2 stetig anwächst. Sodann verschiebt sich das Maximum nach 680 nm unter gleichzeitiger Ausbildung eines Maximums geringerer Extinktion bei 610 nm, welches oberhalb  $x = 3,1$  wieder verschwindet, während ein neues bei 635 nm entsteht und das Maximum bei 680 nm sich zu zwei Maxima bei 670 nm und 690 nm aufspaltet.

Die maximale Extinktion wird bei  $x = 4,5$  erreicht. Ein isobestischer Punkt bei 620 nm tritt zwischen  $x = 3,1$  und  $4,5$  auf. Bei der konduktometrischen Titration werden Knickpunkte bei  $x = 3$  und bei  $x = 4$  beobachtet.

In *DMA* (Abb. 3) erbringt Zugabe von Chloridionen zunächst das stete Anwachsen einer Bande bei 650 nm mit einer Schulter bei 590 nm. Oberhalb  $x = 2$  sinkt die Schulter ab, das Maximum verschiebt sich gegen 670 nm und ein zweites Maximum wird bei 610 nm erkennbar. Isobestische Punkte sind bei 600 und 617 nm zu beobachten. Bei  $x = 8$  ist das Maximum bei 610 nm nur mehr als Schulter angedeutet, während eine zweite Schulter bei 635 nm auftritt unter gleichzeitiger Verbreiterung des Maximums bei 680 nm auf ein solches von 670 bis 690 nm. Bei  $x = 16$  ist letzteres aufgespalten und die Schulter bei 635 nm in ein deutliches Maximum übergegangen. Die Konduktometrie ergibt Knickpunkte bei  $x \sim 2$  und  $x \sim 3,8$ .

Die Spektren des Bromosystems in *DMA* sind in Abb. 4 wiedergegeben. Bei Bromidionenzugabe wird ein Maximum bei 670 nm und eine Schulter bei 610 nm ausgebildet. Bei höherem Bromidionenangebot wandert das Maximum nach 700 nm unter gleichzeitiger Bildung eines Maxi-

<sup>14</sup> V. Gutmann und O. Leitmann, Mh. Chem. 97, 926 (1966).

<sup>15</sup> V. Gutmann, G. Peychal-Heiling und M. Michlmayr, Anal. Chem., im Druck.

mums geringer Extinktion bei 645 nm. Das Endspektrum wird erst bei  $x = 40$  erreicht. Aus den potentiometrischen und konduktometrischen Kurven sind keine klaren Aussagen möglich.

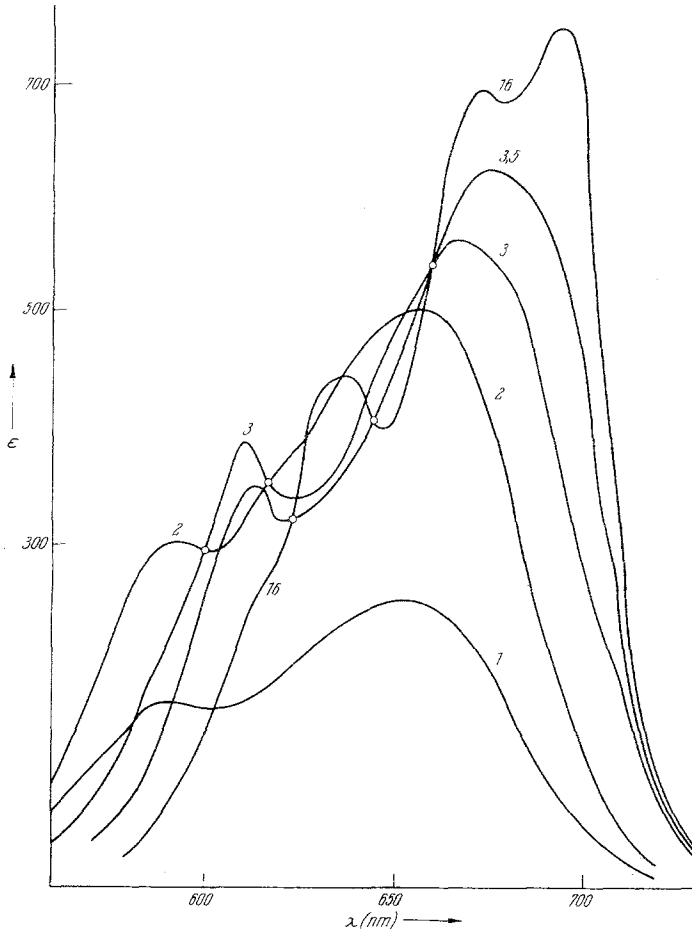


Abb. 3. Absorptionsspektren des Systems  $\text{Co}^{2+}/\text{Cl}^-$  in *DMA*. Die Zahlen bei den Kurven geben das Verhältnis  $\text{Cl}^- : \text{Co}^{2+}$  an.

Im Jodosystem tritt in *AN* (Abb. 5) bei wenig Jodidionen eine breite Bande mit Maximum bei 705 nm auf, die oberhalb  $x = 1,3$  von einer Bande bei 740 nm überragt wird, die noch ein zweites Maximum bei 690 nm besitzt. Bei  $x = 12$  ist das Endspektrum erreicht, das sich im Bereich von 650 nm bis 710 nm ab  $x = 3,5$  nicht mehr ändert. Die potentiometrische Kurve weist keinen Potentialsprung auf, die Leitfähigkeitskurve verläuft fast geradlinig.

Im Spektrum in *PDC* findet man im Jodosystem (Abb. 6) bei  $x = 1$  ein Maximum bei 745 nm, welches bis zu  $x = 4$  ansteigt. Oberhalb  $x = 2$  überwiegen Maxima bei 695, 725 und 780 nm, deren maximale Extinktion

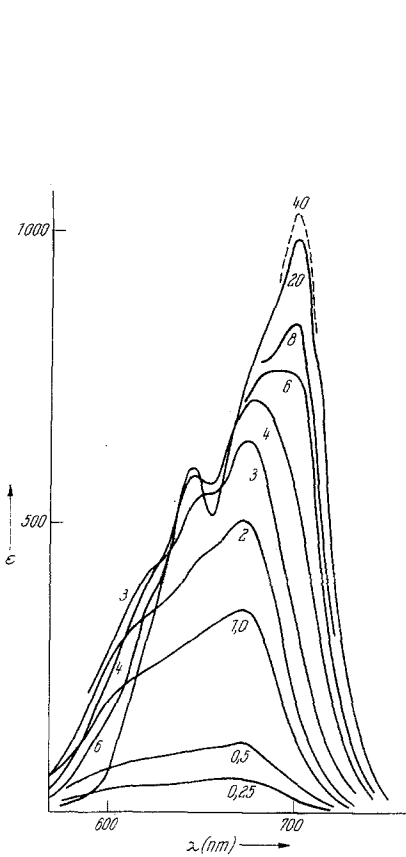


Abb. 4

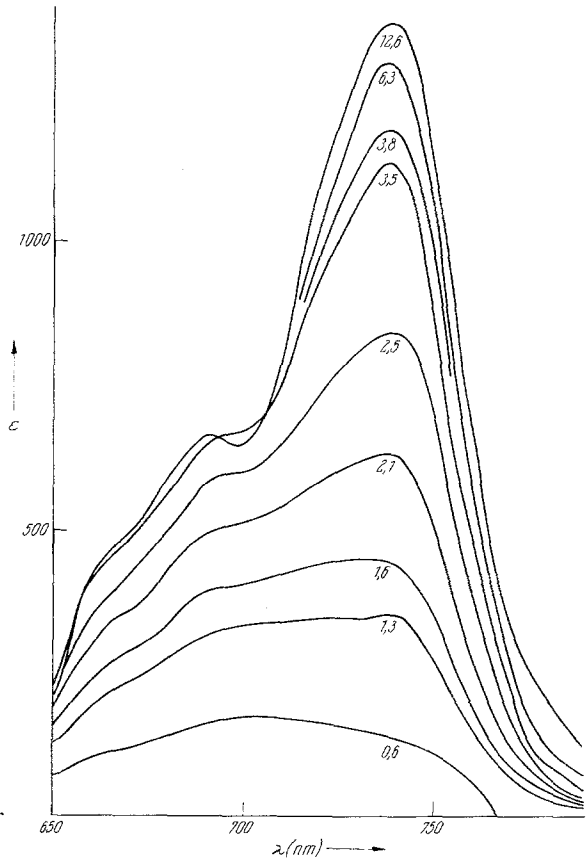


Abb. 5

Abb. 4. Absorptionsspektren des Systems  $\text{Co}^{2+}/\text{Br}^-$  in *DMA*. Die Zahlen bei den Kurven geben das Verhältnis  $\text{Br}^- : \text{Co}^{2+}$  an

Abb. 5. Absorptionsspektren des Systems  $\text{Co}^{2+}/\text{J}^-$  in *AN*. Die Zahlen bei den Kurven geben das Verhältnis  $\text{J}^- : \text{Co}^{2+}$  an

bei  $x = 7,8$  erreicht wird (Endspektrum). Ein isosbestischer Punkt wird bei 690 nm angetroffen. Die potentiometrische Kurve zeigt einen schwachen Sprung oberhalb  $x \sim 2$ , die Leitfähigkeitskurve einen Knick zwischen  $x = 2$  und  $x = 3$ .

In *TMP* treten im Spektrum des Jodosystems schon bei  $x = 0,5$  drei Maxima, nämlich bei 630, 680 und 710 nm auf (Abb. 7). Bei  $x = 2$  sind

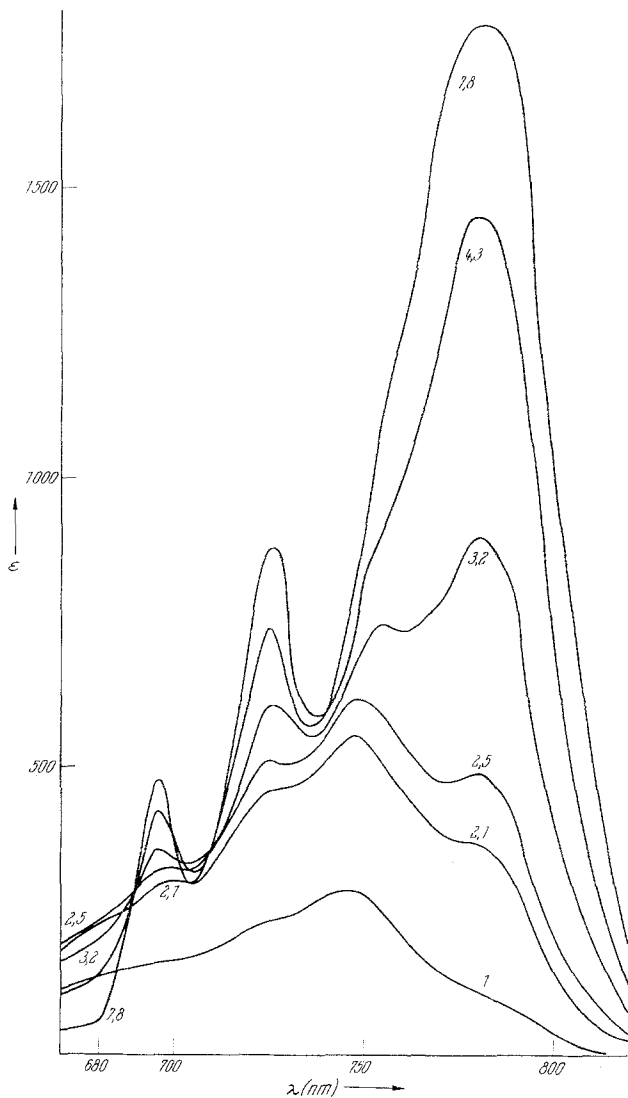


Abb. 6. Absorptionsspektren des Systems  $\text{Co}^{2+}/\text{J}^-$  in *PDC*. Die Zahlen bei den Kurven geben das Verhältnis  $\text{J}^- : \text{Co}^{2+}$  an

die Extinktionen wesentlich größer, das erste Maximum tritt als Schulter zurück. Das Endspektrum wird bei  $x = 5$  erreicht; ein sehr flacher Potentialsprung ist bei  $x = 2$  erkennbar.

In *DMA* sind im Jodosystem bei  $x = 12$  Maxima bei 670 und 710 nm vorhanden (Abb. 8), deren Extinktionen sich bei weiterer Jodidionen-

zugabe laufend erhöhen. Bei  $x = 102$  ist ersteres nur mehr als Schulter vorhanden, und eine weitere Schulter bei 755 nm hinzugekommen. Auch bei  $x = 334$  (Maxima bei 710 und 755 nm) dürfte das Endspektrum noch nicht erreicht sein.

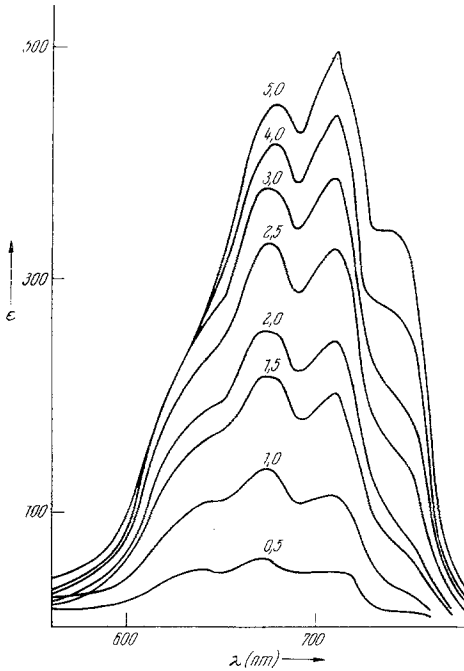


Abb. 7

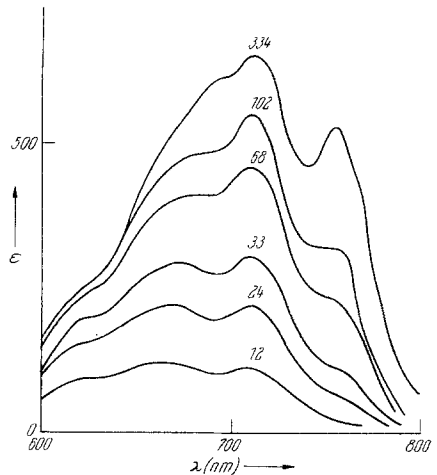


Abb. 8

Abb. 7. Absorptionsspektren des Systems  $\text{Co}^{2+}/\text{J}^-$  in *TMP*. Die Zahlen bei den Kurven geben das Verhältnis  $\text{J}^- : \text{Co}^{2+}$  an

Abb. 8. Absorptionsspektren des Systems  $\text{Co}^{2+}/\text{J}^-$  in *DMA*. Die Zahlen bei den Kurven geben das Verhältnis  $\text{J}^- : \text{Co}^{2+}$  an

In *DMSO* ändert sich das Spektrum des  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  auch bei  $x = 39$  überhaupt nicht.

#### 4. Diskussion

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Spektren des Kobalt(II)-perchlorates kann zur Aufstellung einer spektrochemischen Reihe der Lösungsmittel als Liganden ausgewertet werden. Das  $\text{Co}^{++}$  ist in *AN* von sechs Solvensliganden koordiniert<sup>16</sup>, für  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{++}$  sind die liganden-

<sup>16</sup> N. A. Matwiyoff und S. V. Hooker, *Inorg. Chem.* **6**, 1127 (1967).

feldtheoretischen Parameter bekannt<sup>17</sup>. Für  $[\text{Co}(\text{DMSO})_6]^{2+}$  stimmen die aufgefundenen Maxima mit den Angaben von *Schläfer*<sup>18</sup> überein, für das *DMA*-Solvat nur annähernd mit den von *Madan* und *Donohue*<sup>19</sup> angegebenen. Mittels der Gleichung von *Underhill* und *Billing*<sup>20</sup> wurden  $D_q$  und  $B$  für  $[\text{CoL}_6]^{2+}$  erhalten, welche zusammen mit Literaturwerten in Tab. 1 zusammengestellt sind. Die Reihung der  $D_q$ -Werte  $AN > DMA > PDC \sim DMSO > TMP$  verläuft entgegengesetzt der Verschiebung der Maxima ( $AN < DMA < PDC \sim DMSO < TMP$ ). Diese Reihung entspricht einer spektrochemischen Serie der Lösungsmittel.

In keinem der untersuchten Lösungsmittel konnten sichere Anzeichen einer Form  $[\text{CoXL}_5]^+$  gefunden werden, welche nahezu oktaedrisch anzunehmen wäre.

Tabelle 1. Ligandenfeldtheoretische Parameter der Hexasolvatkomplexe  $[\text{CoL}_6]^{2+}$

$L$	$\gamma_2$		$\gamma_3$		$D_q$	$B$	$\gamma_2/B$	$\gamma_3/B$	$D_q/B$	Literaturhinweise
	$({}^4T_{1g} - {}^4A_{2g})$ nm	kK	$({}^4T_{1g} - {}^4T_{1g})$ nm	kK						
<i>AN</i>	518	19,3	490	20,4	1022	830	23,2	24,6	1,23	diese Arbeit
<i>PDC</i>	535	18,7	492	20,3	992	844	22,1	24,1	1,17	diese Arbeit
$\text{H}_2\text{O}$	520	19,2	465	21,6	930	970	19,8	22,3	0,96	<sup>18</sup> *
<i>TMP</i>	515	19,4	464	21,55	975	824	22,3	24,0	1,18	<sup>17</sup>
	545	18,35	505	19,8						diese Arbeit
<i>DMA</i>	542	18,45	479	20,88	1003	845	22,4	24,1	1,19	<sup>19</sup>
	530	18,9	489	20,4						diese Arbeit
<i>DMSO</i>	535	18,7	492	20,3	850	940	19,9	21,6	0,905	<sup>18</sup>
		14,535		18,622	830					<sup>21</sup>
	535	18,7	492	20,3	992	844	22,1	24,1	1,17	diese Arbeit

Bei den Dihalogeniden  $[\text{CoX}_2L_2]$  ergibt sich in Abhängigkeit vom Anion eine Verschiebung der Maxima, und zwar für

\* Nach Werten von *Schläfer* und *Opitz*<sup>18</sup> nach der Gleichung von *Underhill*<sup>20</sup> berechnet.

<sup>17</sup> C. K. Jørgensen, Acta chem. Scand. **8**, 1495 (1954).

<sup>18</sup> H. L. *Schläfer* und H. P. *Opitz*, Z. Elektrochem. **65**, 372 (1961).

<sup>19</sup> S. K. *Madan* und A. M. *Donohue*, J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 1617 (1966).

<sup>20</sup> A. E. *Underhill* und D. E. *Billing*, Nature **210**, 834 (1966).

<sup>21</sup> D. W. *Meek*, R. S. *Drago* und T. S. *Piper*, Inorg. Chem. **1**, 285 (1962).



Cl<sup>-</sup> 655 bis 670 nm,  
 Br<sup>-</sup> 670 bis 695 nm und  
 J<sup>-</sup> 710 bis 750 nm.

Eine Lösungsmittelabhängigkeit der Maxima ergibt sich auch für die Trihalogenkomplexionen, nicht aber für die tetraedrischen Tetrahalogenkobaltate, da in diesen das Zentralion nicht mehr von Lösungsmittelmolekülen unmittelbar beeinflusst wird. Die Maxima liegen für Cl<sup>-</sup> bei 695, für Br<sup>-</sup> bei 725 und für J<sup>-</sup> bei 780 nm in Übereinstimmung mit der spektrochemischen Reihe.

Im Chlorosystem in *PDC* ist das Endspektrum, welches bei  $x = 4,5$  auftritt, dem  $[\text{CoCl}_4]^{--}$  zuzuschreiben; aus den Molverhältniskurven (Abb. 2) ergibt sich außerdem die Existenz von  $[\text{CoCl}_2(\text{PDC})_2]$  und  $[\text{CoCl}_3(\text{PDC})]^-$ . In *DMA* werden ähnliche Verhältnisse angetroffen, doch sind zur Ausbildung des Endspektrums höhere Chloridionenüberschüsse notwendig, wie auf Grund der höheren  $DZ_{\text{SbCl}_5}$  des *DMA*<sup>22</sup> zu erwarten war<sup>23</sup>. Die Dichloro- und Trichloroformen stehen zwischen  $x = 2$  und  $x = 3$  im Gleichgewicht, wie sich aus den isobestischen Punkten bei 600 und 623 nm ergibt. Zwischen  $x = 3,5$  und 16 stehen nur Tri- und Tetrakobaltat miteinander im Gleichgewicht (drei isobestische Punkte). Hingegen liegt  $\text{CoCl}_2$  im stärker donierenden *DMSO* autokomplex vor<sup>11</sup>.

Tabelle 2. Übersicht über die aufgefundenen Komplexstufen von Co(II)

1:  $[\text{CoXL}_5]^+$ ; 2:  $[\text{CoX}_2\text{L}_2]$ ; 3:  $[\text{CoX}_3\text{L}]^-$ ; 4:  $[\text{CoX}_4]^{--}$

Solvens	$DZ_{\text{SbCl}_5}$	Cl <sup>-</sup>			Br <sup>-</sup>			J <sup>-</sup>			
<i>NM</i>	2,7	2	3	4	—	2	3	4	—	—	4
<i>AN</i>	14,1	2	3	4	1	2	3	4	2	3	—
<i>PDC</i>	15,1	2	3	4	—	—	—	4	—	—	4
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	17	2	3	4	—	2	3	—	2	3	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		2	3	4	—	2	3	4	2	3	4
$\text{H}_2\text{O}$	18	2	3	4	—	—	—	4	—	—	4
<i>TMP</i>	23	2	3	4	1	2	3	4	2	—	—
<i>DMA</i>	27,8	2	3	4	—	2	3	—	2	—	—
<i>DMSO</i>	29,8	2	3	4	—	—	—	—	—	—	—

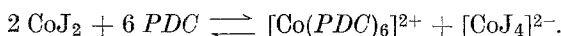
Noch größere Überschüsse an Halogenidionen sind im Bromosystem in *DMA* erforderlich:  $[\text{CoBr}_4]^{--}$  wird nicht einmal bei  $x = 40$  gebildet, da — wie der Vergleich mit Spektren in anderen Lösungsmitteln zeigt (das Maximum von  $[\text{CoBr}_4]^{2-}$  liegt bei 725 nm, das Maximum des Endspektrums in Abb. 4 bei 700 nm) — im Endspektrum Tribromokobaltat

<sup>22</sup> V. Gutmann und E. Wyckera, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 257 (1966).

<sup>23</sup> V. Gutmann, Coord. Chem. Revs. **2**, 239 (1967).

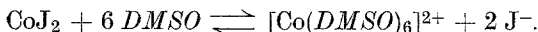
vorliegt. Die letzte Solvensposition ist demnach nicht durch Bromidionen in diesem Solvens substituiert. Offenbar liegt  $\text{CoBr}_2$  autokomplex in *DMA* vor. Im noch stärker koordinierenden *DMSO* ist  $\text{CoBr}_2$  vollkommen ionisiert, eine Verdrängung von *DMSO* aus der Solvathülle des  $\text{Co(II)}$  durch Bromidionen erfolgt nicht. Damit ist abermals die Regel bestätigt, daß sich Bromokomplexe in einem Lösungsmittel geringer Donorzahl leicht bilden, wie z. B. in Nitromethan<sup>9</sup> ( $DZ_{\text{SbCl}_5} = 2,7$ )<sup>24</sup> oder auch in Acetonitril<sup>13</sup> ( $DZ_{\text{SbCl}_5} = 14,1$ )<sup>16, 25</sup>, hingegen Autokomplexbildung in einem Solvens mittlerer Donorzahl erfolgt, wie *PDC*, aber auch *DMA*, und Ionisation in einem Solvens hoher Donorzahl, wie *DMSO*, auftritt.

Beim Jodidion, einem schwächeren Konkurrenzliganden als das Bromidion, erfolgt die Bildung der Tetrajodokomplexe nur in Lösungsmitteln geringer  $DZ_{\text{SbCl}_5}$ , nämlich in Nitromethan und Propandiolcarbonat. In Acetonitril dürfte die Endform  $[\text{CoJ}_3\text{AN}]^-$  darstellen, da das Endspektrum wenig strukturiert ist und von den Spektren des Tetrajodokomplexes in anderen Medien (mit Maxima bei 780 nm) abweicht. Die elektroneutrale Stufe  $[\text{CoJ}_2(\text{AN})_2]$  dürfte nicht quantitativ gebildet werden, da die Trijodidstufe schon bei  $x = 2$  bemerkbar ist (Autokomplexbildung). In *PDC* sind  $\text{CoJ}_2$  und  $[\text{CoJ}_4]^{2-}$  feststellbar; auch hier liegt teilweise Autokomplexbildung an Kobalt(II)-jodid vor, ähnlich wie im Bromosystem in demselben Solvens:



Die Verhältnisse in *TMP* sind in allen Systemen wenig übersichtlich, doch dürfte nur  $[\text{CoJ}_2(\text{TMP})_2]$  anzutreffen sein.

Im stärker donierenden *DMA* kann  $[\text{CoJ}_2(\text{DMA})_2]$  nur durch außerordentlich hohe Jodidüberschüsse gebildet werden, Anionenkomplexe überhaupt nicht. Demnach ist  $\text{CoJ}_2$  in diesem Lösungsmittel weitgehend ionisiert. Vollständige Ionisation erfolgt in stark donierendem *DMSO*:



Der Einfluß der Donorstärken von Ligand und Lösungsmittel läßt sich an den Überschüssen erkennen, die zur Ausbildung der Tetrahalogenokobaltate erforderlich sind (Tab. 3).

Nitromethan ermöglicht die Konversion zu allen Tetrahalogenokomplexen bei praktisch stöchiometrischem Halogenidionenangebot<sup>9</sup>, *AN* gestattet die Bildung von  $[\text{CoCl}_4]^{--}$  und  $[\text{CoBr}_4]^{--}$  mit steigender Anforderung an Halogenidionen, aber nicht mehr die Bildung von  $[\text{CoJ}_4]^{--}$ . In *DMA* ist ein mehrfacher Überschuß an  $\text{Cl}^-$  erforderlich,  $[\text{CoBr}_4]^{--}$

<sup>24</sup> V. Gutmann und A. Scherhauser, Mh. Chem. **99**, 335 (1968).

<sup>25</sup> V. Gutmann und E. Wychera, Rev. chim. Min. **3**, 941 (1967).

Tabelle 3. Überschüsse an Halogenidion zur quantitativen Ausbildung von Tetrahalogenokobaltaten (II)

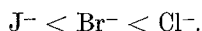
Solvens	$DZ_{SbCl_5}$	Cl <sup>-</sup>	Überschüsse an	
			Br <sup>-</sup>	J <sup>-</sup>
<i>NM</i>	2,7	4,0	4,0	5,0
<i>PDC</i>	15,1	4,5	4,3	7,8
<i>AN</i>	14,1	16	40	*
<i>DMA</i>	27,8	16	*	*
<i>DMSO</i>	29,8	200	*	*

\* Auch bei Überschüssen von 200 kein Tetrahalogenokobaltat(II) nachweisbar.

und  $[CoJ_4]^{--}$  können nicht mehr gebildet werden und  $CoBr_2$  sowie  $CoJ_2$  sind zum Teil ionisiert. Die Ionisation ist besonders stark im stärker koordinierenden *DMSO*, wo überhaupt keine  $Br^-$ - und  $J^-$ -koordinierten Formen anzutreffen sind.

Die Reihenfolge der Lösungsmittel in bezug auf die Instabilität der Tetrahalogenokomplexe  $NM < PDC < AN < DMA < DMSO$  entspricht mit Ausnahme des *AN* der Reihung ihrer Donorzahlen.

Für die Donorstärken der Anionen ergibt sich die erwartete Reihung:



In *DMA* sind folgende Komplexstufen anzutreffen:

$CoCl_2$	$[CoCl_3]^-$	$[CoCl_4]^{--}$
$CoBr_2$	$[CoBr_3]^-$	—
$CoJ_2$	—	—

Die Donorstärke des Lösungsmittels *DMA* gestattet wohl die Bildung der Chlorokomplexe, aber nicht mehr die eines anionischen Jodokomplexes. Andererseits entstehen, wie schon erwähnt, alle Komplexstufen leicht in Nitromethan<sup>9</sup>. Es ist demnach ein Solvens niedriger Donorzahl in koordinationschemischer Hinsicht „nivellierend“, ein solches hoher Donorzahl jedoch „differenzierend“ auf die Stabilitätskonstanten der einzelnen Komplexformen.