

## Rhodano-, Azido- und Cyanokomplexe von Kobalt(II) in einigen nichtwäßrigen Lösungsmitteln

Von

V. Gutmann und O. Bohunovsky

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 11. November 1967)

Die Bildung von Rhodano- und Azidokomplexen von Kobalt(II) in Acetonitril (*AN*), 1,2-Propandiol-carbonat (*PDC*), Trimethylphosphat (*TMP*), N,N-Dimethylacetamid (*DMA*) und Dimethylsulfoxid (*DMSO*) wird, soweit noch nicht bekannt, vor allem auf spektrophotometrischem Wege untersucht, ebenso die Bildung von Cyanokomplexen in *PDC*. Die Ergebnisse werden in bezug auf die relativen Donoreigenschaften sowohl der Lösungsmittelmoleküle, als auch der Pseudohalogenidionen diskutiert.

The formation of thiocyanato- and azido complexes of cobalt(II) has been studied mainly by spectrophotometric investigations in acetonitrile (*AN*), 1,2-propanediol-carbonate (*PDC*), trimethyl phosphate (*TMP*), N,N-dimethylacetamide (*DMA*) and dimethyl sulfoxide (*DMSO*) as well as the formation of cyano complexes in *PDC*. The results are discussed with special reference to the relative donor properties of both solvent molecules and pseudohalide ions.

### 1. Einleitung

Rhodanokomplexe von Co(II) wurden in Wasser<sup>1-4</sup>, Äthanol<sup>2</sup>, Aceton<sup>2, 5, 6</sup> und Nitromethan<sup>7</sup> untersucht, ferner in Acetonitril<sup>8</sup>, hier

<sup>1</sup> H. W. Vogel, Ber. dtsh. chem. Ges. 8, 1533 (1875).

<sup>2</sup> E. S. Tomula, Z. anal. Chem. 83, 6 (1931).

<sup>3</sup> A. de Sweemer, Naturweentensch. Tijdschr. 14, 231, 237 (1932).

<sup>4</sup> M. Lehne, Bull. Soc. chim. France 1951, 76.

<sup>5</sup> A. K. Babko und D. F. Drako, Zh. obshch. khim. 19, 1809 (1949); Chem. Abstr. 44, 1355 h (1950).

<sup>6</sup> A. Turco, C. Pecile und M. Nicolini, J. Chem. Soc. [London] 1962, 3008.

<sup>7</sup> V. Gutmann und K. H. Wegleitner, Mh. Chem. 99, 368 (1968).

<sup>8</sup> W. Libus, Proc. 7th Internat. Conf. Coord. Chem. 1962, 349; Roczniki Chemii 36, 999 (1962).

jedoch nur vom  $\text{Co}(\text{NCS})_2$  ausgehend, wodurch kationische Komplexe nicht erfaßt werden konnten. Azidokomplexe sind ebenfalls in Wasser<sup>9, 10</sup>, Alkohol, Aceton<sup>11</sup>, Nitromethan<sup>7</sup> sowie in Acetonitril, Trimethylphosphat und Dimethylsulfoxid<sup>12</sup> untersucht worden. Tri-, Tetra- und Pentacyanokomplexe wurden in Wasser nachgewiesen<sup>13-15</sup>. Im *DMSO* wurde das schwer lösliche Kobalt(II)cyanid beobachtet<sup>16</sup>, welches durch überschüssige Cyanidionen wieder gelöst wird<sup>17</sup>. Nach *Pratt*<sup>18</sup> soll es sich um das verzerrt oktaedrisch koordinierte Pentacyanomonoaquokobaltat(II)<sup>19</sup> handeln. Das Rhodanidion koordiniert an Kobalt(II) über den Stickstoff<sup>20</sup>, das Cyanidion über den Kohlenstoff.

## 2. Experimenteller Teil

Zu wasserfreien Lösungen von  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  ( $c = 1,5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l) wurden anteilweise Lösungen von Tetraalkylammoniumsalzen hinzugefügt. Wasserfreie Lösungen von Kobalt(II)perchlorat werden durch Umsolvatisieren von  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ <sup>21</sup> erhalten. Tetraäthylammoniumazid<sup>12</sup>, -rhodanid und -cyanid<sup>22</sup> wurden nach Literaturangaben dargestellt. Die Durchführung der spektrophotometrischen, konduktometrischen und potentiometrischen Untersuchungen wurde schon früher beschrieben<sup>21</sup>.

## 3. Ergebnisse

Die Spektren des Rhodanosystems in *AN* (Abb. 1) stimmen mit den von *Libus*<sup>23</sup> erhaltenen überein. Bei  $x = 6,7$  wird das Endspektrum dieser blauen Lösung erreicht. Oberhalb des Molverhältnisses  $\text{NCS}^- : \text{Co}^{2+}$  ( $x$ ) = 1 steigt die Intensität der bei  $x = 3$  ausgebildete Bande an.

<sup>9</sup> *P. Job*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **198**, 827 (1934).

<sup>10</sup> *W. Strecker* und *H. Osenius*, Z. anorg. allgem. Chem. **218**, 151 (1934).

<sup>11</sup> *P. Senise*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4196 (1959).

<sup>12</sup> *V. Gutmann* und *O. Leitmann*, Mh. Chem. **97**, 926 (1966).

<sup>13</sup> *T. Mizuta* und *T. Kwan*, Nippon Kagaku Zasshi **87**, 825 (1966); Chem. Abstr. **66**, 43317 (1967).

<sup>14</sup> *T. Suzuki* und *T. Kwan*, Nippon Kagaku Zasshi **87**, 395 (1966); Chem. Abstr. **65**, 13 190 (1966).

<sup>15</sup> *T. Suzuki* und *T. Kwan*, Nippon Kagaku Zasshi **87**, 342 (1966); Chem. Abstr. **65**, 14 487 e (1966).

<sup>16</sup> *R. E. Dodd* und *R. P. H. Gasser*, Proc. Chem. Soc. **1964**, 415.

<sup>17</sup> *N. K. King* und *M. E. Winfield*, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 3366 (1961).

<sup>18</sup> *J. M. Pratt* und *R. J. P. Williams*, J. Chem. Soc. [London] A **1967**, 1291.

<sup>19</sup> *E. Rupp* und *F. Pfennig*, Chemiker-Ztg. **34**, 322 (1910).

<sup>20</sup> *D. Forster* und *D. M. L. Goodgame*, Inorg. Chem. **4**, 715 (1965).

<sup>21</sup> *V. Gutmann* und *K. Fenkart*, Mh. Chem. **98**, 1 (1967).

<sup>22</sup> *V. Gutmann* und *H. Bardy*, Z. anorg. allgem. Chem., im Druck.

<sup>23</sup> *W. Libus*, Roczniki Chemii **35**, 411 (1961).

Die potentiometrische Titrationskurve zeigt einen ausgeprägten Potentialsprung bei  $x = 4$ , die konduktometrische weist Knicke bei  $x = 1$  und  $x = 3,5$  auf.

In *PDC* (Abb. 2) ist das allmähliche Ansteigen einer Bande bei 625 nm zu beobachten, die bei  $x = 4$  ihre maximale Extinktion erreicht und sich bei höheren Molverhältnissen nicht mehr verändert. Die potentiometrische

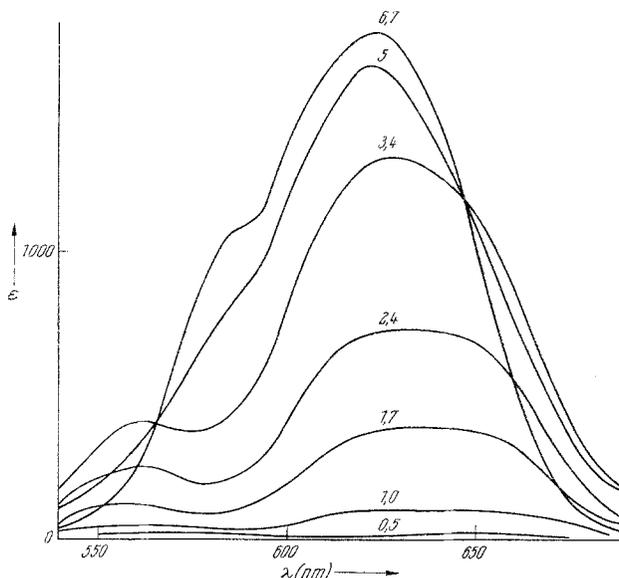


Abb. 1. Absorptionsspektren des Systems  $\text{Co}^{2+}/\text{NCS}^-$  in AN. Die Zahlen bei den Kurven geben das Verhältnis  $\text{NCS}^- : \text{Co}^{2+}$  an

Titration lieferte bei  $x = 3$  einen Potentialsprung, die konduktometrische bei  $x = 1$  einen unscharfen und bei  $x = 4$  einen scharfen Knick.

Die Spektren des Rhodanosystems in *TMP* (Abb. 3) sind denen in *PDC* sehr ähnlich, nur an den beiden Seiten der Bande wird die maximale Extinktion schon erreicht, wenn bei 625 nm der Extinktionszuwachs noch nicht abgeschlossen ist. Die potentiometrische Titration ergibt eine Potentialstufe etwas oberhalb  $x = 1$ , bei der konduktometrischen Titration tritt keine Änderung des Ganges der Leitfähigkeit auf.

Auch die Spektren in *DMA* (Abb. 4) sind denen in *PDC* sehr ähnlich, doch sind in diesem Lösungsmittel höhere Überschüsse zur Erreichung derselben Extinktion nötig. Erst bei  $x = 13$  wird das Endspektrum erreicht. Die konduktometrische Titration gibt einen scharfen Knick bei  $x = 1$ .

In *DMSO* (Abb. 5) ergibt sich dasselbe Endspektrum wie in allen bisher beschriebenen Systemen, dessen Ausbildung erst bei etwa  $x = 10$  beginnt

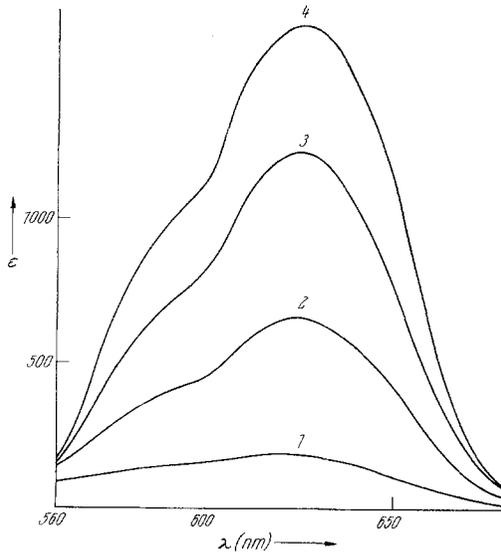


Abb. 2. Absorptionsspektren des Systems  $\text{Co}^{2+}/\text{NCS}^-$  in PDC. Die Zahlen bei den Kurven geben das Verhältnis  $\text{NCS}^- : \text{Co}^{2+}$  an

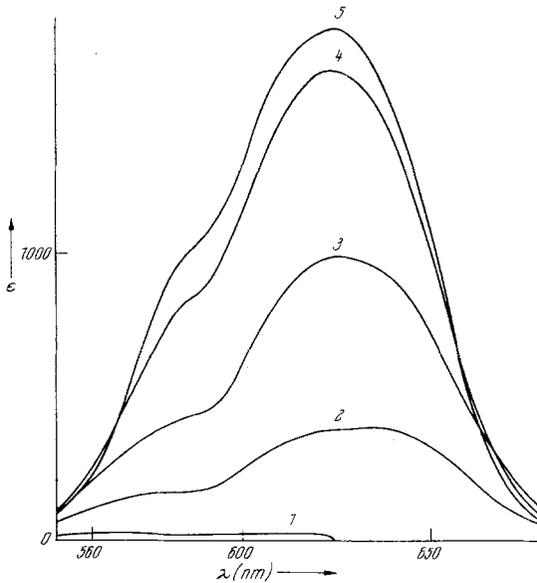


Abb. 3. Absorptionsspektren des Systems  $\text{Co}^{2+}/\text{NCS}^-$  in TMP. Die Zahlen bei den Kurven geben das Verhältnis  $\text{NCS}^- : \text{Co}^{2+}$  an

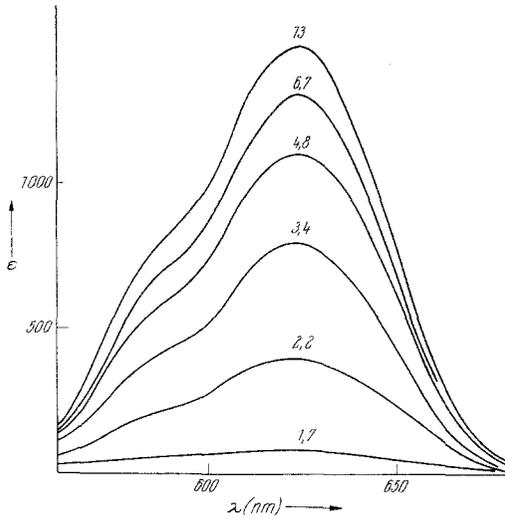


Abb. 4. Absorptionsspektren des Systems  $\text{Co}^{2+}/\text{NCS}^-$  in *DMA*. Die Zahlen bei den Kurven geben das Verhältnis  $\text{NCS}^- : \text{Co}^{2+}$  an

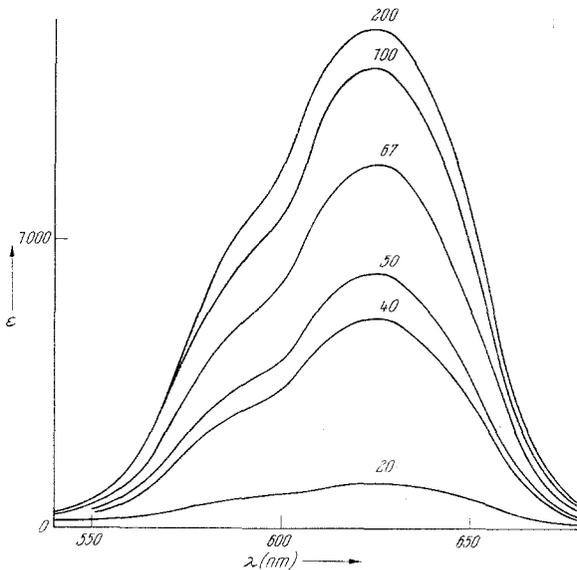


Abb. 5. Absorptionsspektren des Systems  $\text{Co}^{2+}/\text{NCS}^-$  in *DMSO*. Die Zahlen bei den Kurven geben das Verhältnis  $\text{NCS}^- : \text{Co}^{2+}$  an

und bei  $x = 200$  abgeschlossen ist. Weder die konduktometrische noch die potentiometrische Titration ergeben Knicke, bzw. Potentialsprünge.

Im Azidosystem in *PDC* (Abb. 6) tritt bis zum Molverhältnis  $x = 2$  im untersuchten Bereich keine Extinktion auf und die Lösung bleibt schwach rosa. Erst ab  $x = 2$  wird die Lösung blau, es bildet sich bis  $x = 4,5$  allmählich eine Bande mit einem Maximum bei 685 nm aus. Die Leitfähigkeitstiteration gibt scharfe Knickpunkte bei  $x = 2$  und  $x = 4$ , die potentiometrische Verfolgung der Komplexbildung Wendepunkte ebenfalls bei  $x = 2$  und  $x = 4$ .

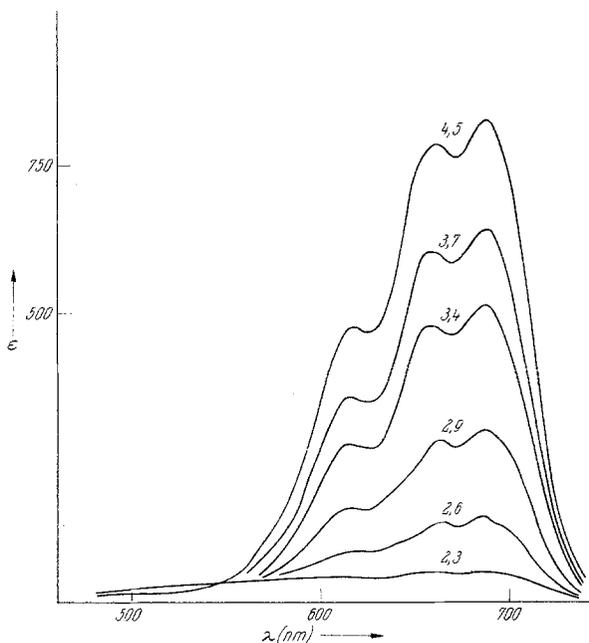


Abb. 6. Absorptionsspektren des Systems  $\text{Co}^{2+}/\text{N}_3^-$  in *PDC*. Die Zahlen bei den Kurven geben das Verhältnis  $\text{N}_3^- : \text{Co}_2^{+}$  an

metrische Verfolgung der Komplexbildung Wendepunkte ebenfalls bei  $x = 2$  und  $x = 4$ .

In *DMA* wurden die Lösungen für die spektrophotometrischen Messungen durch Zugabe von  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösungen zu einer Lösung mit  $x = 8$  hergestellt, da bei allmählicher Azidzugabe zur Kobalt(II)-perchloratlösung eine stark „gelbe“ Bande auftrat, die bei höheren Azidüberschüssen bestehen bleibt. Diese Bande ist auch bei der verwendeten Verdünnungstechnik bei  $x = 2$  zu bemerken. Bei geringer Azidkonzentration (Abb. 7) bildet sich eine Bande mit einem Maximum bei 670 nm. Sie geht bei höheren Überschüssen in eine Bande mit dem Maximum bei 690 nm, einem zweiten Maximum bei 660 nm und einer Schulter bei 620 nm über. Zwischen den Molverhältnissen  $x = 2,5$  und  $x = 4$  treten isosbestische Punkte bei 590 und 730 nm auf.

Das Cyanosystem in *PDC* erwies sich als sehr zersetzlich. Es wurde daher möglichst schnell gearbeitet, doch waren mindestens 3 Min. von der Bereitung der Lösung bis zum Einstellen der Küvette in das Photometer und weitere 5 Min. zur Messung des Spektrums erforderlich. Bei niedrigen Molverhältnissen traten Niederschläge auf. Abb. 8 zeigt, daß die Bande

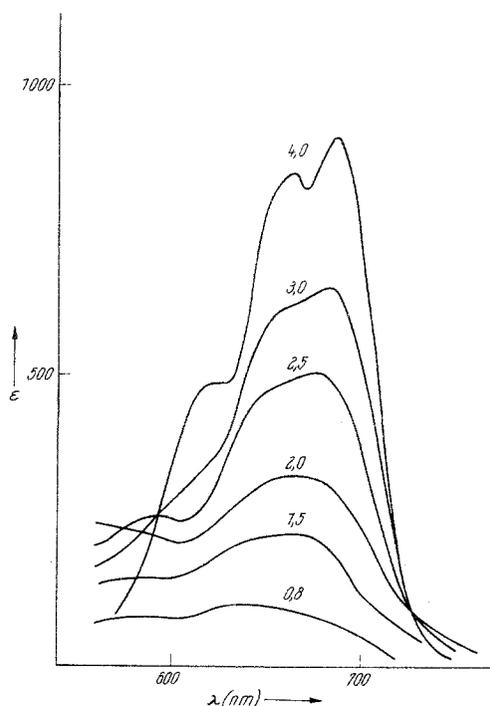


Abb. 7. Absorptionsspektren des Systems  $\text{Co}^{2+}/\text{N}_3^-$  in *DMA*. Die Zahlen bei den Kurven geben das Verhältnis  $\text{N}_3^- : \text{Co}^{2+}$  an

bei 600 nm ihre größte Extinktion bei  $x = 1,5$  erreicht und dann wieder verschwindet, während sich im nahen Infrarot bei 1100 nm eine Bande stetig ausbildet, die sich oberhalb  $x = 7,5$  nicht mehr verändert. Die entsprechende Lösung war gelb gefärbt.

#### 4. Diskussion

Die Endspektren in den Rhodanosystemen sind mit dem charakteristischen Maximum bei 625 nm in allen untersuchten Lösungsmitteln fast identisch und dem tetraedrischen Komplex  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  zuzuschreiben. Die Molverhältniskurven bei 625 nm (Abb. 9) steigen in allen Lösungsmitteln nicht vom Ursprung aus gleichmäßig an, sondern haben zunächst

eine geringere Neigung, was in *TMP* besonders deutlich zu Tage tritt. Ist in *TMP* die Konzentration an Rhodanid ebenso groß wie die an Ko-

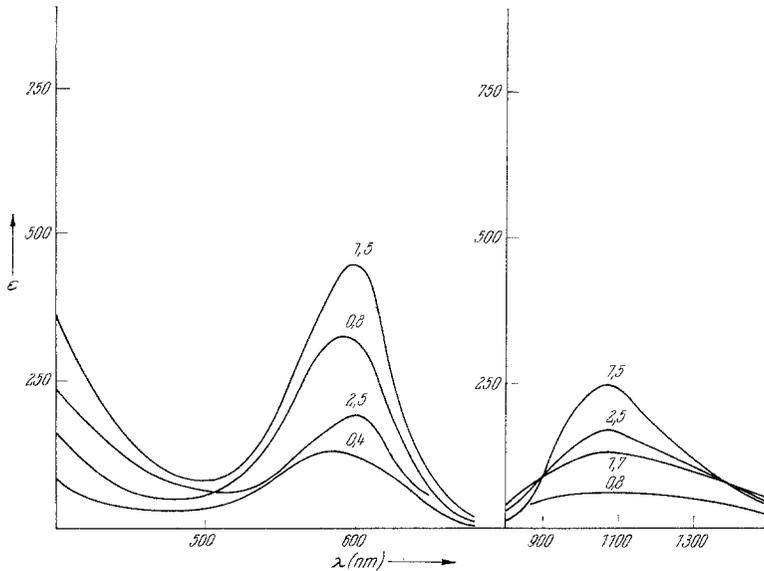


Abb. 8. Absorptionsspektren des Systems  $\text{Co}^{2+}/\text{CN}^-$  in *PDC*. Die Zahlen bei den Kurven geben das Verhältnis  $\text{CN}^- : \text{Co}^{2+}$  an

balt(II)ionen, so tritt an der für tetraedrische Komplexe charakteristischen Stelle noch keine Extinktion auf. Das zugesetzte Rhodanid muß also zur

Bildung eines nicht tetraedrischen Komplexes mit nur einem Mol Rhodanid pro Mol  $\text{Co}^{2+}$  verbraucht werden, wofür der verzerrt oktaedrische

Monorhodanopentaaquakomplex in Frage kommt, welcher vor kurzem beschrieben wurde<sup>24</sup>. Aus dem Knick in der Molverhältniskurve bei 625 nm in *AN*, *PDC* und *DMA* kann ebenfalls auf Komplexe  $[\text{Co}(\text{NCS})\text{L}_5]^+$  geschlossen werden. In *DMSO* ist der Schluß auf diesen Komplex nur aus Analogie

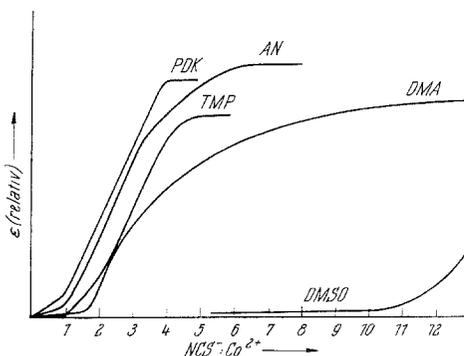
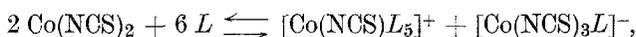


Abb. 9. Molverhältniskurven bei 625 nm. Für die Extinktionen gelten verschiedene Maßstäbe

<sup>24</sup> K. Mizutani und K. Stone, Z. anorg. allgem. Chem. **350**, 216 (1967).

zulässig, weil der entsprechende Knick entsprechend der hohen Donorzahl des Lösungsmittels erst bei  $x = 11$  auftritt. Ebenso lassen sich die Knickpunkte der konduktometrischen Titration bei  $x = 1$  für *AN*, *PDC* und *DMA* auf einen Monorhodanokomplex zurückführen.

In *PDC*, *DMA* und *DMSO* stimmt die Charakteristik des bei niedrigen Molverhältnissen auftretenden Spektrums mit der des Endspektrums überein, welche dem  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  zukommt. In *AN* und *TMP* ist die zunächst auftretende Bande jedoch etwas breiter als die des  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ . In *AN* ist dieser Unterschied sogar so deutlich, daß oberhalb  $x = 3,4$  isosbestische Punkte auftreten, welche auf die mit  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  in diesem Solvens im Gleichgewicht stehende Stufe  $[\text{Co}(\text{NCS})_3\text{AN}]^-$  schließen läßt, besonders unter Berücksichtigung der Molverhältniskurve (Abb. 9), die einen Knick bei etwas oberhalb  $x = 3$  aufweist. Darüber hinaus zeigt sich auch bei der potentiometrischen Titration bei  $x = 3$  ein Wendepunkt; ein solcher ist auch in *PDC* und *DMA* zu beobachten, doch sind in diesen beiden Lösungsmitteln die Spektren eines allenfalls vorhandenen Trirhodanokomplexes denen der Tetrarhodanokomplexe sehr ähnlich. In *DMSO* gibt es keinen Hinweis auf einen Trirhodanokomplex. Es ist daher in allen fünf untersuchten Lösungsmitteln die Existenz der verzerrt oktaedrischen Monorhodano- und der tetraedrischen Tetrarhodanoform nachgewiesen und, mit Ausnahme von *DMSO*, auch die Existenz der annähernd tetraedrischen Trirhodanoform wahrscheinlich. Da ein Hinweis auf die Existenz des neutralen Komplexes fehlt, ist in allen Lösungsmitteln Autokomplexbildung für das Dirhodanid anzunehmen:



wie dies in *AN* schon von *Libus*<sup>23</sup> und *Marcinkowski*<sup>25</sup> festgestellt wurde. Hingegen tritt in Nitromethan schwer lösliches  $\text{Co}(\text{NCS})_2$  auf<sup>7</sup>. Die niedrige Donorzahl des Nitromethans ist für die geringe Löslichkeit des Dirhodanids und für das Ausbleiben der Autokomplexbildung verantwortlich, während die hohe Donorzahl des *DMSO* die Bildung des Monorhodanokomplexes erst bei  $x \sim 11$  und die des Tetrarhodanokomplexes erst bei  $x \sim 200$  ermöglicht.

Die Azidosysteme in *PDC* und *DMSO* zeigen Endspektren mit Maxima bei 690 nm, die dem tetraedrischen Tetraazidokobaltat(II) zuzuschreiben sind. In *PDC* wird das zugegebene Azid bis  $x = 2$  verbraucht, ohne daß sich ein tetraedrischer Komplex bildet. Da der Tetrarhodanokomplex annähernd quantitativ gebildet wird, kann geschlossen werden, daß ein oktaedrischer Diazidokomplex  $[\text{Co}(\text{N}_3)_2L_4]$  entsteht. Dieser Komplex, der nur in *PDC* auftritt, bedarf einer Sicherstellung und Erklärung.

<sup>25</sup> *E. Marcinkowski*, zitiert in *R. S. Drago*: „Non-Aqueous Solvent Systems“, herausgegeben von *T. C. Waddington*, Acad. Press, London 1965.

Die Ergebnisse der konduktometrischen und potentiometrischen Titration deuten ebenfalls nur auf die Stufen des Diazids und des Tetraazidokobaltates. In *DMA* wird der Tetraazidokomplex trotz der hohen

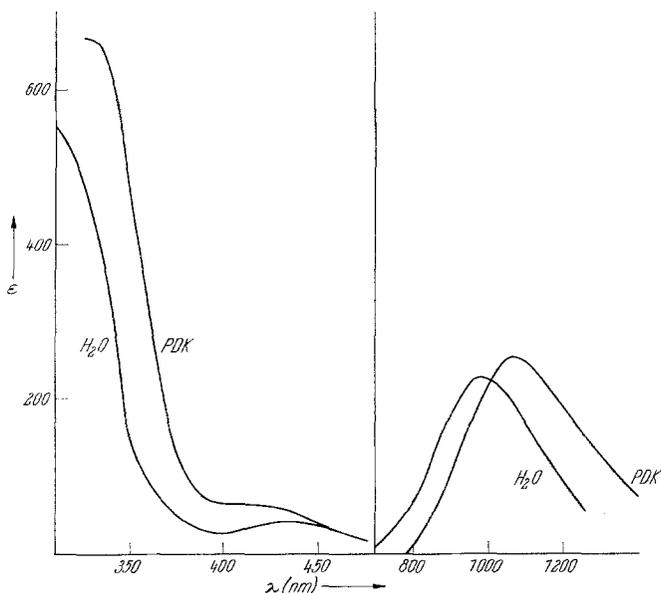


Abb. 10. Vergleich der Spektren des Komplexes  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$  in Wasser und *PDC*

$\text{DZ}_{\text{SbCl}_5}$  des Lösungsmittels quantitativ gebildet, und das weniger strukturierte Spektrum bei niedrigen Molverhältnissen kann der tetraedrischen

Tabelle 1. Übersicht über die aufgefundenen Komplexstufen von  $\text{Co}(\text{II})$

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

Solvens	$\text{NCS}^-$		$\text{N}_3^-$		$\text{CN}^-$				
<i>NM</i>	—	2	—	4	2	4	2	4	5
<i>PDC</i>	1	—	3	4	2(o)	4	2	—	5
<i>AN</i>	1	—	3	4	2	4			
<i>TMP</i>	1	—	3	4	2	4			
<i>DMA</i>	1	—	3	4	2	4			
<i>DMSO</i>	1	—	—	4	2	4	2	—	5

Diazidform  $[\text{Co}(\text{N}_3)_2\text{L}_2]$  zugeschrieben werden. Tetraedrisches Diazid und  $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$  werden auch in Nitromethan (*NM*)<sup>7</sup>, *AN*, *TMP* und *DMSO*<sup>12</sup> angetroffen; nur in *DMSO* ist ein größerer Überschuss an Azid-

ionen zur Ausbildung der Endform erforderlich. Das koordinationschemische Verhalten der Azidoverbindungen des Kobalt(II) ist demnach in weitaus geringerem Maße von der Donorzahl des Lösungsmittels abhängig als das der Halogenverbindungen.

Tabelle 2. Molverhältnisse  $X^-$ :  $Co^{++}$  zur quantitativen Ausbildung von Tetrapseudohalogenokobaltaten(II)

Solvens	$DZ_{SbCl_5}$	$X^- = NCS^-$	$X^- = N_3^-$
<i>NM</i>	2,7	4,0	4,0
<i>PDC</i>	15,1	4,0	4,5
<i>AN</i>	14,1	7	8
<i>TMP</i>	23,0	5	8
<i>DMA</i>	27,8	13	4
<i>DMSO</i>	29,8	200	20

Im Cyanosystem kann der in *NM*<sup>7</sup> und nun in Propandiolcarbonat beobachtete Niederschlag der elektroneutralen Form  $Co(CN)_2$  zugeschrieben werden, die bei 600 nm auftretenden Bande dem tetraedrischem Cyanokomplex. Es ist wahrscheinlich, daß ein löslicher Anteil von  $Co(CN)_2$  tetraedrisch koordiniert vorliegt. Das Endspektrum ist nicht auf eine tetraedrische Form zurückzuführen; es ist gegenüber dem von *Pratt* und *Williams*<sup>19</sup> in Wasser angegebenen bei gleicher Form etwas gegen längere Wellenlängen verschoben (Abb. 10) und dürfte daher auf Pentacyanokobaltat(II) zurückzuführen sein: aus der Verschiebung des Spektrums in *PDC* gegenüber dem in Wasser folgt, daß neben den fünf Cyanoliganden noch ein Solvensmolekül am Zentralkation koordiniert ist. Bei einem trigonal bipyramidal fünffach koordinierten Pentacyanokomplex würde das Lösungsmittel keinen Einfluß auf die Lage des Spektrums haben, wie auch die Tetrapseudohalogenokomplexe vom Lösungsmittel unabhängige Spektren zeigen.

Es wird daher das Spektrum der gelben Endlösung dem Komplex  $[Co(CN)_5(PDC)]^{3-}$  zugeschrieben. In *AN*, *TMP* und *DMA* verhinderte die Zersetzlichkeit von Cyanidlösungen die analogen komplexchemischen Untersuchungen.

Da die Pseudohalogenide wesentlich stärkere Donoren sind als Chlorid-, Bromid- oder Jodidionen, ist eine entsprechend größere Nivellierung der Stabilitäten der Komplexe in Lösungsmitteln unterschiedlicher Donorzahlen festzustellen<sup>26-28</sup>. Unter Berücksichtigung der zur Erzielung der Endformen erforderlichen Molverhältnisse (Tab. 2) ergibt sich eine

<sup>26</sup> V. Gutmann und E. Wychera, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 257 (1966).

<sup>27</sup> V. Gutmann und E. Wychera, Rev. chim. min. **3**, 941 (1967).

<sup>28</sup> V. Gutmann, Coord. Chem. Revs. **2**, 239 (1967).

analoge Reihung der Lösungsmittel, wie sie auch gegenüber Halogenidionen gefunden wurde<sup>29</sup>. Mit Ausnahme des *TMP* entspricht die abnehmende Stabilität der Tetrakomplexe in  $NM > PDC \sim AN > DMA > DMSO$  der umgekehrten Reihung der Donorstärken der Lösungsmittel<sup>28</sup>. Nur das Azidosystem in *DMA* macht eine Ausnahme; trotz der hohen  $DZ_{SbCl_5}$  bildet sich der Tetraazidokomplex schon bei stöchiometrischem Azidionenangebot quantitativ.

---

<sup>29</sup> V. Gutmann und O. Bohunovsky, Mh. Chem. **99**, 740 (1968).