

Chloro-, Bromo- und Jodokomplexe von Nickel(II) in einigen nichtwäßrigen Lösungsmitteln

Von

V. Gutmann und H. Bardy

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 11. November 1967)

Es wird die Bildung von Chloro-, Bromo- und Jodokomplexen von Nickel(II) in Acetonitril (*AN*), 1,2-Propandiol-carbonat (*PDC*), Trimethylphosphat (*TMP*), *N,N*-Dimethylacetamid (*DMA*) und Dimethylsulfoxid *DMSO* — soweit noch nicht bekannt — auf spektrophotometrischem, potentiometrischem und konduktometrischem Wege untersucht. Die Ergebnisse werden vor allem im Hinblick auf die Donoreigenschaften der Lösungsmittelmoleküle und der Halogenidionen diskutiert.

The formation of chloro-, bromo- and iodocomplexes of nickel(II) is investigated by spectrophotometric, potentiometric and conductometric methods in acetonitrile (*AN*), propanediol-1,2-carbonate (*PDC*), trimethylphosphate (*TMP*), *N,N*-dimethylacetamide (*DMA*) and dimethylsulfoxide (*DMSO*) as far as data were not available. The results are discussed mainly with respect to the donor properties of solvent molecules and halide ions.

1. Einleitung

In Wasser wurde $[\text{NiCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ nachgewiesen¹⁻⁴, in konzentrierten wäßrigen Magnesiumchlorid-⁵ und Chlorwasserstofflösungen⁶ auch

¹ R. H. Herber und J. W. Irving, Jr., J. Amer. Chem. Soc. **78**, 905 (1956).

² L. Katzin, J. chem. Physics **35**, 467 (1961).

³ D. F. C. Morris, C. Reed, E. L. Short, D. W. Slater und D. N. Waters, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 377 (1965).

⁴ D. A. Netzel und H. A. Droll, Inorg. Chem. **2**, 412 (1963).

⁵ C. A. Angell und D. M. Gruen, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 5192 (1966).

⁶ S. A. Shchukarev, S. N. Andreev und K. A. Burkov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **144**, 371 (1962); Chem. Abstr. **57**, 6864 g (1962).

$[\text{NiCl}_4]^{2-}$ und $[\text{NiCl}_6]^{4-}$. Stufengleichgewichte sind in Acetonitril (*AN*)⁷, Trimethylphosphat (*TMP*)⁷, Dimethylformamid (*DMF*)⁸, Dimethylsulfoxid (*DMSO*)⁹, Aceton¹⁰ und Tributylphosphat (*TBP*)¹⁰ untersucht worden. In Nitromethan ist nur die Existenz des $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ festgestellt worden¹¹. Im Bromsystem ist in Wasser nur der Monobromokomplex bekannt^{1, 2, 4}. Stufengleichgewichte sind in Alkoholen¹², Aceton¹³, *AN*¹⁴, *PDC*¹⁴ und *TMP*¹⁴ untersucht worden. In Tetrahydrofuran¹⁵, Methyläthylketon¹⁵ und Nitromethan^{11, 15} wurden sowohl $[\text{NiBr}_3\text{L}]^-$ als auch $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ nachgewiesen. Über die Bildung von Jodokomplexen von Ni(II) ist wenig bekannt. In HJ-reicher wäßriger Lösung wurde die Bildung von $[\text{NiJ}_4]^{2-}$ beobachtet¹⁶, welches auch in Nitromethan entsteht¹¹ und in Acetonitril autokomplex als $[\text{Ni}(\text{AN})_6] [\text{NiJ}_4]$ vorliegt¹⁷.

Um den Einfluß der Donorzahl des verwendeten Lösungsmittels auf das Koordinationsverhalten von Nickel(II) gegenüber Chlorid, Bromid und Jodid kennenzulernen, wurden von den angeführten Systemen die in *AN*, *PDC*, *TMP*, *DMA* und *DMSO* noch nicht bekannten untersucht, nämlich die Chlorosysteme in *PDC* und *DMA*, das Bromsystem in *DMA* und die Jodosysteme in *AN*, *PDC*, *TMP*, *DMA* und *DMSO*.

2. Experimenteller Teil

Die wasserfreien Nickelperchlorat-Stammlösungen wurden durch Umsolvatisieren von $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, die Tetraalkylammoniumsalze wie früher beschrieben, gewonnen^{14, 18}. Die Herstellung der Lösungsmittel und die Überprüfung ihrer Reinheit erfolgte, wie beschrieben^{14, 19, 20}. Die Durchführung der spektrophotometrischen, konduktometrischen und potentiometrischen

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

⁸ H. Hubacek, B. Stancic und V. Gutmann, Mh. Chem. **94**, 1118 (1963).

⁹ G. Hampel, Dissert. Techn. Hochsch. Wien 1963.

¹⁰ L. I. Katzin, Nature [London] **182**, 1013 (1958).

¹¹ D. M. C. Goodgame, M. Goodgame und F. A. Cotton, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4161 (1961).

¹² D. E. Scatfe und K. P. Wood, Inorg. Chem. **6**, 358 (1967).

¹³ T. Sramko, Chem. Zvesti **17**, 725 (1963); Chem. Abstr. **60**, 8697b (1964).

¹⁴ V. Gutmann und K. Fenkart, Mh. Chem. **98**, 1 (1967).

¹⁵ D. A. Fine, Inorg. Chem. **5**, 345 (1965).

¹⁶ S. N. Andreev, V. G. Knaldin und M. V. Andreeva, Dokl. Akad. Nauk SSSR **169**, 95 (1966); Chem. Abstr. **65**, 17776n (1966).

¹⁷ B. J. Hathaway und D. G. Holah, J. Chem. Soc. [London] **1964**, 2400.

¹⁸ V. Gutmann und K. H. Wegleitner, Mh. Chem. **99**, 368 (1968).

¹⁹ V. Gutmann und O. Leitmann, Mh. Chem. **97**, 926 (1966).

²⁰ V. Gutmann, G. Peychal-Heiling und M. Michlmayr, Anal. Chem., im Druck.

²¹ C. K. Jørgensen, Adv. Chem. Physics **5**, 85 (1963).

²² V. Imhof und R. S. Drago, Inorg. Chem. **4**, 427 (1965).

Untersuchungen erfolgte nach bekannten Methoden^{14, 18, 19}, wobei folgende Meßgeräte verwendet wurden: für die Spektrophotometrie Zeiss PMQ II, für

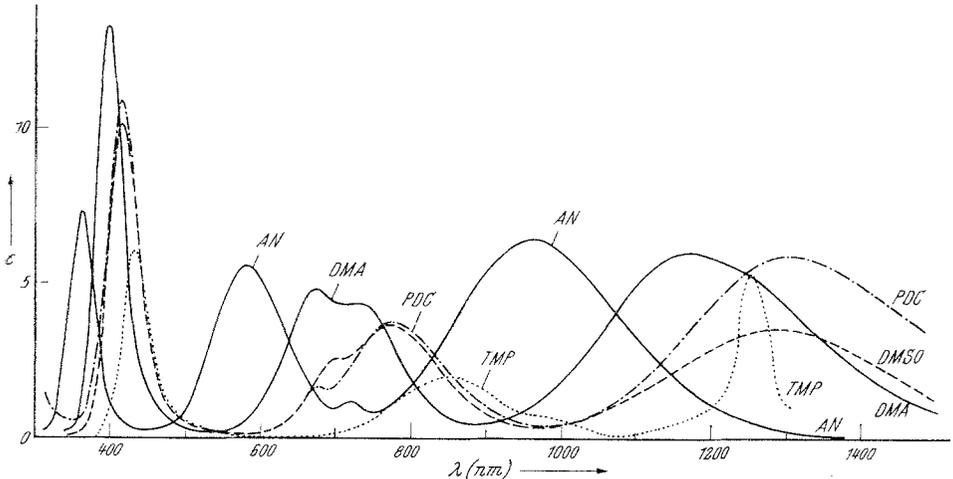


Abb. 1. Absorptionsspektrum des Nickel(II)perchlorates in DMSO, DMA, TMP, PDC und AN

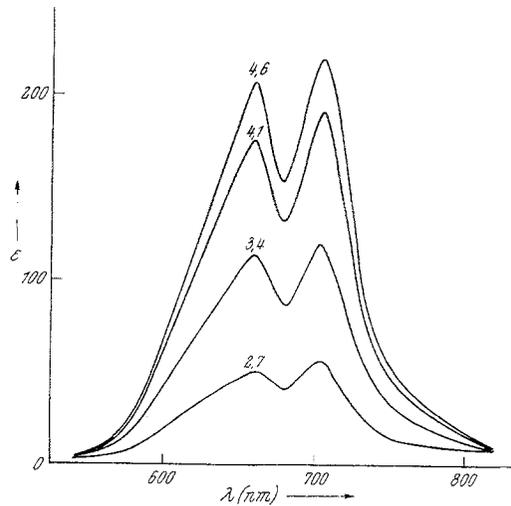


Abb. 2. Absorptionsspektren des Nickel(II)chlorosystems in PDC. Die Zahlen geben das Molverhältnis $\text{Cl}^-:\text{Ni}^{2+}$ an

die Konduktometrie Philips PR 9501 und für die Potentiometrie Heathkit VTVM-IM 13. Die Konzentration der für die Untersuchungen verwendeten Nickellösungen betrug $3,2 \cdot 10^{-3}$ Mol Ni^{2+}/l .

3. Ergebnisse

Die Spektren der Nickelsolvatokomplexe (Abb. 1) zeigen im sichtbaren Bereich drei Absorptionsbanden, nämlich bei 900 nm bis 1400 nm (V_1), 500 nm bis 900 nm (V_2) und 350 nm bis 450 nm (V_3).

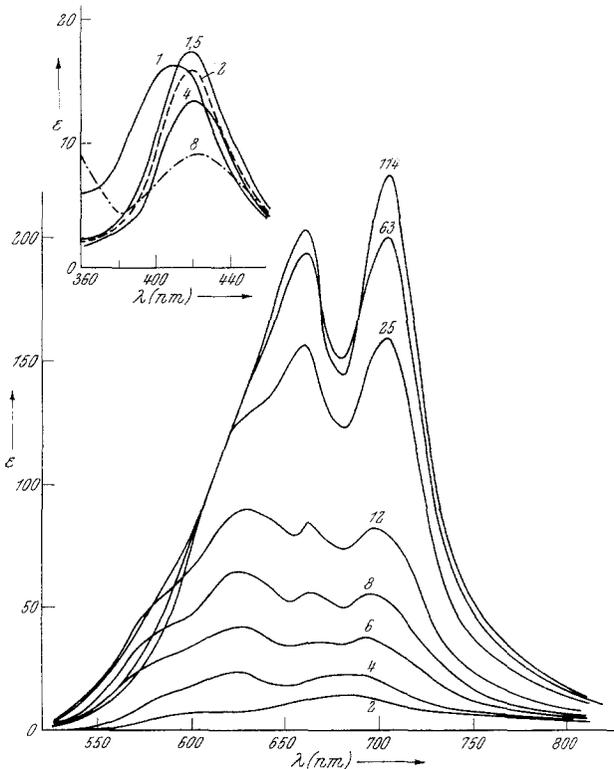


Abb. 3. Absorptionsspektren des Nickel(II)chlorosystems in *DMA*. Die Zahlen geben das Molverhältnis $\text{Cl}^-:\text{Ni}^{2+}$ an

Bei Zugabe von Et_4NCl zu $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ in *PDC* entsteht zunächst ein Niederschlag von Nickel(II)chlorid, welcher bei $x = 2,7$ ($x = \text{Molverhältnis Halogenid}:\text{Ni}^{2+}$) in Lösung geht. Bei $x = 2,7$ treten zwei Maxima bei 660 und 705 nm auf. Weitere Chloridionenzugabe bewirkt eine Extinktionssteigerung und das Endspektrum ist bei $x = 4,6$ erreicht (Abb. 2). Die Leitfähigkeitstiteration zeigt eine scharfe Fällungszacke bei $x = 2$ und einen weiteren Knickpunkt bei $x = 4,6$; die potentiometrische Titeration Wendepunkte bei $x = 2,3$ und $4,7$.

Das Maximum des Spektrums der Lösung von Nickel(II)perchlorat in *DMA* bei 400 nm verschiebt sich bei Chloridionenzugabe zunächst nach 420 nm, und die Extinktion erreicht bei $x = 1,5$ ihren höchsten Wert

(Abb. 3). Sodann sinkt sie unter gleichzeitiger Ausbildung von Maxima bei 425 und 695 nm. Ab $x = 6$ entsteht ein neues Maximum bei 660 nm, während das Maximum bei 425 nm verschwindet und das bei 695 nm sich zu etwas größeren Wellenlängen verschiebt. Schließlich zeigt das Spektrum bei $x = 63$ zwei Maxima bei 660 und 705 nm, deren Extinktionen bei höherem Chloridionenangebot nur mehr schwach ansteigen. Die Leitfähigkeit zeigt bei $x = 1,5$ eine Änderung des Kurvenverlaufes, während

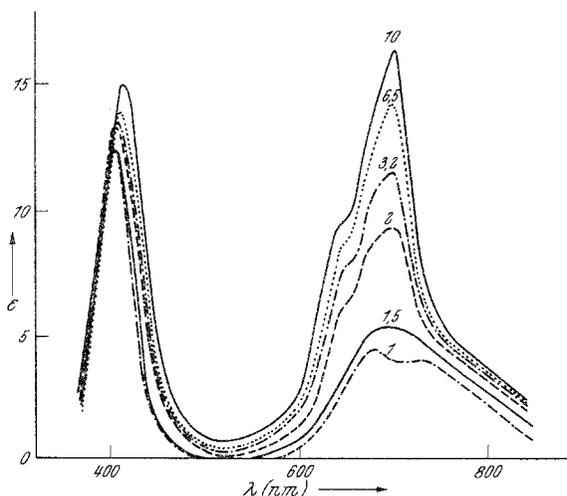


Abb. 4. Absorptionsspektren des Nickel(II)bromosystems in *DMA*. Die Zahlen geben das Molverhältnis $\text{Br}^-:\text{Ni}^{2+}$ an

bei der potentiometrischen Titration bei $x = 3,8$ ein Wendepunkt auftritt. Die Zugabe von Et_4NBr zur Lösung von Nickel(II)perchlorat in *DMA* bewirkt zunächst nur eine Verschiebung des Maximums bei 400 nm nach 415 nm, wobei die Extinktion etwas ansteigt. Ab $x = 1,5$ entsteht bei 700 nm ein neues Maximum, dessen Extinktion oberhalb $x = 10$ unverändert bleibt (Abb. 4). Im Leitfähigkeitsdiagramm tritt ein Knickpunkt bei etwa $x = 1,2$ auf; die potentiometrische Kurve verläuft ohne Wendepunkte.

Das Spektrum im Nickel(II)jodosystem in *AN* zeigt bei $x = 5,5$ zwei flache Maxima bei 680 und 730 nm. Bis $x = 34,4$ bleibt die Gestalt des Spektrums erhalten, nur die Extinktionen steigen an; dann entstehen neue Maxima und Schultern. Bei $x = 130$ werden eine Schulter bei 670 nm, zwei Maxima bei 730 und 765 nm und zwei Schultern bei 840 und 875 nm gefunden (Abb. 5). Bei höherem Jodidionenangebot erhält das Spektrum eine neue Gestalt: bei $x = 220$ und $x = 280$ werden ein Maximum mit geringer Extinktion bei 670 nm, eine Schulter bei 730 nm und zwei Maxima

bei 830 und 875 nm aufgefunden. Die Leitfähigkeitstiteration zeigt zwei Knickpunkte bei $x = 1,2$ und $x = 6,5$, die potentiometrische Titrationskurve enthält keine Wendepunkte.

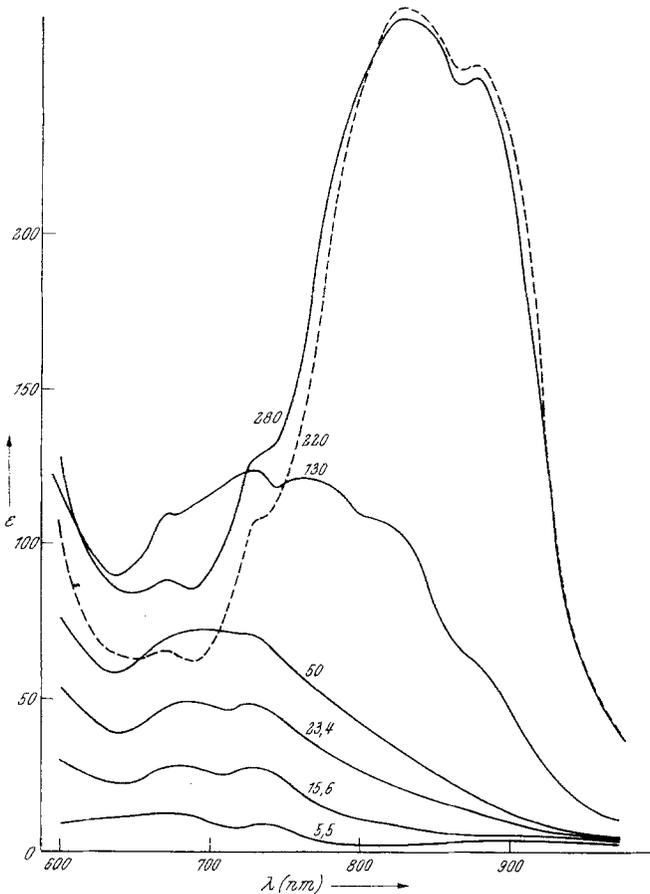


Abb. 5. Absorptionsspektren des Nickel(II)jodosystems in AN. Die Zahlen geben das Molverhältnis $J^-:Ni^{2+}$ an

Die Spektren im Nickel(II)jodosystem in PDC (Abb. 6) zeigen bei niedrigen Molverhältnissen eine Schulter bei 730 nm und zwei Maxima bei 830 und 880 nm. Ab $x = 3$ sinkt die Extinktion der Schulter, während die der Maxima bis $x = 5$ rasch und danach langsamer ansteigt. Das Endspektrum ist bei $x = 14$ ausgebildet. Im Leitfähigkeitsdiagramm zeigt sich ein Knickpunkt bei $x = 4,2$, während bei der potentiometrischen Titration ein Wendepunkt bei $x = 4,8$ zu erkennen ist.

4. Diskussion

Die Spektren der in den einzelnen Lösungsmitteln solvatisierten Ni^{2+} -Ionen zeigen oktaedrische Konfiguration der ersten Solvatationshülle $[\text{NiL}_6]^{2+}$, wobei die Banden folgenden Übergängen entsprechen: $V_1: {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$; $V_2: {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{F})$; $V_3: {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{P})$. Die für *DMSO* gefundenen Werte stimmen mit Literaturangaben²³ überein,

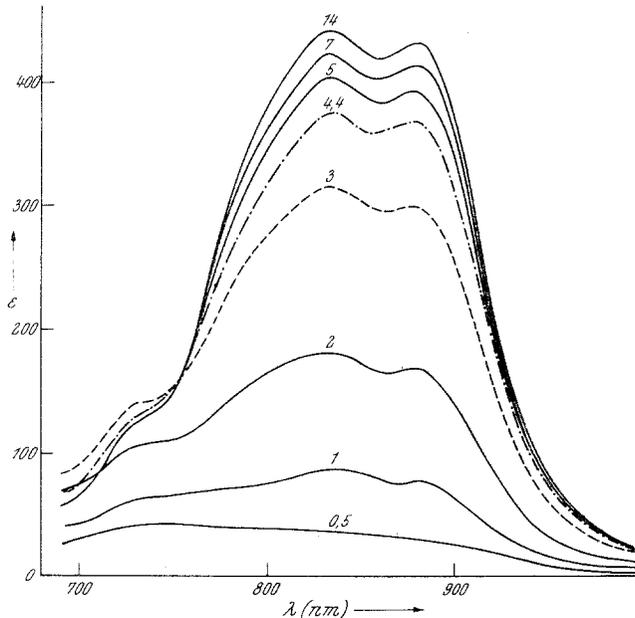


Abb. 6. Absorptionsspektren des Nickel(II)jodosystems in *PDC*. Die Zahlen geben das Molverhältnis $\text{J}^-:\text{Ni}^{2+}$ an

die für *DMA*²⁵ weichen hingegen ab. $\Delta = 10 D_q$ wurde direkt aus den Spektren entnommen²⁶, die *B*-Werte sind nach einer Näherungsgleichung²⁷ berechnet worden. Für die Berechnung von β wurde ein *B*-Wert des freien Ni^{2+} -Ions²⁶ von 1041 cm^{-1} verwendet.

Die sich aus den D_q -Werten ergebende spektrochemische Reihung der Lösungsmittel $\text{AN} > \text{DMA} > \text{DMSO} \sim \text{PDC}$ stimmt im wesentlichen

²³ H. L. Schläfer und H. P. Opitz, *Z. Elektrochem.* **65**, 372 (1961).

²⁴ W. Schneider, *Helv. Chim. Acta* **46**, 1842 (1963).

²⁵ R. S. Drago, D. V. Meek, M. D. Joerten und C. La Roche, *Inorg. Chem.* **2**, 124 (1963).

²⁶ C. K. Jørgensen, „Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes“, Pergamon Press 1962.

²⁷ A. E. Underhill und D. E. Billing, *Nature* **210**, 834 (1966).

Tabelle 1. Spektren und Ligandenfeldparameter einiger Nickel-solvatkomplexe

	<i>DMSO</i>	<i>DMA</i>	<i>DMF</i>	<i>TMP</i>	<i>H₂O</i>	<i>PDC</i>	<i>AN</i>	
DZ_{SbCl_5}	29,8	27,8	26,6	23,0	17,8	15,1	14,1	
V_1, cm^{-1}	7 800	7 690	8 550	8 550	7 960	8 500	7 660	10 410
V_2, cm^{-1}	13 000 (14 000)	12 900 (14 700)	(13 700) 14 800	13 600 14 800	11 820	13 800 15 200	12 900 14 800	17 200
V_3, cm^{-1}	24 100	23 920	25 000	25 000	23 200	25 300	24 000	27 500
D_q, cm^{-1}	780	769	855	855	796	850	766	1 041
B, cm^{-1}	886		924		741		921	897
β	0,85	0,868	0,885	0,85	0,712	0,89	0,884	0,867
Literatur	²³ u. diese Arbeit	²⁵	diese Arbeit	^{24, 25}	diese Arbeit	²¹	diese Arbeit	diese Arbeit

(Ausnahme *TMP*] mit derjenigen überein, die aus Kobalt(II)solvat-perchloratspektren gewonnen wurde²⁸.

Die Löslichkeit von NiCl_2 in *PDC* liegt unterhalb 10^{-3} Mol/l. Es fällt daher bei $x = 2$ ein Niederschlag von NiCl_2 aus, der bei höherem Chloridionenangebot als $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ in Lösung geht, wobei entsprechend der niedrigen Donorzahl von *PDC* ($DZ_{SbCl_5} = 15,1$)²⁹ kaum ein Überschuß an Chloridionen ($x = 4,6$) notwendig ist. Hingegen ist in *DMA* ($DZ_{SbCl_5} = 27,8$) zur Ausbildung des tetraedrischen $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ein hoher Überschuß an Chloridionen notwendig. Auch $[\text{NiCl}(\text{DMA})_5]^+$ ist in *DMA* (bei niedrigerem Chloridionenangebot) stabil.

Tabelle 2. Nickelchlorokomplexe in *DMSO*, *DMA*, *TMP*, *PDC* und *AN*

Solvens	DZ_{SbCl_5}	$[\text{NiCl}]^+$	NiCl_2	$[\text{NiCl}_3]^-$	$[\text{NiCl}_4]^{2-}$	x für Endform	Lit.
<i>DMSO</i>	29,8	—	—	—	—		⁹
<i>DMA</i>	27,8	+	(+)	(+)	+	110	diese Arbeit
<i>TMP</i>	23,0	+	+	+	+	8	⁷
<i>PDC</i>	15,1	—	+↓	—	+	4,6	diese Arbeit
<i>AN</i>	14,1	—	+↓	+	+	10	⁷

Aus Tab. 2 ist der Einfluß der *DZ* des Lösungsmittels auf die Bildung der Chlorokomplexe zu ersehen. In *DMSO*, das unter den hier untersuchten Lösungsmitteln die höchste DZ_{SbCl_5} besitzt, werden keine Nickel-

²⁸ V. Gutmann und O. Bohunovsky, Mh. Chem. **99**, 740 (1968).

chlorokomplexe gebildet, der $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ -Komplex bleibt auch bei Zugabe von Chloridionen erhalten und NiCl_2 ist vollständig ionisiert. Bei den übrigen Lösungsmitteln sind je nach ihrer *DZ* mehr oder weniger große Überschüsse an Chloridionen zur Ausbildung des tetraedrischen Tetrachlorokomplexes notwendig. *AN* bildet ähnlich wie in den entsprechenden Kobaltsystemen²⁹ eine Ausnahme. In *PDC* und *AN* (ähnliche $\text{DZ}_{\text{SbCl}_5}$) liegt die Löslichkeit des NiCl_2 unterhalb 10^{-3} Mol/l, die Bildung des Chlorokomplexes erfolgt jedoch leicht bei Zugabe von Chloridionen.

Im Bromosystem zeigt sich der Einfluß der $\text{DZ}_{\text{SbCl}_5}$ eines Lösungsmittels noch deutlicher. In *DMSO* treten keine bromidkoordinierten Spezies auf, und in *DMA* werden nur $[\text{NiBr}(\text{DMA})_5]^+$ und $[\text{NiBr}_2(\text{DMA})_2]$ — und diese nicht quantitativ — gebildet. NiBr_2 ist demnach in *DMSO* vollständig, in *DMA* erheblich ionisiert. Bromonickelate werden in diesen Lösungsmitteln überhaupt nicht gebildet.

Tabelle 3. Nickelbromokomplexe in *DMSO*, *DMA*, *TMP*, *PDC* und *AN*

Solvens	$\text{DZ}_{\text{SbCl}_5}$	$[\text{NiBr}]^+$	NiBr_2	$[\text{NiBr}_3]^-$	$[\text{NiBr}_4]^{2-}$	α für Endform	Lit.
<i>DMSO</i>	29,8	—	—	—	—		¹⁴
<i>DMA</i>	27,8	+	+	—	—	10	diese Arbeit
<i>TMP</i>	23,0	—	+	—	+	6	¹⁴
<i>PDC</i>	15,1	—	—	—	+	4,5	¹⁴
<i>AN</i>	14,1	+	+	+	+	130	¹⁴

In *PDC* tritt vollständige, in *AN* und *TMP* teilweise Autokomplexbildung auf¹⁴.

Tabelle 4. Nickeljodokomplexe in *DMSO*, *DMA*, *TMP*, *PDC* und *AN*

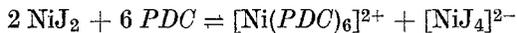
Solvens	$\text{DZ}_{\text{SbCl}_5}$	$[\text{NiJ}]^+$	NiJ_2	$[\text{NiJ}_3]^-$	$[\text{NiJ}_4]^{2-}$	α für Endform
<i>DMSO</i>	29,8	—	—	—	—	
<i>DMA</i>	27,8	—	—	—	—	
<i>TMP</i>	23,0	—	—	—	—	
<i>PDC</i>	15,1	—	—	—	+	¹⁴
<i>AN</i>	14,1	+	+	+	+	250

Da das Jodidion ein schwächerer Ligand ist als das Bromidion, wird schon in einem Lösungsmittel mittlerer Donorzahl Ionisation des Nickel(II)-

²⁹ V. Gutmann und E. Wyckera, Rev. chim. Min. 3, 941 (1967).

jodids eintreten; es ist in *DMSO*, *DMA* und *TMP* vollständig ionisiert. In *PDC* wird der Tetrajodokomplex erst bei dreieinhalblichem Überschuß an Jodidionen vollkommen gebildet und in *AN* ist ein noch viel höherer Überschuß erforderlich.

Bei niedrigen Molverhältnissen entsteht in *AN* zunächst der Monokomplex, dann sowohl der Neutralkomplex als auch der Trijodokomplex. In *PDC* ist nur Tetrajodonickelat nachweisbar. Ähnlich wie im Bromosystem in *PDC* wird Autokomplexbildung angenommen.



Die Ergebnisse bestätigen erneut die Reihung der Lösungsmittel mit Ausnahme des *TMP*, das unter den Lösungsmitteln eine Sonderstellung einnimmt^{14, 28}: *DMSO* > *DMA* > *PDC* > *AN*.

Für die Donorstärke der Anionen ergibt sich die bekannte Reihung: *Cl* > *Br* > *J*. Ein Vergleich mit analogen Untersuchungen über Kobalt(II)-halogenokomplexe²⁸ zeigt, daß zur Bildung entsprechender Komplexe beim Nickel stets höhere Überschüsse nötig sind als beim Kobalt. Die elektroneutralen Formen sind ebenso wie in wäßriger Lösung bei Ni^{2+} schwerer löslich als bei Co^{2+} . Für die Donorstärken der Lösungsmittel und der Halogenide wird die bekannte Reihung erhalten²⁸.