

**Hexamethylphosphorsäuretriamid als Ligand, 1. Mitt.:**  
**Tetrakis(hexamethylphosphorsäuretriamido)kobalt(II)**

Von

**V. Gutmann, A. Weisz und W. Kerber**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Techn. Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 13. August 1969)

Kalorimetrische Untersuchungen über die Bildung von Kobalt(II)-solvaten zeigen, daß die Donorstärke von *HMPT* gegenüber Kobalt(II) geringer ist, als seine Donorzahl erwarten läßt: <sup>1</sup>H-KMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen führen zu dem Schluß, daß bei Raumtemperatur das Koordinationszentrum und die sperrigen Liganden im tetraedrischen  $[\text{Co}(\text{HMPT})_4]^{2+}$  zueinander Bewegungen ausführen („Schlottereffekt“).

*Hexamethylphosphoric Triamide as a Ligand I: Tetrakis (hexamethylphosphoric triamido)-Cobalt(II)*

Calorimetric investigations on the formation of cobalt(II) solvates show, that the donor strength of *HMPT* towards Co(II) is smaller, than is suggested by its donor number. <sup>1</sup>H-NMR-spectra at different temperatures lead to the conclusion, that at room temperature in  $[\text{Co}(\text{HMPT})_4]^{2+}$  the coordination center is “rattling” within the tetrahedron formed by the bulky *HMPT* molecules.

Einleitung

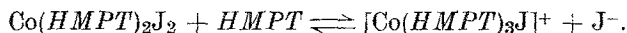
Hexamethylphosphorsäuretriamid (*HMPT*;  $DZ_{\text{SbCl}_5} = 38,8$ ) ist gegenüber Antimon(V)chlorid ein stärkerer Donor als Pyridin<sup>1, 2</sup>, gegenüber Vanadylacetylacetonat jedoch ein etwas schwächerer Donor als Pyridin<sup>3</sup>. Zahlreiche Metallionen, welche mit fast allen Donorlösungs-

<sup>1</sup> V. Gutmann, „Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions“, Wien-New York: Springer-Verlag, 1968.

<sup>2</sup> V. Gutmann und A. Scherhauer, Mh. Chem. **99**, 335 (1968).

<sup>3</sup> V. Gutmann und U. Mayer, Mh. Chem. **99**, 1383 (1968).

mitteln hexakoordinierte Solvate bilden, z. B.  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$ , geben mit *HMPT* nur tetrakoordinierte Komplexe<sup>4, 5</sup>. Obwohl *HMPT* eines der am stärksten ionisierenden Lösungsmittel ist<sup>6</sup>, erfolgt beim Einbringen von Kobalt(II)jodid Ionisation<sup>7</sup> unter Dissoziation nur eines der beiden Jodidionen:



Es wurden daher Untersuchungen über das koordinationschemische Verhalten von  $\text{Co}^{2+}$ -*HMPT*-Solvaten ausgeführt, zumal Ergebnisse an zahlreichen anderen  $\text{Co}^{2+}$ -Solvaten schon vorliegen<sup>8-17</sup>.

### Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden in trockener  $\text{N}_2$ -Atmosphäre ausgeführt.

*HMPT* wurde 48 Stdn. über  $\text{BaO}$  im Ölpumpenvak. unter Rückfluß gekocht und dann mit einem Rücklaufverhältnis 1:10 auf bei  $350^\circ$  im Vak. regenerierte Linde A 4-Molekularsieve destilliert, wovon es im Vak. abdestilliert wurde:  $\text{Sdp}_{0,8} = 81^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1,4582$ .

Nach bewährten Verfahren wurden gereinigt: 1,2-Dichloräthan (*DÄ*)<sup>18</sup>, Acetonitril (*AN*)<sup>19</sup>, Nitromethan (*NM*)<sup>11</sup>, Dimethylsulfoxid (*DMSO*)<sup>20</sup>, Dimethylformamid (*DMF*)<sup>21</sup> und Propandiol-1,2-carbonat (*PDC*)<sup>22</sup>. *AN* und *DMF* enthielten etwa  $10^{-4}$  Mol  $\text{H}_2\text{O/l}$ , *PDC* und *DMSO*  $1 \cdot 10^{-3}$  Mol  $\text{H}_2\text{O/l}$ .  $\text{CoCl}_2$  wurde durch Entwässern des Hydrates mit  $\text{SOCl}_2$  erhalten<sup>23</sup>,  $\text{CoBr}_2$  bzw.  $\text{CoJ}_2$  aus dem Carbonat mit 48% wäBr.  $\text{HBr}$  bzw. 57%  $\text{HJ}$  mit anschließender Sublimation im Hochvak. bei etwa  $500^\circ$  bzw. Entwässerung im Hochvak. bei  $100^\circ$ <sup>24</sup>.

<sup>4</sup> J. T. Donoghue und R. S. Drago, Inorg. Chem. **1**, 866 (1962).

<sup>5</sup> J. T. Donoghue und R. S. Drago, Inorg. Chem. **2**, 1158 (1963).

<sup>6</sup> V. Gutmann und U. Mayer, Mh. Chem. **100**, 2048 (1969).

<sup>7</sup> M. R. Rosenthal und R. S. Drago, Inorg. Chem. **5**, 1612 (1966).

<sup>8</sup> M. Baaz, V. Gutmann, G. Hampel und J. R. Masaguer, Mh. Chem. **93**, 1416 (1962).

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

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

<sup>11</sup> V. Gutmann und K. H. Wegleitner, Mh. Chem. **99**, 368 (1968).

<sup>12</sup> V. Gutmann und O. Bohunovsky, Mh. Chem. **99**, 751 (1968).

<sup>13</sup> V. Gutmann und O. Bohunovsky, Mh. Chem. **99**, 740 (1968).

<sup>14</sup> V. Gutmann und A. Scherhaufer, Mh. Chem. **99**, 1686 (1968).

<sup>15</sup> V. Gutmann und A. Scherhaufer, Inorg. Chim. Acta **2**, 325 (1968).

<sup>16</sup> V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **92**, 1261 (1961).

<sup>17</sup> W. Libus, Proc. 7th. Internat. Conf. Coord. Chem. **1962**, 349.

<sup>18</sup> V. Gutmann, A. Steinvinger und E. Wychera, Mh. Chem. **97**, 460 (1966).

<sup>19</sup> V. Gutmann und A. Steinvinger, Mh. Chem. **96**, 1173 (1965).

<sup>20</sup> H. L. Schläfer und W. Schaffernicht, Angew. Chem. **72**, 618 (1960).

<sup>21</sup> G. Gritzner, V. Gutmann und M. Michlmayr, Z. anal. Chem. **224**, 245 (1967).

<sup>22</sup> V. Gutmann, W. Kogelnig und M. Michlmayr, Mh. Chem. **99**, 693 (1968).

<sup>23</sup> A. Hecht, Z. anorg. allgem. Chem. **254**, 37 (1947).

<sup>24</sup> G. Brauer, „Handbuch der präparativen anorganischen Chemie“, 2. Aufl., S. 1322, 1324, Enke, Stuttgart 1960.

Bis-hexamethylphosphorsäuretriamidokobalt(II)dihalogenide: 5 g des entsprechenden wasserfr. Kobalt(II)halogenids wurden in 20 ml Aceton p. a. gelöst und ein Überschuß *HMPPT* hinzugefügt. Nach 1 Stde. Rühren wurden die Komplexe mit 200 ml absol. Petroläther ausgefällt und bei 60° im Ölpumpenvak. von anhaftenden Lösungsmitteln befreit. Gef. Co 12,4, Cl 14,2%; ber. für  $\text{Co}(\text{HMPPT})_2\text{Cl}_2$ : Co 12,07, Cl 14,70%. Gef. Co 9,85, Br 27,0%; ber. für  $\text{Co}(\text{HMPPT})_2\text{Br}_2$ : Co 10,20, Br 27,70%. Gef. Co 8,8, J 37,7%; ber. für  $\text{Co}(\text{HMPPT})_2\text{J}_2$ : Co 8,78, J 37,80%.

Tetrakis(hexamethylphosphorsäuretriamido)kobalt(II)perchlorat: 10 g  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wurden mit 20 g 2,2-Dimethoxypropan 2 Stdn. lang gerührt, die Lösung eingeeengt und mit *HMPPT* versetzt, wobei die Farbe der Lösung von Dunkelrot in Blau umschlug. Durch Zugabe von absol. Äther wurden blaue Kristalle ausgefällt und diese im Ölpumpenvak. bei 60° getrocknet. Gef. H 7,6, C 28,8%; ber. für  $[\text{Co}(\text{HMPPT})_4][\text{ClO}_4]_2$ : H 7,39, C 29,55%.

Hexasolvatokobalt(II)perchlorate wurden durch wiederholtes Eindampfen des Hexahydrates mit dem betreffenden Lösungsmittel, meist unter Zusatz von Orthoameisensäuretriäthylester erhalten<sup>25</sup>. Schon nach 20 Min. wurde abgesaugt, um den entstehenden Alkohol zu entfernen. Beim Abpumpen der Lösungsmittel wurden Temperaturen über 90° vermieden. Es wurden hergestellt:  $[\text{Co}(\text{DMSO})_6][\text{ClO}_4]_2$ , rosa,  $[\text{Co}(\text{DMA})_6][\text{ClO}_4]_2$ , rosa,  $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{ClO}_4]_2$ , rosa,  $[\text{Co}(\text{PDC})_6][\text{ClO}_4]_2$ , rosa, und  $[\text{Co}(\text{AN})_6][\text{ClO}_4]_2$ , ziegelrot.

Die spektralphotometrischen Messungen erfolgten mit einem Zeiss-PMQ II-Spektralphotometer und einem Beckman DV mit Reflexionsaufsatz, die kalorimetrischen Messungen in einem schon beschriebenen Adiabatenkalorimeter unter Ausschluß von Feuchtigkeit<sup>26</sup> und die KMR-Breitlinienuntersuchungen bei Raumtemp. und -196° an einer von *Bittner*<sup>27</sup> entwickelten Apparatur. Die KMR-Messungen bei allen anderen Temperaturen wurden freundlicherweise am anorganisch-chemischen Laboratorium der Techn. Hochschule München ausgeführt.

## Ergebnisse

$[\text{Co}(\text{HMPPT})_4][\text{ClO}_4]_2$  gibt in *HMPPT*, Dichloräthan und Nitromethan idente Spektren (Abb. 1). Auch in *AN* bleibt die Charakteristik erhalten, aber die Extinktionskoeffizienten sind kleiner. Im Reflexionsspektrum ist keine Feinstruktur zu erkennen (Abb. 1).

Tabelle 1. Molare Lösungswärmen  $\Delta H_1$  von Donorlösungsmitteln in 1,2-Dichloräthan, Acetonitril und Nitromethan

Donor	$\Delta H_1$ [kcal · mol <sup>-1</sup> ]		
	in <i>DÄ</i>	in <i>AN</i>	in <i>NM</i>
<i>HMPPT</i>	-2,03	-1,08	-0,78
<i>DMSO</i>	-0,38	+0,08	—
<i>DMF</i>	-0,73	-0,19	—

<sup>25</sup> P. W. N. M. van Leeuwen und W. L. Groeneveld, Inorg. Nucl. Chem. Letters **3**, 145 (1967).

<sup>26</sup> V. Gutmann, F. Mairinger und H. Winkler, Mh. Chem. **96**, 574 (1965).

<sup>27</sup> H. Bittner, Acta Physica Austr. **24**, 103 (1966).

Tabelle 2. Molare Reaktionswärme von  $[\text{Co}(\text{AN})_6][\text{ClO}_4]_2(\text{gel}) + \text{D}(\text{gel})$  in 1,2-Dichloräthan, Acetonitril und Nitromethan

Donor	$\Delta H$ [kcal · mol <sup>-1</sup> ]		
	in <i>DÄ</i>	in <i>AN</i>	in <i>NM</i>
<i>HMPT</i>	-13,3	-7,5	-13,6
<i>DMSO</i>	-17,3	-8,9	—
<i>DMF</i>	-14,1	-7,1	—

Tabelle 3. Molare Reaktionswärmen  $\Delta H$  [kcal · mol<sup>-1</sup>] von  $[\text{Co}(\text{HMPT})_4][\text{ClO}_4]_2(\text{gel}) + \text{R}_4\text{NCl}(\text{gel})$  in 1,2-Dichloräthan und in Acetonitril

Molverhältnis Cl <sup>-</sup> : Co <sup>2+</sup>	entstandene Komplexform	$\Delta H$ in <i>DÄ</i> [ <i>R</i> = <i>n</i> · <i>Bu</i> ]	$\Delta H$ in <i>AN</i> [ <i>R</i> = <i>Et</i> ]
1 : 1	$[\text{Co}(\text{HMPT})_3\text{Cl}]^+$	-0,31	+0,91
2 : 1	$[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{Cl}_2]$	-1,74	+0,35
10 : 1	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	-2,50	+1,27

Tabelle 4. Linienbreite der Breitlinien-KMR-Spektren einiger Kobalt(II)-Komplexverbindungen bei 22°

Komplex	gemessene Linienbreite in Gauss (Modulationsamplitude $H_m = 1\text{G}$ )
$[\text{Co}(\text{HMPT})_4][\text{ClO}_4]_2$	2,0
$[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{Cl}_2]$	5,3
$[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{Br}_2]$	5,8
$[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{J}_2]$	7,0
$[\text{Co}(\text{DMSO})_6][\text{ClO}_4]_2$	4,3
$[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{ClO}_4]_2$	6,2
$[\text{Co}(\text{DMA})_6][\text{ClO}_4]_2$	6,0
$[\text{Co}(\text{AN})_6][\text{ClO}_4]_2$	7,7
$[\text{Co}(\text{PDC})_6][\text{ClO}_4]_2$	7,0
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{ClO}_4]_2$	8,0

Die PMR-Spektren zeigen, daß bei Raumtemperatur alle untersuchten Verbindungen mit Ausnahme des Tetrasolvatkomplexes  $[\text{Co}(\text{HMPT})_4][\text{ClO}_4]_2$ , welcher eine schmale Linie gibt, je eine breite Linie aufweisen. Die jeweilige Linienbreite (Abstand der Extrema des differenzierten Absorptionsspektrums) ist wesentlich größer als es der doppelten Modulationsamplitude entspricht. Auch bei -196° tritt bei den Komplexen  $[\text{Co}(\text{HMPT})_4][\text{ClO}_4]_2$ ,  $[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{Br}_2]$  und  $[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{J}_2]$  nur eine Linie auf, und zwar mit Linienbreiten in der Größenordnung von 10 Gauss. Informative Messungen der Temperaturabhängigkeit der Protonenresonanz an  $[\text{Co}(\text{HMPT})_4][\text{ClO}_4]_2$  und

$[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{Cl}_2]$  (Tab. 5) zeigen, daß bei diesen Solvaten die Linienbreite mit steigender Temperatur abnimmt und daß bei jeder gemessenen Temperatur diejenige des Tetrasolvates schmäler ist als die des Disolvates. Festes *HMPT* zeigt eine komplexe Linienstruktur.

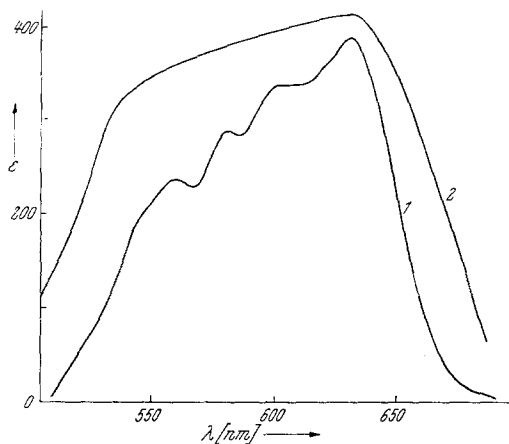


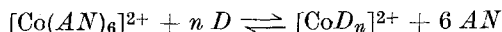
Abb. 1. Absorptionsspektrum von  $[\text{Co}(\text{HMPT})_4][\text{ClO}_4]_2$  in *HMPT*, 1,2-Dichloräthan oder Nitromethan (Kurve 1) und Reflexionsspektrum von  $[\text{Co}(\text{HMPT})_4][\text{ClO}_4]_2$  (Kurve 2)

Tabelle 5. Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten von  $[\text{Co}(\text{HMPT})_4][\text{ClO}_4]_2$  und  $[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{Cl}_2]$  (Modulationsamplitude  $H_m = 0,8 \text{ G}$ )

Temp., [°C]	Linienbreiten in Gauss von	
	$[\text{Co}(\text{HMPT})_4][\text{ClO}_4]_2$	$[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{Cl}_2]$
— 160	6,8	8,6
— 140	—	7,8
— 130	6,3	—
— 110	—	7,3
— 90	5,4	—
— 80	—	7,2
— 50	3,4	5,4
— 10	3,3	4,4
+ 22	1,6	4,1
+ 80	—	1,6

### Diskussion

Die niedrigen Werte für die Reaktionsenthalpien, welche bei der Umsetzung



in Acetonitril mit *HMPT*, *DMSO* und *DMF* erhalten werden, weisen darauf hin, daß die Umsetzungen in diesem Lösungsmittel nicht vollständig verlaufen, wie sich auch aus der spektrophotometrischen Untersuchung ergibt. Andererseits zeigen die spektralphotometrischen Ergebnisse, daß in Dichloräthan und Nitromethan bei einem geringen Überschuß an Donor die Bildung von Kobalt(II)solvaten vollständig erfolgt.

Die  $\Delta H$ -Werte für die Bildung von *HMPT*-, *DMSO*- und *DMF*-Solvaten können nur nach Berücksichtigung der Ligandenfeldstabilisierungsenergie (*LFSE*) miteinander verglichen werden. Diese beträgt für  $\text{Co}^{2+}$  ( $d^7$ -Ion)  $\frac{4\Delta_o}{5}$  für oktaedrische und  $\frac{6\Delta_t}{5}$  für tetraedrische Anordnung.

Die Bestimmung der ligandenfeldtheoretischen Parameter für  $[\text{Co}(\text{HMPT})_4]^{2+}$  erfolgte graphisch nach der Methode von *Lever*<sup>28</sup> und führte mit  $\nu_3 = 16,62$  kK (Übergang  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1(P)}$ ) und  $\nu_2 = 6,10$  kK (Übergang  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1(F)}$ ) zu  $Dq = 0,349$  kK und  $B = 0,816$  kK bzw. für die *LFSE* = 12,0 kcal/mol.  $\nu_3$  und  $\nu_2$  wurden als Schwerpunkte der Absorptionsintensitäten aus dem Spektrum ermittelt.

Tabelle 6. *LFSE* von Kobalt(II)solvaten

Solvat	<i>LFSE</i> [kcal · mol <sup>-1</sup> ]	Literatur
$[\text{Co}(\text{AN})_6]^{2+}$	23,3	13
$[\text{Co}(\text{DMF})_6]^{2+}$	22,9	13
$[\text{Co}(\text{DMSO})_6]^{2+}$	19,5	28
$[\text{Co}(\text{HMPT})_4]^{2+}$	12,0	diese Arbeit

Die Enthalpie der Umsolvatisierung (Ligandensubstitution)  $\Delta H_{\text{sv}}$  erhält man durch Verminderung des gemessenen  $\Delta H$ -Wertes (Tab. 2) um die Differenz der Ligandenfeldstabilisierungsenergien der Ausgangs- und Endsolvate.

Tabelle 7. Enthalpien der Umsolvatisierungsreaktionen an Kobalt(II)-perchlorat unter Berücksichtigung der *LFSE*

Liganden-Substitution	gemessenes $\Delta H$ [kcal · mol <sup>-1</sup> ]	Differenz der <i>LFSE</i> [kcal · mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_{\text{sv}}$ [kcal · mol <sup>-1</sup> ]
<i>AN</i> → <i>HMPT</i>	—13,3	11,3	—24,6
<i>AN</i> → <i>DMSO</i>	—17,3	3,8	—21,1
<i>AN</i> → <i>DMF</i>	—14,1	0,4	—14,5

<sup>28</sup> A. B. P. *Lever*, J. chem. Educ. **45**, 711 (1968).

Werden  $\Delta H_{sv}$  gegen die Donorzahl des jeweils an der Solvatbildung beteiligten Lösungsmittels aufgetragen, so liegen die Werte für die Solvate mit *AN*, *DMF* und *DMSO* auf einer Geraden, aber für das *HMPT*-Solvat tiefer als auf Grund der Donorzahl des *HMPT* zu erwarten wäre (Abb. 2). Die Wechselwirkung zwischen Kobalt(II) und den

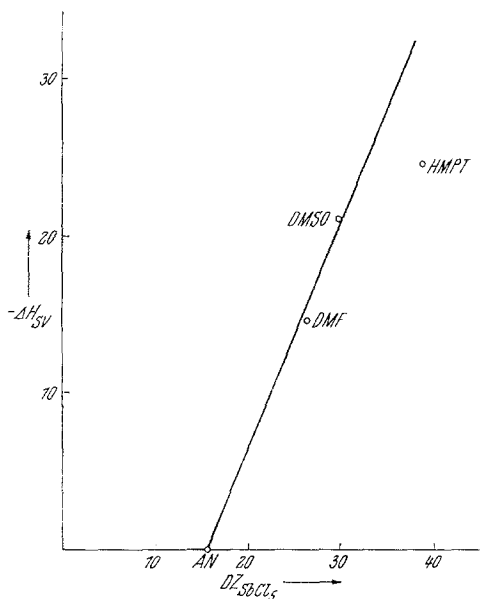


Abb. 2. Beziehung zwischen Umsolvatisierungsenthalpien  $\Delta H_{sv}$   
 $[\text{Co}(\text{AN})_6][\text{ClO}_4]_2 + n D \rightarrow [\text{Co}D_n][\text{ClO}_4]_2 + 6 \text{AN}$   
 und der Donorzahl des Donors

tetraedrisch angeordneten vier *HMPT*-Molekülen ist also geringer als es der Donorstärke der *HMPT*-Liganden entspricht.

Dies kann darauf zurückzuführen sein, daß die Sauerstoffatome der  $\text{>P=O}$ -Gruppen durch die Größe und Sperrigkeit der *HMPT*-Moleküle nicht nahe genug an das Koordinationszentrum gelangen können.

Die „lockere“ Bindung der Liganden im Komplex ergibt sich auch aus den Ergebnissen der KMR-Messungen.  $[\text{Co}(\text{HMPT})_4][\text{ClO}_4]_2$  zeigt bei Raumtemperatur eine schmale Linie mit der Breite der doppelten Modulationsamplitude, während die Dihalogenkomplexe  $[\text{Co}(\text{HMPT})_2X_2]$  größere Linienbreiten zeigen, ebenso wie die Hexasolvatkomplexe  $[\text{Co}D_6][\text{ClO}_4]_2$  mit anderen Donorlösungsmittelmolekülen *D*.

Die schmale Linie im  $[\text{Co}(\text{HMPT})_4][\text{ClO}_4]_2$  zeigt, daß bei Raumtemperatur sowohl der intermolekulare Beitrag zur Linienbreite als

auch der des paramagnetischen Kobalt(II)-Ions sehr gering ist. Eine allseitige Rotation der *HMPT*-Moleküle bei festen Schwerpunktskoordinaten ist infolge der Koordination über die  $\text{>P=O}$ -Gruppe auszuschließen. Die rotatorische Molekülbewegung kann sich demnach nur aus folgenden Freiheiten zusammensetzen: Rotation der Methylgruppen um ihre  $C_3$ -Achsen, Rotation jeweils zweier Methylgruppen um die P—N-Achse und Rotation des gesamten Moleküls um die P—O-Achse. Würden sich die *HMPT*-Moleküle auf diese drei Rotationsbewegungen beschränken, so müßte im Kernresonanzspektrum eine größere Linienbreite zu beobachten sein. Demnach kommt als Ursache für die schmale Linie im KMR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{HMPT})_4][\text{ClO}_4]_2$  nur eine translatorische Bewegung der Solvatmoleküle bzw. des paramagnetischen Zentrums im Gitter in Betracht. Selbstdiffusion dürfte nur eine untergeordnete Rolle spielen: der Schmelzpunkt des Solvates liegt oberhalb  $120^\circ$ , so daß eine Molekülbewegung in benachbarte Leerstellen bei  $25^\circ$  unwahrscheinlich ist.

Die vier sperrigen *HMPT*-Moleküle umschließen das Koordinationszentrum tetraedrisch, und zwar, wie sich aus der Betrachtung des Kalottenmodells ergibt, derart, daß dem  $\text{Co}^{2+}$ -Ion mehr Raum zur Verfügung steht als benötigt, worauf die größere mittlere Bindungslänge beruht. Das  $\text{Co}^{2+}$ -Ion und die Liganden führen nun zueinander Bewegungen aus, welche man als „Schlottern“ des Koordinationszentrums innerhalb des Komplexions beschreiben kann. Diese Beweglichkeit ist unterhalb  $10^\circ$  nicht mehr gegeben, und man findet eine breite PMR-Linie. Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur frieren schließlich weitere Bewegungsmöglichkeiten ein.

Im  $[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{Cl}_2]$  können wegen des geringeren Raumbedarfes der Halogenidliganden die beiden koordinierten *HMPT*-Moleküle näher an das  $\text{Co}^{2+}$  herantreten, so daß bei Raumtemperatur praktisch keine Beweglichkeit des Koordinationszentrums gegeben ist. Die bei  $80^\circ$ , also knapp unterhalb des Schmelzpunktes der Verbindung, beobachtete schmale Linie im KMR-Spektrum kann auf Selbstdiffusion der *HMPT*-Moleküle im Gitterverband beruhen.

Das unerwartete Verhalten der Kobalt(II)—*HMPT*-Komplexe hat demnach sterische Ursachen. Auf Grund der Ergebnisse ist zu vermuten, daß in  $[\text{Co}(\text{HMPT})_4]^{2+}$  zumindestens ein *HMPT*-Molekül leichter substituierbar sein wird, als auf Grund der Donoreigenschaften des *HMPT*-Moleküls zu erwarten ist. Hierüber wird in der folgenden Arbeit berichtet.

Herrn Dozent Dr. H. Bittner, Universität Wien, sind wir für die Ausführung der ersten Breitlinien-KMR-Spektren zu großem Dank verpflichtet. Herrn Professor Dr. H. P. Fritz, Technische Hochschule München, danken wir für die Ausführung weiterer KMR-Spektren.