

Hexamethylphosphorsäuretriamid als Ligand, 2. Mitt.¹:

Umsetzungen von $[\text{Co}(\text{HMPT})_4]^{2+}$ mit Chlorid-, Bromid- und Jodidionen

Von

V. Gutmann und A. Weisz

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 22. August 1969)

Folgende Koordinationsformen entstehen aus $[\text{Co}(\text{HMPT})_4]^{2+}$ bei Zusatz von Halogenidionen in Hexamethylphosphorsäuretriamid (*HMPT*): $[\text{Co}(\text{HMPT})_3\text{Cl}]^+$, $[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{HMPT})\text{Cl}_3]^-$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{HMPT})_3\text{Br}]^+$, $[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{Br}_2]$ und $[\text{Co}(\text{HMPT})_3\text{J}]^+$.

Hexamethylphosphoric Triamide as a Ligand II: Reactions of $\text{Co}(\text{HMPT})_4^{2+}$ with Chloride, Bromide, and Iodide Ions

The following coordination species are formed from $[\text{Co}(\text{HMPT})_4]^{2+}$, by addition of halide ions in hexamethylphosphoric triamide (*HMPT*): $[\text{Co}(\text{HMPT})_3\text{Cl}]^+$, $[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{HMPT})\text{Cl}_3]^-$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{HMPT})_3\text{Br}]^+$, $[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{Br}_2]$ and $[\text{Co}(\text{HMPT})_3\text{J}]^+$.

Einleitung

In der voranstehenden Mitteilung¹ wurde gezeigt, daß die Bildung des tetraedrischen $[\text{Co}(\text{HMPT})_4]^{2+}$ -Ions und seine Eigenschaften auf den großen Raumbedarf der *HMPT*-Moleküle zurückzuführen sind. Diese bilden im Komplex ein Tetraeder, in dessen Mittelpunkt das Kobalt(II)ion genügend Bewegungsfreiheit besitzt und „schlottert“. Da dadurch die Bindung des *HMPT* an das Kobalt(II)ion schwächer ist

¹ V. Gutmann, A. Weisz und W. Kerber, 1. Mitt., Mh. Chem. **100**, 2096 (1969).

als auf Grund der Donorzahl^{2, 3} des *HMPT* zu erwarten wäre, sollte die Bildung von Halogen- und Pseudohalogenkomplexen selbst in Gegenwart eines Überschusses an *HMPT* möglich sein, wobei, zufolge der höheren Bindungsfestigkeit in $[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{X}_2]$ -Einheiten, deren Bildung zu erwarten ist.

Experimenteller Teil

Die Herstellung der Ausgangsverbindungen, wie auch diejenige der Lösungsmittel erfolgt wie in der 1. Mitt. beschrieben¹. Die Tetraalkylammo-

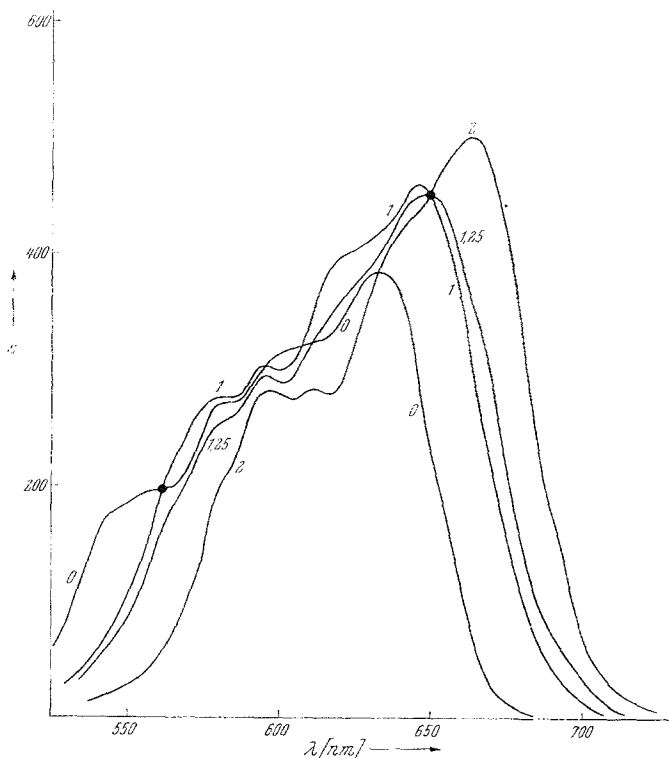


Abb. 1. Absorptionsspektren des $\text{Co}^{2+}/\text{Cl}^-$ -Systems bei niederen Molverhältnissen in *HMPT*; die Zahlen bei den Kurven geben das Molverhältnis $\text{Cl}^- : \text{Co}^{2+}$ an

niumhalogenide wurden mit Äther aus Aceton ausgefällt und bei 40° im Vak. von anhaftendem Lösungsmittel befreit.

² V. Gutmann, „Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions“, Wien-New York: Springer-Verlag, 1968.

³ V. Gutmann und A. Scherhauser, *Mh. Chem.* **99**, 335 (1968).

Die spektrophotometrischen Untersuchungen erfolgten mit einem Zeiss-PMQ-II-Spektralphotometer. Für die potentiometrischen Titrationsen wurden die Elektroden nach bekannten Verfahren hergestellt: Ag/AgCl-Elektroden⁴, Ag/AgBr-Elektroden⁵ und Ag/AgJ-Elektroden⁶. Für die konduktometrischen Untersuchungen diente ein Philips-Gerät PR 9501.

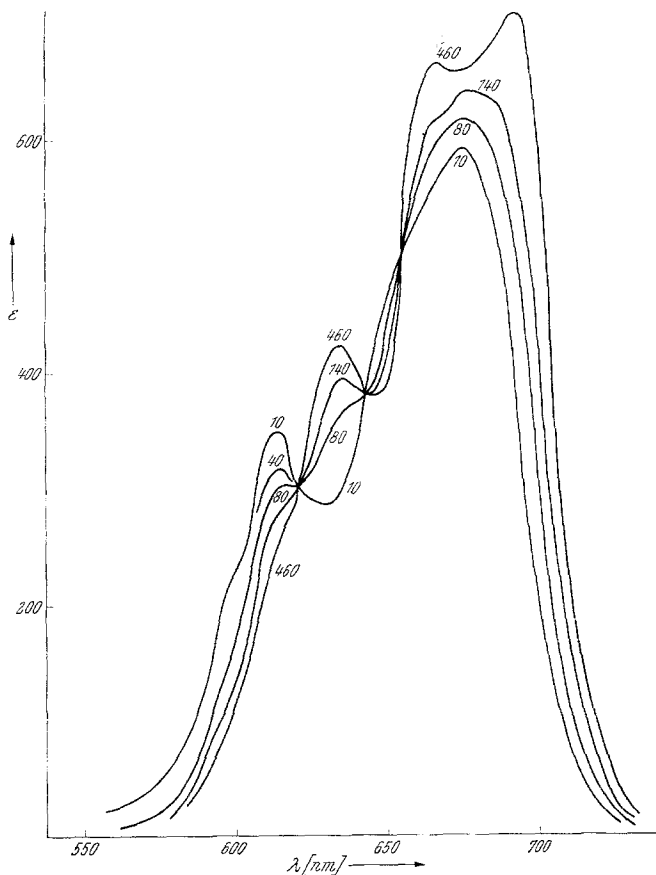


Abb. 2. Absorptionsspektren im System $\text{Co}^{2+}/\text{Cl}^-$ bei hohen Molverhältnissen in *HMPT*; die Zahlen bei den Kurven geben das Molverhältnis $\text{Cl}^- : \text{Co}^{2+}$ an

Ergebnisse

Bei Zugabe von Et_4NCl zu $[\text{Co}(\text{HMPT})_4][\text{ClO}_4]_2$ in *HMPT* tritt zwischen $x = 0$ und $x = 1$ ein isosbestischer Punkt bei 560 nm und ein

⁴ G. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 2532 (1967).

⁵ V. Gutmann und K. Fenkart, Mh. Chem. **98**, 286 (1967).

⁶ E. A. McWilliams und A. R. Gordon, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 984 (1943).

weiterer zwischen $x = 1$ und $x = 2$ bei 650 nm auf. Die Verlagerung der Maxima ist aus Abb. 1 zu ersehen. Zwischen $x = 2$ und 10 treten isobestische Punkte bei 605, 627 und 650 nm auf und zwischen $x = 10$ und

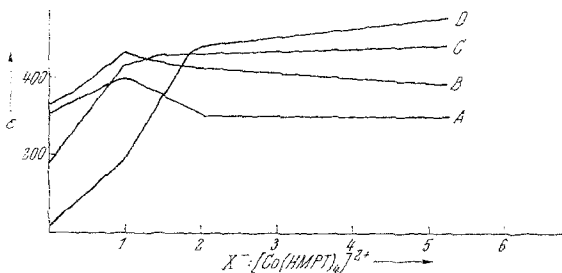


Abb. 3. Molverhältniskurven $X^- : [Co(HMPT)_4]^{2+}$ in $HMPT$. A: $X^- = Cl^-$ bei 622 nm, B: $X^- = Cl^-$ bei 645 nm, C: $X^- = Br^-$ bei 655 nm, D: $X^- = Br^-$ bei 678 nm

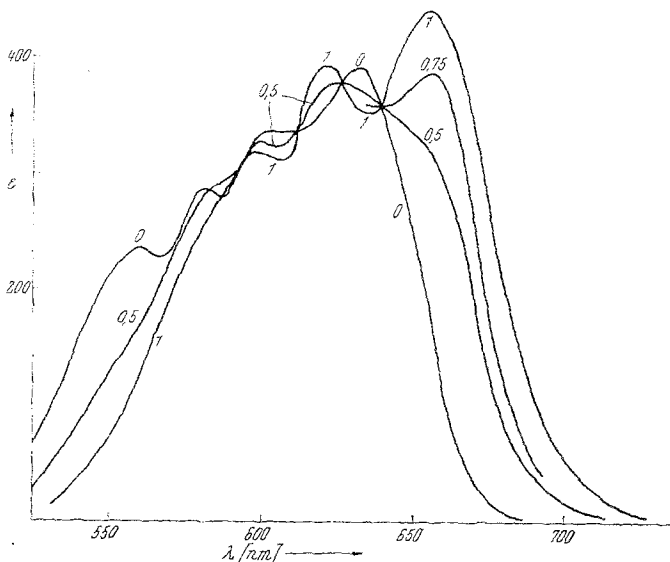


Abb. 4. Absorptionsspektren des Co^{3+}/Br^- -Systems bei niederen Molverhältnissen in $HMPT$; die Zahlen bei den Kurven geben das Molverhältnis $Br^- : Co^{2+}$ an

460 bei 620, 645 und 655 nm. Auch bei $x = 460$ ist das Endspektrum (welches sich dem für $[CoCl_4]^{2-}$ charakteristischen annähert) noch nicht erreicht (Abb. 2). Die Molverhältnisse zeigen beim Maximum von 645 nm sowie beim isobestischen Punkt bei 622 nm einen deutlichen Knickpunkt bei $x = 1$ und einen weniger gut ausgeprägten bei $x = 2$ (Abb. 3).

Im Verlaufe der konduktometrischen Titration tritt ein deutlicher Knickpunkt bei $x = 2$, im Verlaufe der potentiometrischen Titration ein Potentialsprung bei $x = 1$ auf.

Verwendet man Dichloräthan als Lösungsmittel, so sind die Verhältnisse im System $[\text{Co}(\text{HMPT})_4]^{2+}/\text{Chloridionen}$ ähnlich. Bis $x = 2$

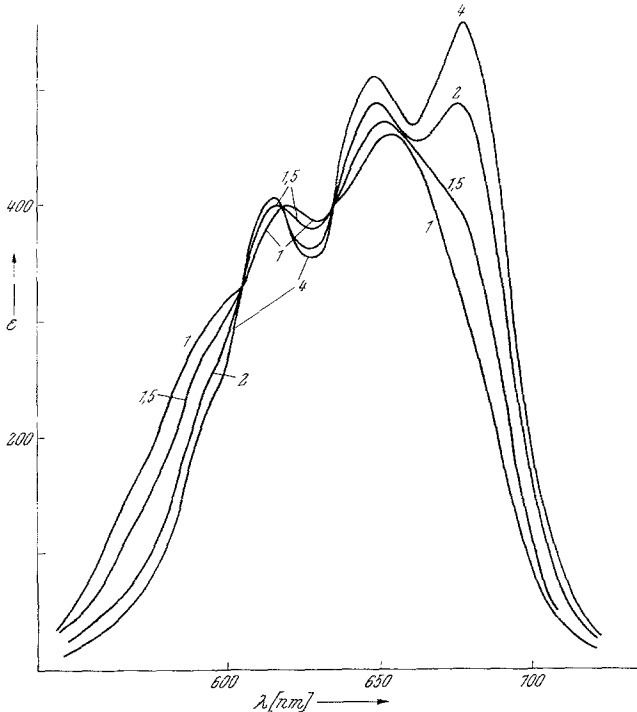


Abb. 5. Absorptionsspektren im System $\text{Co}^{2+}/\text{Br}^-$ bei höheren Molverhältnissen in *HMPT*; die Zahlen bei den Kurven geben das Molverhältnis $\text{Br}^- : \text{Co}^{2+}$ an

kommt bei derselben Lage wie in *HMPT* die Schulter bei 630 nm stärker heraus.

Im Spektrum treten zwischen $x = 1$ und $x = 2$ zwei isobestische Punkte auf, nämlich bei 590 und bei 627 nm, und das Endspektrum, das der Form $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ entspricht, wird schon bei $x = 8$ erreicht.

Bei Zusatz von Bromidionen zu $[\text{Co}(\text{HMPT})_4][\text{ClO}_4]_2$ tritt bei $x = 0,5$ ein breites Maximum bei 625 nm, ein weiteres bei 600 nm und Schultern bei 585 und 655 nm auf (Abb. 4). Bei $x = 1$ liegt ersteres bei 620 nm bei fast gleich gebliebener Extinktion, und aus der Schulter bei 655 nm hat sich ein Maximum entwickelt. Die isobestischen Punkte liegen bei 612, 627 und 640 nm. Bei $x = 2$ liegen die Maxima bei 615,

650 und 675 nm und eine Schulter bei 590 nm (Abb. 5). An der Charakteristik des Spektrums tritt bei $x = 4$ keine Änderung auf, die Maxima sind bei 615, 648 und 677 nm und die Schulter bei 590 nm (Abb. 6). Zwischen $x = 1$ und 4 sind isosbestische Punkte bei 605, 618 und 632 nm anzutreffen. Bis $x = 490$ nimmt die Extinktion beim Maximum bei 648 nm ab, die anderen Maxima verlagern sich geringfügig unter leichter Extinktionszunahme, und bei $x = 490$ erscheint ein weiteres Maximum bei 697 nm.

Tabelle 1. Spektrophotometrische Meßdaten im Kobalt(II)—Chloro-System in Dichloräthan

$x = \text{Cl}^-/\text{Co}^{2+}$	Maxima, (nm)	Schultern, (nm)	Isosbestische Punkte, (nm)
0	560, 582, 605, 633	545	560
0,5	582, 633	545, 595	
0,75	582, 640	595	
1,0	582, 595, 645	620	590, 627
1,5	597, 645	580, 610	
2,0	597, 610, 663	580, 630	
2,5	610, 663	597, 630	
3,0	665	597, 615	642, 658
4,0	635, 680	615, 665	
4,5	635, 667, 693	—	
6,0	635, 667, 693	—	
8,0	635, 667, 693	—	
13,5	635, 667, 693	—	

Die Molverhältniskurve zeigt bei 655 nm einen deutlichen Knickpunkt bei $x = 1$, bei 678 nm zwei Knickpunkte, nämlich bei $x = 1$ und $x = 2$. Die potentiometrische Titration zeigt einen Potentialsprung bei $x = 1,1$. Die Leitfähigkeit bleibt bis $x = 1,9$ nahezu konstant, um bei weiterer Bromidionenzugabe anzusteigen.

In 1,2-Dichloräthan werden dieselben Spektren wie in *HMPT* als Lösungsmittel erhalten.

Ein Maximum bei 675 nm entsteht bei Zugabe einer Tetrabutylammoniumjodidlösung zu $[\text{Co}(\text{HMPT})_4][\text{ClO}_4]_2$ in *HMPT*, dessen Extinktion bis $x = 10$ ansteigt. Die bei 582 und 605 nm für $[\text{Co}(\text{HMPT})_4]^{2+}$ bekannten Maxima verschieben sich ab $x = 2$ nach 575 und 595 nm (Abb. 7). Zwischen $x = 10$ und $x = 190$ liegen die Maxima bei 575, 625 und 673 nm.

Die Molverhältniskurven bei 675 und 560 nm zeigen je einen unscharfen Knick bei $x = 1$ und die konduktometrische Titration bei $x = 0,85$. Ein nur schleifender Wendepunkt ist der potentiometrischen Titrationskurve bei $x = 1,1$ zu entnehmen.

Die Spektren der Lösungen von $\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{J}_2$ und von $[\text{Co}(\text{HMPT})_4] \cdot [\text{ClO}_4]_2 + 2 \text{Bu}_4\text{NJ}$ weisen in *HMPT* dieselbe Charakteristik auf; sie sind verschieden vom Reflexionsspektrum von $\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{J}_2$ sowie vom Spektrum seiner Lösung in Dichloräthan.

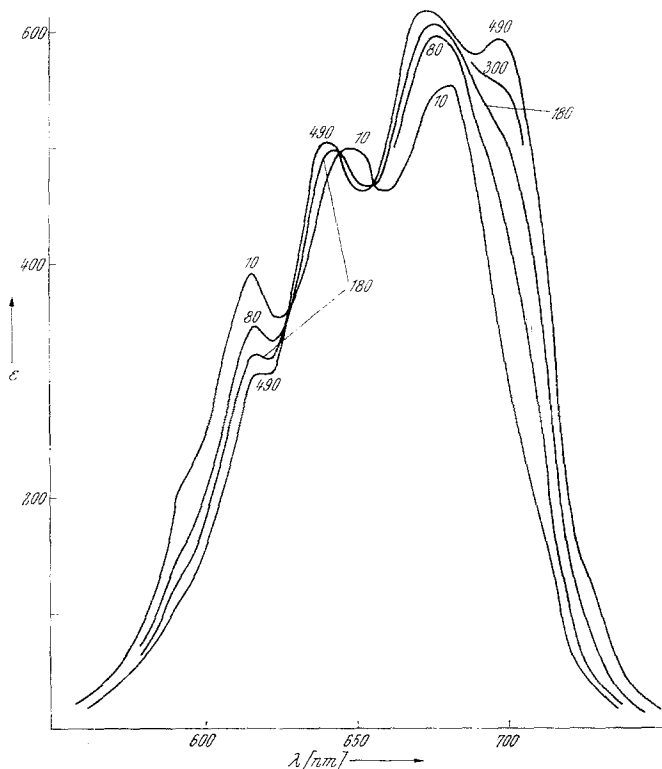


Abb. 6. Absorptionsspektren im System $\text{Co}^{2+}/\text{Br}^-$ bei hohen Molverhältnissen in *HMPT*; die Zahlen bei den Kurven geben das Molverhältnis $\text{Br}^- : \text{Co}^{2+}$ an

Diskussion

Im Kobalt(II)chlorosystem in *HMPT* ist das Spektrum der Lösung bei sehr hohem Chloridionenüberschuß auf die Gegenwart von $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ zurückzuführen; eine quantitative Bildung von $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ erfolgte nicht in *HMPT*, jedoch in Lösung von Dichloräthan, und zwar schon bei $x = 8$. Aus den Spektren ist auch die Bildung von $[\text{Co}(\text{HMPT})\text{Cl}_3]^-$ ersichtlich. Diese Komplexstufe liegt fast ausschließlich bei $x = 10$ vor, wie sich aus dem Maximum bei 613 nm ergibt. Die elektroneutrale Stufe $[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{Cl}_2]$ liegt größtenteils schon bei $x = 2$ vor, wie sich aus der Ähnlichkeit des Lösungsspektrums mit dem Reflexionsspektrum der

genannten Verbindung ergibt. Seine Bildung ergibt sich auch aus dem Verlaufe der Leitfähigkeitstiteration, bei der bis $x = 2$ praktisch keine Leitfähigkeitserhöhung, oberhalb $x = 2$ aber ein Ansteigen des Leitvermögens der Lösung beobachtet wird. Weiters tritt ein Knickpunkt bei $x = 2$ in der Molverhältniskurve auf, aus der sich auch die Bildung

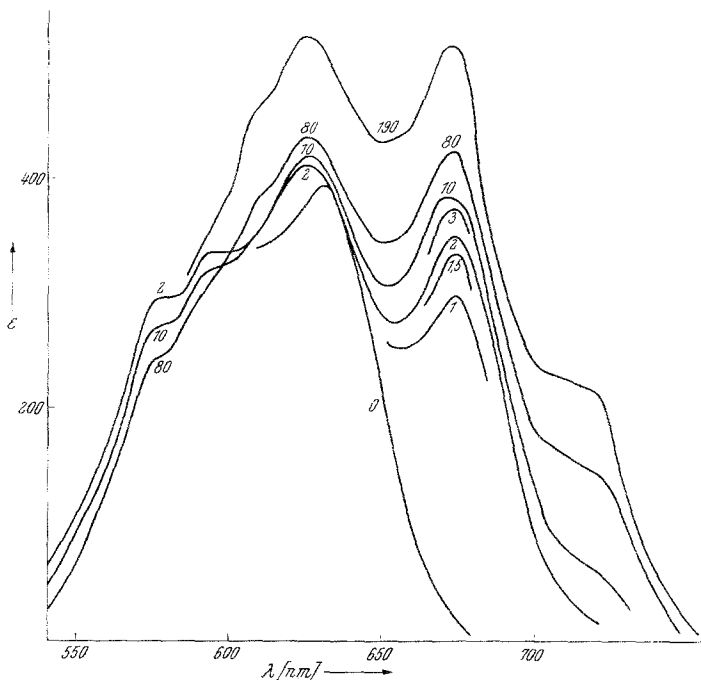
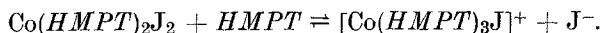


Abb. 7. Absorptionsspektren im System $\text{Co}^{2+}/\text{J}^-$ in *HMPT*; die Zahlen bei den Kurven geben das Molverhältnis $\text{J}^- : \text{Co}^{2+}$ an

von $[\text{Co}(\text{HMPT})_3\text{Cl}]^+$ ergibt. Diese Komplexstufe wird auch durch das Ergebnis der potentiometrischen Titration angezeigt. Zwischen jeder der genannten Komplexstufen treten auch isosbestische Punkte auf.

Im Kobalt(II)bromosystem in *HMPT* ergibt sich durch die isosbestischen Punkte zwischen $x = 0$ und $x = 1$ sowie durch den Potentialsprung bei $x = 1,1$ die Bildung des Monobromokomplexes $[\text{Co}(\text{HMPT})_3\text{Br}]^+$. Bis zu $x = 4$ tritt im wesentlichen nur die Bildung der elektroneutralen Form $[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{Br}_2]$ ein, wie sich aus den Spektren (isosbestische Punkte) sowie dem Ergebnis der konduktometrischen Titration ergibt. Bei sehr hohem Bromidionenangebot (bis zu $x = 460$) entsteht auch $[\text{Co}(\text{HMPT})\text{Br}_3]^-$; die Bildung von $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ erfolgt jedoch auch unter diesen Bedingungen nicht.

Im Kobalt(II)jodosystem entsteht $[\text{Co}(\text{HMPT})_3\text{J}]^+$. Unter vergleichbaren Bedingungen (Halogenidionenangebot) sind jedoch seine Konzentrationen geringer als die der Monohalogenkomplexe in den beiden anderen Systemen in *HMPT*. Diese Komplexstufe ergibt sich aus den Molverhältniskurven, der Leitfähigkeitskurve und dem Ergebnis der potentiometrischen Titration. Die Bildung des Monojodkomplexes ist im wesentlichen bei $x = 6$ abgeschlossen. Im Bereich von $x = 10$ bis $x = 190$ tritt eine Schulter bei 715 nm immer stärker in Erscheinung. Diese liegt bei der gleichen Wellenlänge wie das langwellige Maximum von $[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{J}_2]$, und zwar sowohl in Reflexion als auch in Lösung von Dichloräthan. Fügt man zu einer Lösung von $[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{J}_2]$ in Dichloräthan *HMPT* hinzu, so wird die Extinktion dieses Maximums verringert, um bei genügend hohem *HMPT*-Angebot zu verschwinden. Es liegen also in *HMPT* zwischen $x = 10$ und $x = 190$ sowohl $[\text{Co}(\text{HMPT})_3\text{J}]^+$ als auch $[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{J}_2]$ vor. Entsprechend der Donorstärke $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{J}^-$ entstehen im Chlorosystem alle vier möglichen Komplexstufen, im Bromosystem nur die beiden ersten, nämlich $[\text{Co}(\text{HMPT})_3\text{Br}]^+$ und $[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{Br}_2]$ und im Jodosystem im wesentlichen nur $[\text{Co}(\text{HMPT})_3\text{J}]^+$. Im zuletzt genannten System ist CoJ_2 weitgehend ionisiert:



Während in *DMSO* ($DZ_{\text{SbCl}_5} = 29,7$) weder Bromid- noch Jodidionenkoordination am Co^{2+} festgestellt werden kann, ist dies in *HMPT* ($DZ_{\text{SbCl}_5} = 38,8$) trotz seiner höheren Donorzahl möglich. Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich aus der geringeren Stabilität des $[\text{Co}(\text{HMPT})_4]^{2+}$ im Vergleich zu derjenigen von $[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{X}_2]$, bedingt durch sterische Faktoren, wie in der vorangehenden Arbeit dargestellt wurde. Vergleicht man die Überschüsse an Chloridionen, die zur Bildung von $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ erforderlich sind, so zeigt sich, daß *HMPT* ein stärkerer Donor als *DMSO* ist. In *DMSO* ist die Bildung von $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ bei $x = 200$ abgeschlossen, in *HMPT* liegt auch bei $x = 460$ nur teilweise $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ vor.

Der unerwartet leichte Austausch des ersten *HMPT*-Moleküls in $[\text{Co}(\text{HMPT})_4]^{2+}$ ist auf die relativ schwache Solvatbindung in diesem tetraedrischen Komplex zurückzuführen, in welchem durch den sperrigen Bau der 4 Solvensmoleküle größere Bindungsabstände in den Solvatbindungen anzutreffen sind als in $[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{X}_2]$, in denen keine sterische Hinderung mehr auftritt.