

Hydrogendifluorokobaltate(II)

Von

V. Gutmann und H. Kietaihl

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 9. November 1968)

Aus Kobalt(II)perchlorat und Piperidiniumhydrogendifluorid entstehen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln (*L*) Komplexe, welche HF₂-Einheiten als Liganden enthalten, nämlich [Co(HF₂)L₅]⁺, [Co(HF₂)₂L₄], [Co(HF₂)₃L₃]⁻, [Co(HF₂)₄L₂]²⁻ und [Co(HF₂)₆]⁴⁻.

Hydrogendifluorokobaltates(II)

Cobalt(II)perchlorate and piperidinium hydrogendifluoride in non-aqueous solvents (*L*) yield complex compounds containing an HF₂-group as ligand, e.g. [Co(HF₂)L₅]⁺, [Co(HF₂)₂L₄], [Co(HF₂)₃L₃]⁻, [Co(HF₂)₄L₂]²⁻ and [Co(HF₂)₆]⁴⁻.

Einleitung

Das gestreckt gebaute HF₂⁻-Ion enthält eine Wasserstoffbrückenbildung¹ mit der relativ hohen Bindungsenergie von 58 ± 5 kcal/Mol². Es war daher zu erwarten, daß die HF₂⁻-Einheit als Ligand in Komplexbindungen fungieren kann. Komplexe, welche HF₂-Einheiten als Liganden enthalten, wurden noch nicht beschrieben.

In nichtwäßrigen Lösungsmitteln liegen zahlreiche Untersuchungen über Kobalt(II)komplexe^{3, 4} vor; Fluorokomplexe von Kobalt(II) sind

¹ S. W. Peterson und H. A. Levy, J. chem. Physics **20**, 704 (1952).

² T. C. Waddington, Trans. Faraday Soc. **54**, 25 (1958).

³ V. Gutmann, „Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions“, Springer-Verlag: Wien-New York 1968.

⁴ V. Gutmann, „New Pathways in Inorganic Chemistry“, Cambridge University Press 1968.

bekannt⁵⁻⁷. Als Donor für HF_2^- -Ionen ist in nichtwäßrigen Lösungen das Kaliumsalz wegen zu geringer Löslichkeit nicht geeignet, wohl aber z. B. Piperidiniumhydrogendifluorid. Es wurden Lösungsmittel verschiedener Donorzahl^{3, 4}, nämlich Dimethylsulfoxid (*DMSO*), N,N-Dimethylacetamid (*DMA*), Propandiol-1,2-carbonat (*PDC*) und Acetonitril (*AN*) herangezogen.

Experimenteller Teil

Acetonitril (Sohio, USA) wurde über P_2O_5 in N_2 -Atmosphäre unter Rückfluß erhitzt, fraktioniert und nach Erhitzen über geglühtem K_2CO_3 bei einem Rücklaufverhältnis 10 : 1 fraktioniert destilliert; Wassergehalt $< 10^{-3}$ Mol/l, $\kappa = 10^{-8}$ Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ bei 20°. Propandiol-1,2-carbonat (Chemische Werke Hüls) wurde 2mal (Rücklaufverhältnis 20 : 1) fraktioniert destilliert; Wassergehalt $< 10^{-3}$ Mol/l, $\kappa = 10^{-8}$ Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ bei 20°. N,N-Dimethylacetamid (Fluka) wurde im Vak. über CaH_2 erhitzt und 2mal über eine Vigreux-Kolonnen (Rücklaufverhältnis 20 : 1) fraktioniert destilliert; Wassergehalt $< 10^{-3}$ Mol/l, $\kappa = 10^{-7}$ Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ bei 20°. Dimethylsulfoxid (Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG.) wurde über CaH_2 im Vak. 10 Stdn. erhitzt und 2mal über eine Vigreux-Kolonnen (Rücklaufverhältnis 10 : 1) fraktioniert destilliert; Wassergehalt $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, $\kappa = 3 \cdot 10^{-8}$ Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ bei 20°.

Die Kobaltperchloratsolvate wurden durch Umsolvatisieren des Hydrates mit dem betreffenden Lösungsmittel hergestellt. Bei *DMA*, *PDC* und *AN* wurde Orthoameisensäuretriäthylester (Fluka) zur Entwässerung⁸ zugesetzt. Nach 20 Min. wurden die leicht flüchtigen Reaktionsprodukte abgesaugt, die Solvate mit absol. Äther ausgefällt und bei 50° im Vak. getrocknet. Mit Ausnahme des *DMSO*-Solvates sind die Solvate sehr hygroskopisch.

Piperidiniumhydrogendifluorid⁹ wurde in Wasser bei pH = 7 aus äquimolaren Mengen Piperidin und HF hergestellt, bei 50° zur Trockene eingedampft, in *AN* gelöst, mit Äther gefällt und durch Sublimation im Vak. bei etwa 80° gereinigt.

Zur potentiometrischen Verfolgung der Änderung der Fluoridionenkonzentration wurden versilberte Platinelektroden^{10, 11} verwendet.

Die spektrophotometrischen Messungen wurden mit einem Zeiss-PMQ II-Spektralphotometer ausgeführt, die IR-Messungen an einem Perkin-Elmer 237. Die Feststoffe wurden in Nujol aufgenommen.

Konzentrierte Lösungen von Kobalt(II)perchlorat und Piperidiniumhydrogendifluorid wurden in entsprechenden Mengen vereinigt, mit 1,2-Dichloräthan verdünnt, um bei der nachfolgenden Fällung mit absol. Äther das Ausfallen von überschüss. $[\text{PipH}][\text{HF}_2]$ oder von $[\text{PipH}][\text{ClO}_4]$ zu verhindern. Die ausgefällten Komplexe wurden filtriert, gewaschen und im Vak. vom Lösungsmittel befreit.

⁵ A. Kärtenacker, W. Finger und F. Hey, Z. anorg. Chem. **211**, 281 (1933).

⁶ C. R. Poulenc, Ann. chim. Phys. [7] **2**, 5 (1894).

⁷ W. Rüdorff, G. Lincke und D. Babel, Z. anorg. Chem. **320**, 150 (1963).

⁸ P. W. N. M. van Leeuwen und W. L. Groeneveld, Inorg. Nucl. Chem. Letters **3** (4), 145 (1967).

⁹ E. Neusser, Z. anorg. Chem. **244**, 13 (1940).

¹⁰ E. Müller und W. Schlüttig, Z. anorg. Chem. **121**, 178 (1922).

¹¹ E. Müller und W. Schlüttig, Z. anorg. Chem. **134**, 327 (1924).

Nach dem Lösen in verd. HNO_3 wurde Fluor nach der PbFCl -Methode bestimmt.

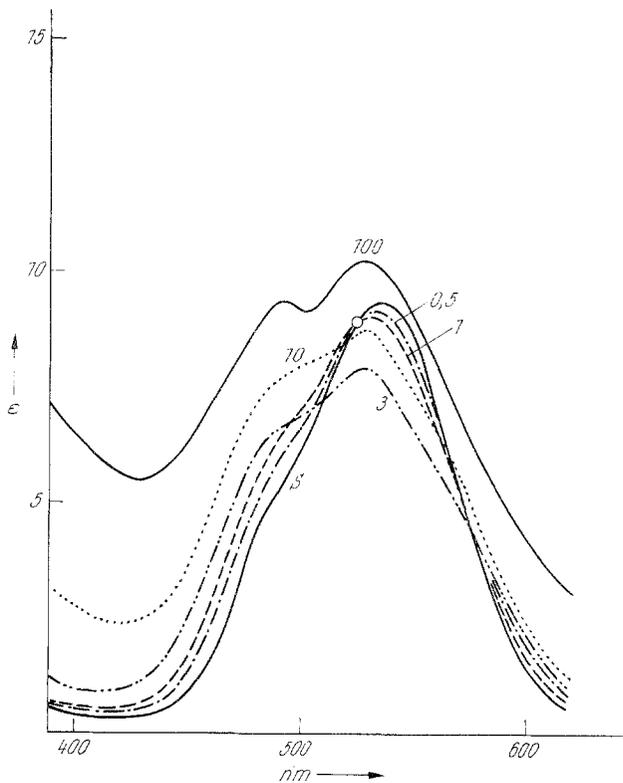


Abb. 1. Absorptionsspektren in *DMSO* (die Zahlen entsprechen dem Molverhältnis $\text{HF}_2^-/\text{Co}^{2+}$)

Ergebnisse

Folgende Komplexstufen wurden isoliert:

$[\text{Co}(\text{HF}_2)_2(\text{DMSO})_4]$	ber. F 16,9; gef. 16,2%
$[\text{PipH}][\text{Co}(\text{HF}_2)_3(\text{DMSO})_3]$	ber. F 22,8; gef. 23,2%
$[\text{Co}(\text{HF}_2)_2(\text{DMA})_4]$	ber. F 15,7; gef. 14,6%
$[\text{PipH}][\text{Co}(\text{HF}_2)_3(\text{DMA})_3]$	ber. F 21,8; gef. 22,8%
$[\text{PipH}]_2[\text{Co}(\text{HF}_2)_4(\text{DMA})_2]$	ber. F 30,0; gef. 30,9%
$[\text{Co}(\text{HF}_2)_2(\text{PDC})_4]$	ber. F 13,8; gef. 14,8%
$[\text{PipH}][\text{Co}(\text{HF}_2)_3(\text{PDC})_3]$	ber. F 20,0; gef. 19,2%
$[\text{PipH}]_2[\text{Co}(\text{HF}_2)_4(\text{PDC})_2]$	ber. F 25,6; gef. 25,2%
$[\text{Co}(\text{HF}_2)_2(\text{AN})_4]$	ber. F 25,2; gef. 26,2%
$[\text{PipH}]_2[\text{Co}(\text{HF}_2)_4(\text{AN})_2]$	ber. F 32,6; gef. 32,4%

Die Verbindungen zeigen im IR die H—F-Valenzschwingung im Bereich von 1100 cm^{-1} ähnlich wie im Piperidiniumhydrogenfluorid (1150 cm^{-1}).

Das Absorptionsspektrum des $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ im *DMSO* zeigt ein Maximum bei 538 nm und eine Schulter bei 485 nm (Abb. 1). Bei Zugabe von HF_2^- wandert beim Molverhältnis $x(\text{HF}_2^- : \text{Co}^{2+}) = 1$ die Schulter nach 500 nm, das Maximum nach 532 nm unter gleichzeitiger Extinktionsverminderung. Bei 525 nm wird ein isosbestischer Punkt beobachtet. Bis $x = 3$ zeigt das Spektrum nur geringe

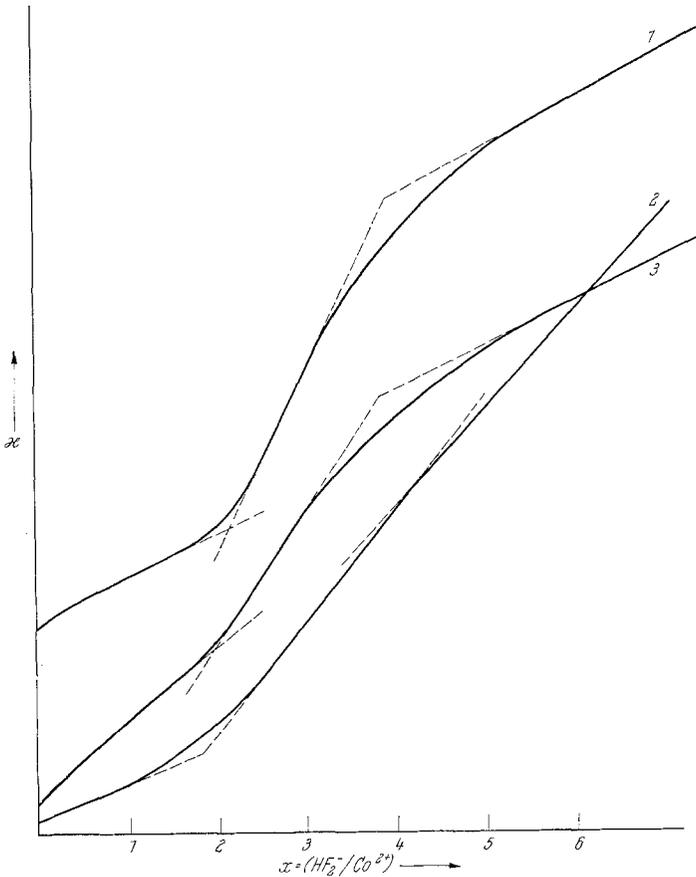


Abb. 2. Leitfähigkeitstitrationsen von $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ mit $[\text{PipH}][\text{HF}_2]$; (1) in *PDC*, (2) in *DMSO*, (3) in *AN*

Veränderungen (Maximum bei 530 nm, Schulter bei 490 nm). Von $x = 3$ bis $x = 10$ erfolgt nur ein geringes Ansteigen der Extinktion. Bei $x = 100$ hat sich bei 495 nm ein zweites Maximum mit $\epsilon = 10$ ausgebildet (Abb. 1).

In *DMA* zeigt das Kobalt(II)perchlorat ein Maximum bei 545 nm und eine schwach ausgebildete Schulter bei 500 nm. Bei nur geringfügigen Verschiebungen von Maximum und Schulter nimmt die Extinktion bis $x = 6$ ein wenig ab und nimmt dann wieder zu. Bei $x = 100$ zeigt das Spektrum 2 Maxima, nämlich bei 495 und 530 nm mit $\epsilon = 11$.

In *PDC* fällt bei $x = 2$ ein rotvioletter Niederschlag aus, der bei weiterem Zusatz von Piperidiniumhydrogendifluorid wieder in Lösung geht. Von

$x = 3$ bis $x = 100$ nimmt die Extinktion zu, neben dem Maximum bei 540 nm entsteht ein zweites bei 490 nm ($\epsilon = 10$).

In AN entsteht ein dunkelrotes Kolloid, welches bei $x = 2,0$ ausflockt. Bei $x = 3$ entsteht wieder eine klare Lösung. Die spektralen Veränderungen sind nicht stark ausgeprägt, erst bei $x = 10$ entsteht neben dem Maximum bei 525 nm ein weiteres bei 490 nm ($\epsilon = 9,5$).

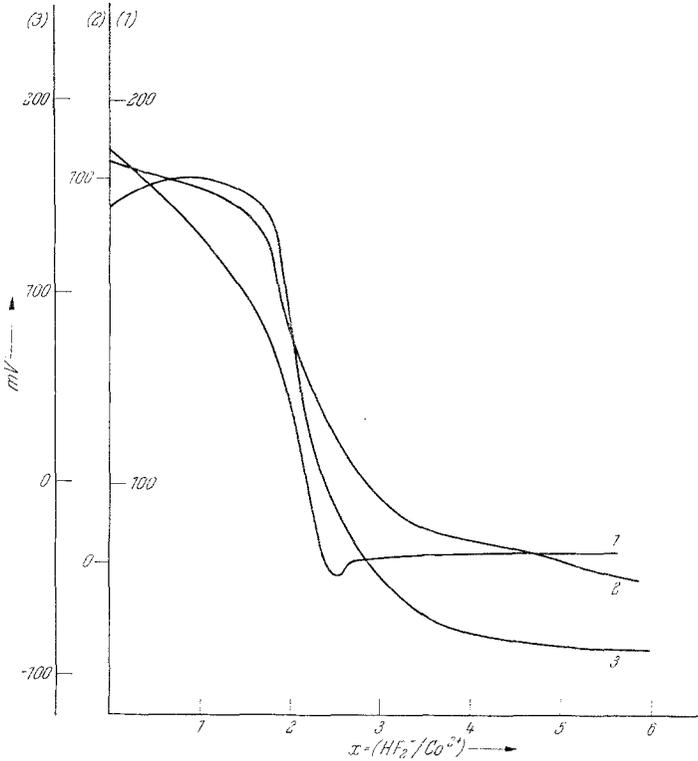


Abb. 3. Potentiometrische Titrationskurven von $Co(ClO_4)_2$ mit $[PipH][HF_2]$.
(1) In DMA, (2) in AN, (3) in PDC

Bei den Leitfähigkeitstitrationen ist in DMSO bei $x = 2$ ein deutlicher, bei $x = 4$ ein undeutlicher Knick beobachtbar. Beide Knickpunkte sind in AN und PDC gut ausgeprägt (Abb. 2).

Die potentiometrischen Titrations zeigen Wendepunkte bei $x = 2$ in PDC, AN und DMA (Abb. 3), jedoch nur ein allmähliches Absinken des Potentials in DMSO.

Diskussion

Die spektrophotometrischen Ergebnisse zeigen, daß in allen Systemen nur oktaedrische oder verzerrt oktaedrische Komplexformen vorliegen. Die Spektren sind von denjenigen der Fluorokobaltate¹², wie sie auch

¹² J. P. Young und I. C. White, Anal. Chem. **32**, 799 (1960).

aus hydratisiertem Tetraäthylammoniumfluorid und Kobaltperchlorat in *PDC* erhalten wurden, deutlich verschieden.

Bei großen Überschüssen von HF_2^- -Ionen entstehen in allen Lösungsmitteln idente Spektren mit Maxima zwischen 525 und 530 nm und zwischen 490 und 495 nm. Die Unabhängigkeit der Spektren vom Lösungsmittel läßt darauf schließen, daß Hexakishydrogendifluorokobaltate(II) $[\text{Co}(\text{HF}_2)_6]^{4-}$ vorliegen. In *DMSO*, einem Lösungsmittel hoher DZ_{SbCl_5} , sind höhere Überschüsse an HF_2^- -Ionen zur Ausbildung dieser Stufe erforderlich als in *AN* oder *PDC*. Die Isolierung dieser Komplexstufe gelang jedoch nicht.

In allen Lösungsmitteln entstehen die Formen $[\text{Co}(\text{HF}_2)_2L_4]$, welche in *AN* und *PDC* schwer löslich und auch aus *DMSO*- und *DMA*-Lösungen isoliert werden können. Die Bildung dieser Form bei $x = 2$ ergibt sich aus den potentiometrischen und konduktometrischen Titrationsen in *AN*, *PDC* und *DMA* (Abb. 2 und Abb. 3).

Trishydrogendifluorokobaltat wurde auch aus Lösungen in *DMSO*, *DMA* und *PDC* isoliert und Tetrakishydrogendifluorokobaltat aus *DMA*, *PDC* und *AN*.

Für die Ausbildung der Komplexstufen mit 2, 3 und 4 HF_2^- -Einheiten genügen stöchiometrische Mengen an HF_2^- -Ionen. Daraus ergibt sich, daß das HF_2^- -Ion eine relativ hohe Donorstärke besitzt, etwa zwischen derjenigen des Fluoridions und des Azidions.

Im Gegensatz zu Chloro-, Bromo-, Jodo- und den meisten Azidokomplexen von Kobalt(II), welche tetraedrischen Aufbau besitzen, sind sämtliche HF_2^- -Einheiten enthaltende Kobaltkomplexe oktaedrisch oder leicht verzerrt oktaedrisch aufgebaut. Das für die Komplexbildung verwendete HF_2^- -Ion besitzt einen geradlinigen, symmetrischen Aufbau und kann den sterischen Bedingungen des Fluoridions genügen (bekanntlich sind Fluorokomplexe von Kobalt(II) oktaedrisch gebaut)^{7, 12-17}.

Es ist anzunehmen, daß Hydrogendifluorokomplexe zahlreicher anderer Metallionen hergestellt werden können. Derartige Untersuchungen sowie Strukturaufklärungen sind im Gange.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, danken wir für die Förderung der Untersuchung.

Für die kostenlose Bereitstellung von Lösungsmitteln danken wir den Chemischen Werken Hüls und der Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG.

¹³ D. S. Crockett und H. M. Haendler, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4158 (1960).

¹⁴ H. G. v. Schnering, Z. anorg. Chem. **353**, 13 (1967).

¹⁵ A. Ludi und W. Feitknecht, Helv. chim. Acta **46**, 2226 (1963).

¹⁶ R. V. Pisarev, A. I. Belyaeva und P. P. Syrnikov, Sov. Phys. Solid State (engl. Übersetzung, American Institute of Physics) **8**, 627 (1966).

¹⁷ J. Ferguson, D. L. Wood und K. Knox, J. chem. Physics **39**, 881 (1963).