

Hexamethylphosphorsäuretriamid als Ligand, 3. Mitt.¹:

Umsetzungen von $[\text{Co}(\text{HMPT})_4]^{2+}$ mit Rhodanid-,
Cyanid- und Azidionen

Von

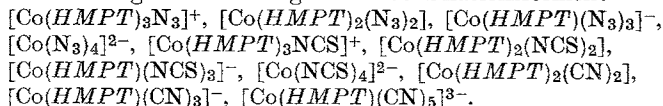
A. Weisz und V. Gutmann

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 22. August 1969)

Auf Grund spektrophotometrischer, potentiometrischer und konduktometrischer Befunde entstehen aus $[\text{Co}(\text{HMPT})_4]^{2+}$ in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) bei Zusatz von Pseudohalogenidionen folgende Koordinationsformen:



Hexamethyl Phosphoric Triamide as a Ligand, III: Reactions of $[\text{Co}(\text{HMPT})_4]^{2+}$ with Rhodanide, Cyanide, and Azide Ions, resp.

Spectrophotometric, potentiometric and conductometric results indicate that addition of pseudohalide ions to $[\text{Co}(\text{HMPT})_4]^{2+}$ in hexamethylphosphoramid (HMPT) leads to the following coordination forms: $[\text{Co}(\text{HMPT})_3\text{N}_3]^+$, $[\text{Co}(\text{HMPT})_2(\text{N}_3)_2]$, $[\text{Co}(\text{HMPT})(\text{N}_3)_3]^-$, $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{HMPT})_3\text{NCS}]^+$, $[\text{Co}(\text{HMPT})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Co}(\text{HMPT})(\text{NCS})_3]^-$, $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{HMPT})_2(\text{CN})_2]$, $[\text{Co}(\text{HMPT})(\text{CN})_3]^-$, $[\text{Co}(\text{HMPT})(\text{CN})_5]^{3-}$.

Einleitung

Die Substitution des ersten HMPT-Moleküls in der Koordinationssphäre des tetraedrischen $[\text{Co}(\text{HMPT})_4]^{2+}$ -Ions erfolgt leicht, da aus sterischen Gründen die Bindungslänge Zentralion—Solvensmolekül größer ist als beispielsweise in $[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{X}_2]^{2+}$. Bei Halogenidionen erfolgt die weitere Substitution um so leichter, je höher die Donorstärke ist.

¹ 2. Mitt.: V. Gutmann und A. Weisz, Mh. Chem. **100**, 2104 (1969).

² V. Gutmann, A. Weisz und W. Kerber, 1. Mitt.: Mh. Chem. **100**, 2096 (1969).

Während ein großer Überschuß von Chloridionen zur Bildung von $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ führt, liegt unter analogen Bedingungen mit Jodidionen in erster Linie $[\text{Co}(\text{HMPT})_3\text{J}]^+$ und nur in geringer Menge $[\text{Co}(\text{HMPT})_2\text{J}_2]$ vor¹. Bedingt durch die höhere Donorstärke von Pseudohalogenidionen³⁻⁵ sollte mit diesen vollständige Substitution möglich sein.

Experimenteller Teil

Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel wurden, wie beschrieben², gereinigt. Et_4NN_3 wurde aus HN_3 und Et_4NOH bereitet^{6, 7}, Et_4NSCN und Et_4NCN durch Umsetzung von Et_4NClO_4 mit KSCN bzw. KCN ⁸; sie wurden durch Umfällen mit Äther aus acetonischer Lösung gereinigt.

Die Untersuchungen erfolgten unter größtmöglichem Ausschluß von Feuchtigkeit. Es stand ein Zeiss-PMQ-II-Spektralphotometer und ein Philips-Leitfähigkeitsgerät PR 9501 in Verwendung. Für die potentiometrischen Titrationsen wurden folgende Elektroden verwendet: Tl/TlN₃, hergestellt durch Aufschmelzen von TlN₃ auf einen elektrolytisch mit Tl überzogenen Pt-Draht⁹; Ag/AgCN und Ag/AgSCN bestehend aus Silberelektroden¹⁰, auf denen sich im betreffenden System entsprechende Überzüge bilden⁵.

Ergebnisse

Im Kobalt(II)azidosystem in *HMPT* erscheint bei $x = 1$ eine flache Schulter zwischen 565 und 580 nm, eine weitere bei 610 nm, welche flach ansteigend zu einem Maximum bei 645 nm führt. Bei $x = 2$ ist die Schulter nach 630 nm und das Maximum nach 662 nm verschoben. Ein isosbestischer Punkt befindet sich bei 620 nm (Abb. 1). Bei $x = 3,75$ ist das Maximum bei 677 nm und ein weiteres ist bei 597 nm entstanden. Isosbestische Punkte werden bei 585, 605 und 633 nm gefunden (Abb. 2). Bei weiterer Azidionenzugabe wandert das Maximum unter gleichzeitiger Extinktionszunahme zu höheren Wellenlängen und aus der Schulter bei 650 nm entwickelt sich ein Maximum bei 655 nm. Bei 595 nm liegt ein isosbestischer Punkt (Abb. 3).

Die Molverhältniskurven zeigen Knickpunkte bei $x = 1$ und $x = 3$ (bei 670 nm), bei $x = 1, 2$ und 3 (bei 620 nm) und bei $x = 1$ und 2 (bei 595 nm) (Abb. 4). Bei $x = 2$ liegt ein Wendepunkt bei der potentiometrischen Titration, während bei der Leitfähigkeitstitration bis $x = 2$

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

⁴ V. Gutmann und G. Peychal-Heiling, Mh. Chem. **100**, 1423 (1969).

⁵ V. Gutmann und O. Bohunovsky, Mh. Chem. **99**, 740, 751 (1968).

⁶ V. Gutmann, G. Hampel und O. Leitmann, Mh. Chem. **95**, 1034 (1964).

⁷ J. I. Bryant und H. Rosenwasser, J. Chem. Educ. **39**, 296 (1962).

⁸ V. Gutmann und K. H. Wegleitner, Mh. Chem. **99**, 368 (1968).

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

¹⁰ E. Müller und W. Schluttig, Z. anorg. allgem. Chem. **121**, 178 (1922); **124**, 327 (1924).

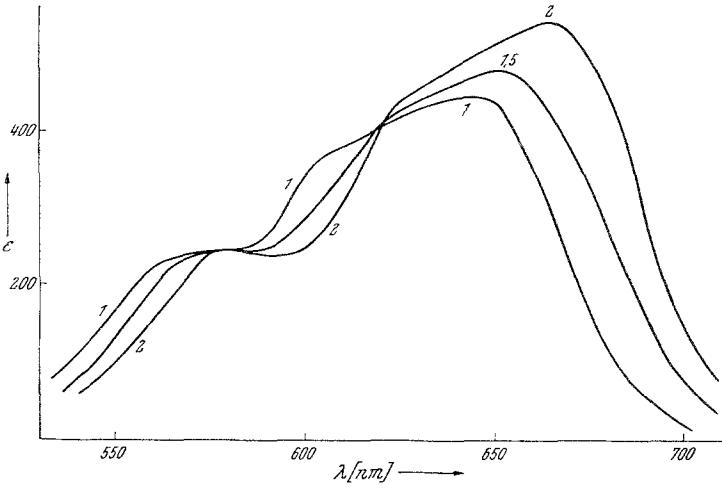


Abb. 1. Absorptionsspektren des $\text{Co}^{2+}/\text{N}_3^-$ -Systems in *HMPT* bei niederen Molverhältnissen. Die Zahlen bei den Kurven geben das Molverhältnis $\text{N}_3^- : \text{Co}^{2+}$ an

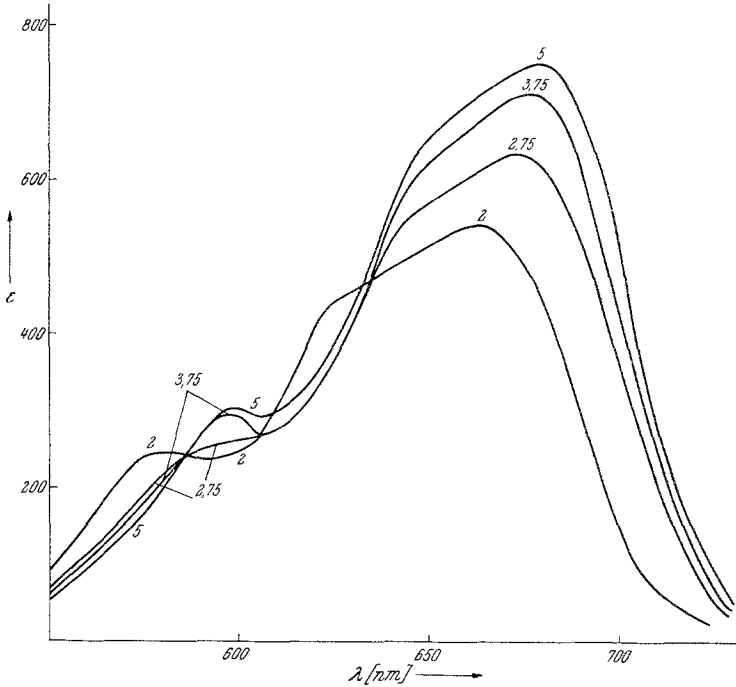


Abb. 2. Absorptionsspektren im System $\text{Co}^{2+}/\text{N}_3^-$ in *HMPT* bei höheren Molverhältnissen. Die Zahlen bei den Kurven geben das Molverhältnis $\text{N}_3^- : \text{Co}^{2+}$ an

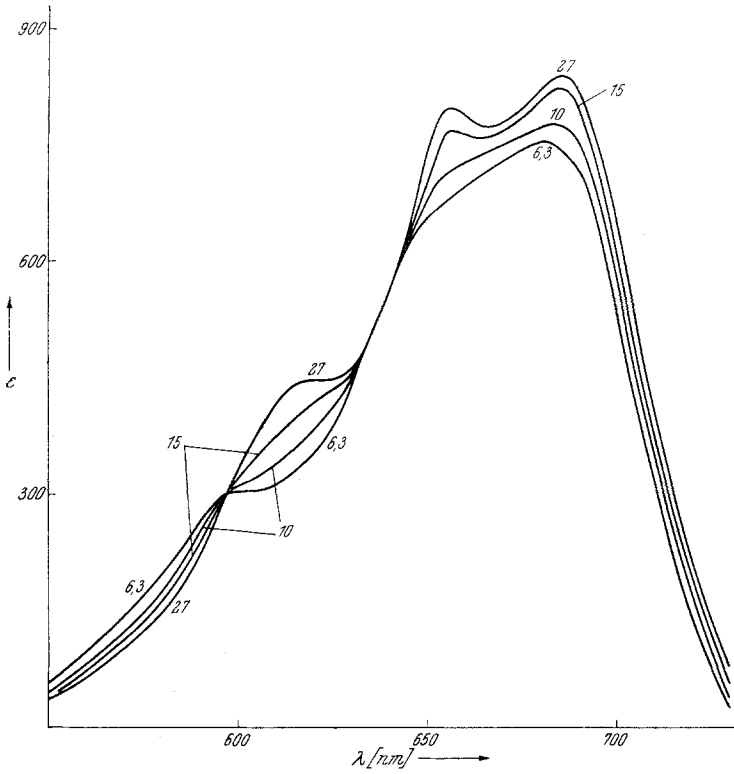


Abb. 3. Absorptionsspektren im Co^{2+}/N_3^- -System in *HMPT* bei hohen Molverhältnissen. Die Zahlen bei den Kurven geben das Molverhältnis $N_3^- : Co^{2+}$ an

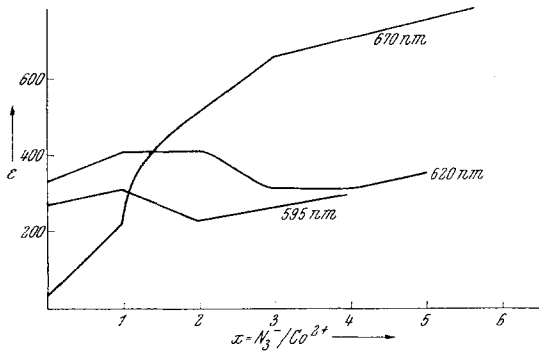


Abb. 4. Molverhältniskurven im Co^{2+}/N_3^- -System in *HMPT*

nur ein schwacher Anstieg, bis $x = 3$ ein stärkerer und ab $x = 3$ ein noch stärkerer Anstieg zu beobachten ist.

Im Kobalt(II)rhodanosystem in *HMP*T ist bei $x = 1$ ein Maximum bei 630 nm und Schultern bei 565 und 590 nm. Bei $x = 2$ liegt das Maxi-

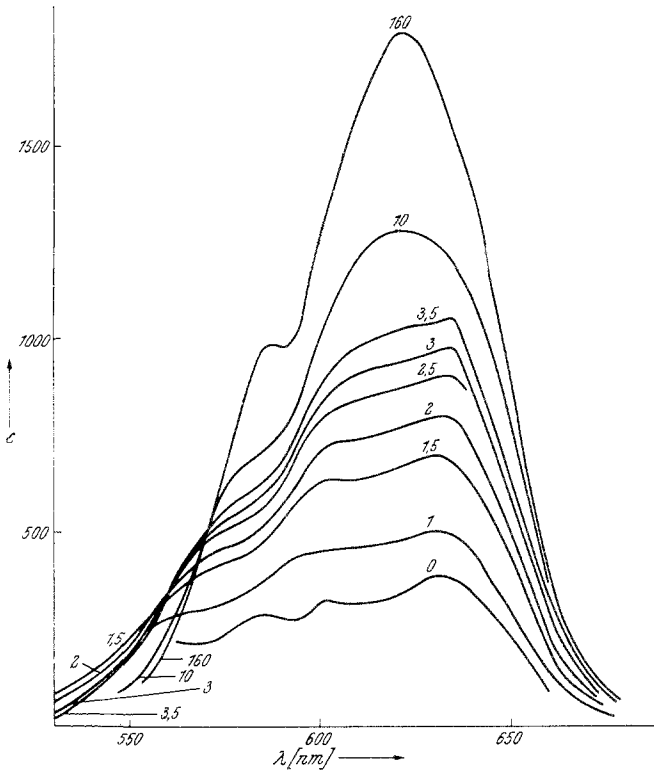


Abb. 5. Absorptionsspektren im $\text{Co}^{2+}/\text{NCS}^-$ -System in *HMP*T bei niederen Molverhältnissen. Die Zahlen bei den Kurven geben das Verhältnis $\text{NCS}^- : \text{Co}^{2+}$ an

mum bei 635 und die Schultern bei 575 bzw. 600 nm. Zwischen $x = 1,25$ und $x = 2,5$ tritt ein isobestischer Punkt bei 555 nm auf. Bei $x > 20$ bis $x = 160$ liegt das Maximum unter Extinktionszunahme bei 623 nm, und die Schulter bei 585 nm wird immer ausgeprägter. Isobestische Punkte findet man zwischen $x = 2,5$ und $x = 4$ bei 560 nm und zwischen $x = 6$ und $x = 160$ bei 570 nm (Abb. 5).

Die Molverhältniskurven zeigen lediglich Knickpunkte bei $x = 1$, die Konduktometrie bei $x = 1,9$; ein schleifender Wendepunkt tritt bei $x = 1$ bei der potentiometrischen Titration auf.

Im Kobalt(II)cyanosystem in *HMPT* sind die spektralen Veränderungen bis $x = 2$ aus Abb. 6 ersichtlich. Ein isosbestischer Punkt tritt bei 624 nm auf. Schon ab $x = 1,75$ wird die Bildung eines blaugrünen Niederschlages beobachtet. Bei $x = 2,5$ tritt eine Aufspaltung des Maximums zu solchen bei 592 und 605 nm auf. Bei $x = 3$ und $x = 4$ ist nur mehr das

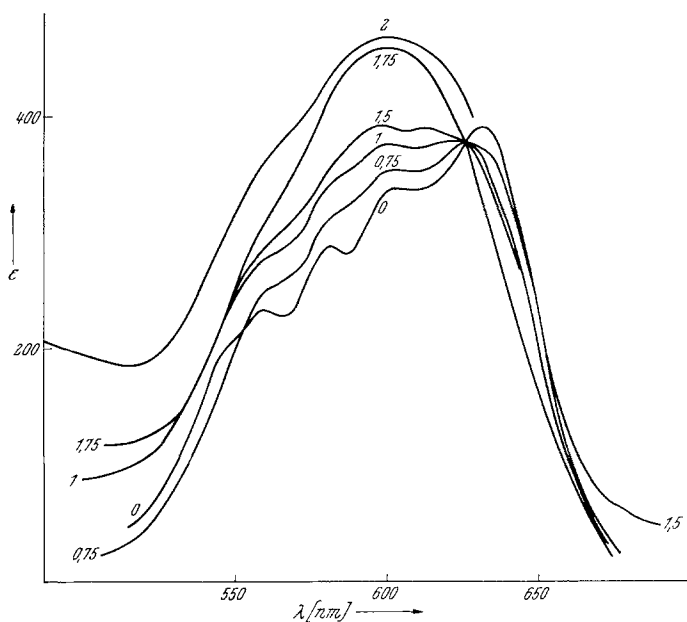


Abb. 6. Absorptionsspektren im System $\text{Co}^{2+}/\text{CN}^-$ bei niederen Molverhältnissen in *HMPT*. Die Zahlen bei den Kurven geben das Molverhältnis $\text{CN}^- : \text{Co}^{2+}$ an

zuletzt genannte Maximum festzustellen. Seine Extinktion nimmt von $x > 4$ an wieder ab (Abb. 7), während im nahen IR (bei 1050 nm) ein neues Maximum entsteht. Bei $x = 6$ hat der Niederschlag gelbe Farbe angenommen.

Die konduktometrische Titration liefert in Nitromethan einen scharfen Knickpunkt etwa bei $x = 2$ und einen schleifenden etwa bei $x = 5$.

Diskussion

Im Kobalt(II)azidosystem in *HMPT* wird die Charakteristik des Endspektrums bei $x = 10$ erkennbar; sie ist identisch mit dem von $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ in anderen Lösungsmitteln^{5, 9, 11}. Die Komplexform $[\text{Co}(\text{HMPT})(\text{N}_3)_3]^-$

¹¹ V. Gutmann und A. Scherhauser, *Inorg. Chim. Acta* **2**, 325 (1968).

ist bei $x = 3,75$ ziemlich vollständig ausgebildet, wie sich aus den Molverhältniskurven und der konduktometrischen Titrationskurve ergibt. Die drei isosbestischen Punkte zeigen, daß Triazido- und Tetraazidokomplex im Gleichgewicht vorliegen. Die elektroneutrale Species $[\text{Co}(\text{HMPT})_2(\text{N}_3)_2]$ herrscht bei $x = 2$ in der Lösung vor, wie die Ergebnisse der Spektrophotometrie, der Potentiometrie und der Konduktometrie erkennen

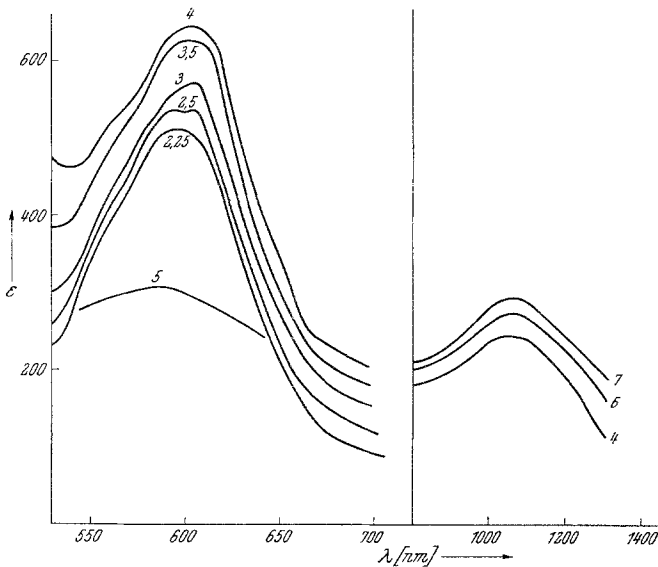


Abb. 7. Absorptionsspektren im System $\text{Co}^{2+}/\text{CN}^-$ bei höheren Molverhältnissen in *HMPT*. Die Zahlen bei den Kurven geben das Molverhältnis $\text{CN}^- : \text{Co}^{2+}$ an

lassen. Schließlich zeigen die Molverhältniskurven die Existenz von $[\text{Co}(\text{HMPT})_3(\text{N}_3)]^+$ an; ein isosbestischer Punkt beweist, daß diese Komplexform mit der elektroneutralen Species im Gleichgewicht steht.

Die Komplexe im Kobalt(II)—Rhodanosystem sind Isothiocyanatokomplexe (Bindung über das Stickstoffatom)¹². Bei $x = 1$ entspricht das Spektrum im wesentlichen dem Monoisothiocyanatokomplex $[\text{Co}(\text{HMPT})_3(\text{NCS})]^+$; die potentiometrische Titration und der Verlauf der Molverhältniskurven führt zu derselben Aussage. Zwischen $x = 1,25$ und $x = 2,5$ entsteht die elektroneutrale Komplexform $[\text{Co}(\text{HMPT})_2(\text{NCS})_2]$, welche mit der zuletzt genannten Species im Gleichgewicht steht (isosbestischer Punkt). Bei $x = 3,25$ liegt der Komplex $[\text{Co}(\text{HMPT})(\text{NCS})_3]^-$ vor und ab $x = 20$ ist der Tetrarhodanokomplex $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ klar zu erkennen; seine Bildung ist jedoch erst bei $x \approx 160$ abgeschlossen.

¹² D. Forster und D. M. L. Goodgame, *Inorg. Chem.* **4**, 715 (1965).

Der blaugrüne Niederschlag im Kobalt(II)—Cyanosystem ist der elektroneutralen Form $\text{Co}(\text{CN})_2$ zuzuschreiben, wobei über das Ausmaß der Koordination mit *HMPPT* keine Aussagen möglich sind. Seine Bildung ergibt sich aus der Leitfähigkeitskurve. Ein tetraedrischer Tricyanokomplex, wie er in Wasser auftritt¹³, ist in *HMPPT* nicht mit Sicherheit nachweisbar. Das Spektrum bei $x = 7$ zeigt Ähnlichkeit mit dem des in Propandiol-1,2-carbonat⁵, Wasser^{13, 14}, Äthylensulfit¹¹ vermuteten Pentacyanokomplexes. Die geringen Unterschiede lassen vermuten, daß es sich um die verzerrt oktaedrische Form $[\text{Co}(\text{HMPPT})(\text{CN})_5]^{3-}$ handelt.

Wie auch bei den Umsetzungen mit Halogenidionen wird das erste Molekül *HMPPT* in der Koordinationssphäre des Co^{2+} leicht substituiert, da die Solvatbindung im Tetrasolvatkomplex aus sterischen Gründen schwächer ist als im Monosolvat. Entsprechend der hohen Donorstärke von Azid- und Rhodanidion werden gegen sie auch die weiteren Solvensliganden leicht ausgetauscht, wobei die einzelnen Koordinationsformen miteinander im Gleichgewicht stehen. Die Tetraazido- und Tetrarhodanokomplexe zeigen in *HMPPT* dieselben Spektren wie in anderen Lösungsmitteln. Zur vollständigen Bildung des $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ -Komplexes ist in *HMPPT* etwa derselbe (fünffache) Azidionenüberschuß erforderlich wie in *DMSO*. Beim $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ ist in *HMPPT* ein vierzigfacher, in *DMSO* hingegen ein fünfzigfacher Überschuß an Rhodanidionen erforderlich. Im Cyanosystem tritt, wie auch in anderen Lösungsmitteln, die Bildung eines schwer löslichen Dicyanids sowie diejenige eines verzerrt oktaedrischen Pentacyanokomplexes auf.

¹³ T. Suzuki und T. Kwan, Nippon Kagaku Zasshi **87**, 395 (1966); Chem. Abstr. **65**, 13190 d (1966).

¹⁴ J. M. Pratt und R. J. P. Williams, J. Chem. Soc. [London] A **1967**, 81, 1291.