

## Einfluß der Anionensolvatation auf die Komplexbildung in Donorlösungsmitteln\*

Von

U. Mayer und V. Gutmann

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Wien

(Eingegangen am 2. März 1970)

Der Einfluß der Anionensolvatation auf die Komplexbildung in Donorlösungsmitteln wird folgendermaßen beschrieben: Der „thermodynamische Solvatationseffekt“ hängt vom Verhältnis der freien Solvatationsenthalpien zur freien Enthalpie des Gesamtvorganges der Komplexbildung ab; d. h., je geringer die Akzeptorstärke des Akzeptors, um so mehr wird durch die Solvatation die Donorstärke eines Anions im Vergleich zu derjenigen des Neutraldonors erniedrigt. Der „spezifische Solvatationseffekt“ bringt das spezifische Solvatisierungsvermögen eines Lösungsmittels gegenüber einem Anion (bei gegebenem Akzeptor) zum Ausdruck. Protonenhaltige Lösungsmittel, z. B. Wasser, Methanol, Essigsäure, Ameisensäure, Formamid, haben eine hohe Tendenz zur Wasserstoffbrückenwechselwirkung; sie solvatisieren Halogenid- und Pseudohalogenidionen wesentlich stärker als aprotische Donorlösungsmittel. Die Donorstärke eines anionischen Liganden wird in einem solchen Lösungsmittel entsprechend erniedrigt. Zum Vergleich der Stabilität eines Komplexes in verschiedenen Lösungsmitteln können ihre Donizitäten allein nicht herangezogen werden. Die „solvatisierenden“ Eigenschaften von Donorlösungsmitteln nehmen ab:  $\text{H}_2\text{O} > \text{ROH} \gg \text{DMSO} \approx \text{ES} > \text{AN} \approx \text{TMS} \approx \text{NM} \approx \text{DMF} > \text{DMA} > \text{HMPT}$ .

### *The Influence of Anion-Solvation on Complex Formation in Donor Solvents*

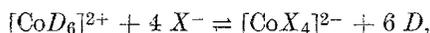
The said influence is described as follows: the “thermodynamic solvation effect” depends on the ratio of the free enthalpy of solvation to the free enthalpy of the complex forming reaction. It is increased by decreasing acceptor strength of the acceptor. The “specific solvation effect” is due to the specific solvating power of a solvent towards an anion (with given acceptor). Protonic solvents are known to have higher tendencies for hydrogen bridge interactions. They are stronger solvating agents for halide and pseudohalide ions than

---

\* Herrn Professor Dr. *Richard Kieffer* zum 65. Geburtstag gewidmet.

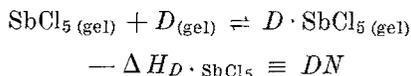
aprotic donor solvents. The donor properties of a donor anion is decreased in such solvents and the donicity alone is no longer a useful guide to estimate the relative stabilities of a complex in such media. The "solvating" properties of donor solvents decrease in the following order:  $H_2O > ROH \gg DMSO \approx ES > AN \approx TMS \approx NM \approx DMF > DMA > HMPT$ .

Die Komplexbildung zwischen dem Solvat z. B. eines Übergangsmetallions und Halogenid- oder Pseudohalogenidionen  $X^-$ , z. B.:

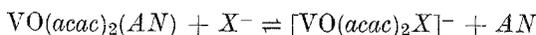


welche als Ligandentauschreaktion  $D \rightarrow X^-$  am Koordinationszentrum aufgefaßt werden kann, wird in der Gasphase durch die freie Reaktionsenthalpie bestimmt. Diese Größe ist jedoch aus experimentellen Gründen nicht zugänglich.

In gewisser Annäherung bewährt sich die Betrachtung der relativen Donoreigenschaften der Donorliganden, wie sie durch die sogenannte Donorzahl  $DZ_{SbCl_5}$ , welche im folgenden als Donizität  $DN$  bezeichnet wird, zum Ausdruck gebracht werden kann. Sie wird als  $-\Delta H_{D \cdot SbCl_5}$ -Wert für die Adduktbildung des Donors  $D$  mit  $SbCl_5$  in sehr verdünnter Lösung von 1,2-Dichloräthan definiert<sup>1-5</sup>.



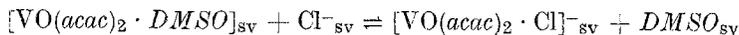
Die Donizitäten der Anionen wurden aus der Messung der Gleichgewichte



in Acetonitril — also nicht unter Bedingungen, die denen in der Gasphase ähnlich sind — abgeschätzt<sup>6</sup>.

Erfolgt die Komplexbildung nicht in der Gasphase, sondern in Lösung, so spielt die Solvatation der Reaktionsteilnehmer, vor allem die der freien Anionen  $X^-$  (Komplexionen wie  $[CoD_6]^{2+}$ ,  $[CoX_4]^{2-}$  etc. werden, bedingt durch großen Radius und teilweise Delokalisierung der Ladung, schwächer solvatisiert als  $X^-$ ) eine zusätzliche Rolle.

Die Ligandentauschreaktion



<sup>1</sup> V. Gutmann und E. Wychera, Rev. Chim. Min. **3**, 941 (1967).

<sup>2</sup> V. Gutmann und E. Wychera, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 257 (1966).

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

<sup>4</sup> V. Gutmann, Chimia **23**, 285 (1969).

<sup>5</sup> V. Gutmann, Rec. Chem. Progr. **30**, 169 (1969).

<sup>6</sup> V. Gutmann und U. Mayer, Mh. Chem. **99**, 1383 (1968).

in einem solvatisierenden Lösungsmittel, z. B. Acetonitril, erfolgt zwischen solvatisierten Einheiten. Wenn ein Anion gegenüber einem Neutraldonor bevorzugt solvatisiert wird, wird die relative Donorstärke des (gasförmigen) Chloridions durch die stärkere Solvataion im Vergleich zu derjenigen des (gasförmigen) Neutraldonors erniedrigt, d. h. die Umwandlung des *DMSO*-Komplexes in den Chlorokomplex wird in Acetonitril unvollständiger sein als in der Gasphase.

Der Einfluß der Solvataion auf das Ausmaß der Komplexbildung ist in diesem Falle relativ groß, weil die relativen Donorstärken von Neutraldonoren (*DMSO*) und Konkurrenzliganden ( $\text{Cl}^-$ ) ähnlich sind und weil die Akzeptorstärke des Akzeptors  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  gering ist und damit auch die Stabilitäten der Komplexe. Der Einfluß der Solvataion auf die Komplexbildung ist in zweifacher Hinsicht von Bedeutung:

1. Relative, gegen einen Bezugsakzeptor [z. B.  $\text{VO}(\text{acac})_2$ ] in einem solvatisierenden Lösungsmittel (z. B. Acetonitril) gemessene Donorstärken für Halogenid- oder Pseudohalogenidionen und Neutraldonoren sind nur bedingt anwendbare Richtwerte. Die Interpretation komplexchemischer Reaktionen auf der Basis dieser Werte ist nur dann sinnvoll, wenn die relativen Donorstärken von Neutraldonor und Ligand  $X^-$  deutlich verschieden sind, da in diesem Falle der Beitrag der freien Solvationsenthalpie von  $X^-$  im Vergleich zum  $\Delta G$ -Wert der Ligandenaustauschreaktion in der Gasphase verhältnismäßig klein ist.

2. Das Ausmaß der Komplexbildung zwischen einem gegebenen Akzeptor (z. B.  $\text{Co}^{2+}$ ) und gegebenen  $X^-$  in verschiedenen Donorlösungsmitteln (*D*) ist nicht nur von den relativen Donorstärken der Lösungsmittel, sondern auch von den Unterschieden ihres Solvationsvermögens für  $X^-$  abhängig.

Der Vergleich von Tab. 1 und Tab. 2 zeigt, daß für eine Reihe von Systemen Übereinstimmung zwischen experimentell beobachteter Stabilität der Komplexe (Tab. 2) und den gegen  $\text{VO}(\text{acac})_2$  ermittelten relativen Donorstärken (Tab. 1) besteht: Die Donorstärken der Liganden  $\text{J}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NCS}^-$  und  $\text{N}_3^-$  sind wesentlich größer als die Donorstärke von Nitromethan, und es erfolgt praktisch quantitative Bildung der entsprechenden  $[\text{CoX}_4]^{2-}$ -Komplexe schon bei stöchiometrisch erforderlichen  $X^-$ -Mengen. Auch die Existenz der  $[\text{CoX}_4]^{2-}$ -Komplexe mit  $X^- = \text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NCS}^-$  und  $\text{N}_3^-$  in den Lösungsmitteln Acetonitril, Propandiol-1,2-carbonat, Äthylensulfit und Aceton ist aus den in Tab. 1 angegebenen Donorstärken abzuleiten. Wegen der im Vergleich zu Nitromethan höheren Donorstärke dieser Lösungsmittel sind zur quantitativen Bildung der Komplexe Molverhältnisse erforderlich, die z. T. über das stöchiometrische Molverhältnis hinausgehen.

Tabelle 1. Freie Standard-Bildungsenthalpien  $\Delta G_{(\text{VO})}^0$  für die Bildung von  $[\text{VO}(\text{acac})_2 \cdot L]$  aus  $\text{VO}(\text{acac})_2$  und  $L$  in Acetonitril bei  $27^\circ$ ; *acac* = Acetylacetonat

Werte in Klammern: Donizitäten *DN*

Ligand <i>L</i>	$\Delta G_{(\text{VO})}^0$	Ligand <i>L</i>	$\Delta G_{(\text{VO})}^0$
$\text{N}_3^-$	$-4,20 \pm 0,05$	$\text{Cl}^-$	$-0,83 \pm 0,10$
$\text{CN}^-$	$-4,20^a$	<i>DMF</i> (26,6)	$-0,63 \pm 0,07$
$\text{NCS}^-$	$-2,69 \pm 0,05$	<i>TMP</i> (23,0)	$-0,24 \pm 0,08$
$\text{F}^-$	$-2,69^a$	$\text{Br}^-$	$+0,65 \pm 0,09$
<i>HMPT</i> (38,8)	$-2,50 \pm 0,04$	Aceton (17,0)	$+1,30^b$
Pyridin (33,1)	$-2,47 \pm 0,04$	<i>PDK</i> (15,1)	$+1,75^b$
<i>Ph}_3\text{PO}</i> (32,5)	$-2,11 \pm 0,06$	$\text{J}^-$	$\approx 2,00^c$
<i>DMSO</i> (29,8)	$-1,14 \pm 0,01$		

<sup>a</sup> Näherungswerte, Spektren ändern sich mit der Zeit.

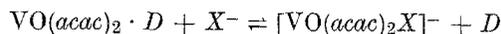
<sup>b</sup> Extrapolierte Werte.

<sup>c</sup> Abgeschätzte Richtwerte.

$\text{J}^-$  und  $\text{Br}^-$  sind wesentlich schwächere Donoren als *DMSO* und *HMPT*; die Bildung der Tetrahalogenocobaltate ist daher nicht zu erwarten und wird experimentell auch bei mehr als hundertfachem Überschuß dieser Anionen nicht beobachtet (Tab. 2). Im Gegensatz dazu tritt die Bildung des Tetrazidokomplexes erwartungsgemäß in beiden Lösungsmitteln ein. Auch die Bildung des Tetrarhodanokomplexes in *DMA* und *DMSO* entspricht den gegen  $\text{VO}(\text{acac})_2$  beobachteten relativen Donorstärken. Die hohe Donorstärke des Azidions kommt auch in den verhältnismäßig niedrigen Ligandenüberschüssen zum Ausdruck, die zur quantitativen Bildung von  $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$  erforderlich sind.

Andererseits werden eine Reihe von Abweichungen beobachtet: Die Donorstärke von  $\text{J}^-$  entspricht nach Tab. 1 etwa der von *AN*, *PDK* und *ES*. Da das Lösungsmittel in den etwa  $10^{-3}m$ -Kobalt(II)-perchloratlösungen in großem Überschuß gegenüber den Liganden vorliegt, ist die Bildung von  $[\text{CoJ}_4]^{2-}$  in *PDK*, *ES* und insbesondere Aceton überraschend. Analoges gilt für die Bildung von  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  in *DMA*, *DMSO* und *HMPT* sowie für die Existenz von  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  in *HMPT*.

Die unerwartete Bildung dieser Komplexe ist dadurch bedingt, daß die freien Reaktionsenthalpien der Gasphasereaktionen



für die betrachteten  $D \rightarrow X^-$ -Ligandenauschreaktionen dem Betrage nach verhältnismäßig klein sind. Die bevorzugte Solvatation der Anionen  $X^-$  beim Übergang von der Gasphase zur Lösungsphase wird daher eine starke Erniedrigung der Donorstärke von  $X^-$  gegenüber derjenigen des

Tabelle 2. Erforderliche Molverhältnisse  $v = c_{X^-}/c_{Co^{2+}}$  zur annähernd quantitativen Bildung der Tetrahalogeno- bzw. Pseudohalogenokomplexe von  $Co^{2+}$  in verschiedenen Donorlösungsmitteln  $D$ ; Konzentration von Kobalt(II)perchlorat  $\approx 10^{-3}$  mol/l (25° C)

Werte in Klammern: Donizitäten  $DN$

Donor ( $DN$ )	$X^-$	$J^-$	$Br^-$	$Cl^-$	$NCS^-$	$N_3^-$	Lit.
<i>NM</i> (2,7)		5	4	4	4	4	7, 8, 9
<i>AN</i> (14,1)		[13]	(40)	16	8	8	10-18
<i>PDK</i> (15,1)		8	5	5	4	4	15-17
<i>ES</i> (15,2)		(90)	(45)	15	8	8	19, 20
Aceton (17,0)		300	100	8	6	4	8, 21-25
Wasser (18,0)		[3000]	[3000]	[3000]	[3000]	[3000]	24, 26-28
<i>DMA</i> (27,8)		[330] <sup>a</sup>	[40] <sup>a</sup>	16	13	4	9, 16, 17
<i>DMSO</i> (29,8)		[40] <sup>c</sup>		200	200	20	6, 16-18, 29
<i>HMPT</i> (38,8)		[190] <sup>b</sup>	[490] <sup>a</sup>	460	160	27	30, 31

( ) [ $CoX_4$ ]<sup>2-</sup> noch nicht vollständig ausgebildet.

[ ] Kein [ $CoX_4$ ]<sup>2-</sup> nachweisbar.

<sup>a</sup> Gleichgewicht Dihalogeno—Trihalogenokomplex.

<sup>b</sup> Gleichgewicht Mono—Dijodokomplex.

<sup>c</sup> Gleichgewicht Solvatokomplex—Monojodoform.

<sup>7</sup> V. Gutmann und K. H. Wegleitner, Mh. Chem. **99**, 368 (1968).

<sup>8</sup> A. Turco, C. Pecile und M. Nicolini, J. Chem. Soc. **1962**, 3008.

<sup>9</sup> S. Buffagni und T. M. Dunn, J. Chem. Soc. **1961**, 5105.

<sup>10</sup> V. Gutmann, G. Hampel und J. R. Masaguer, Mh. Chem. **94**, 822 (1963).

<sup>11</sup> G. J. Janz, A. E. Marcinkovsky und H. V. Venkatasetty, Electrochim. Acta **8**, 867 (1963).

<sup>12</sup> M. Baaz, V. Gutmann, G. Hampel und J. R. Masaguer, Mh. Chem. **93**, 1416 (1962).

<sup>13</sup> W. Libuś, Roczniki Chem. **36**, 999 (1962).

<sup>14</sup> W. Libuś, Roczniki Chem. **35**, 411 (1961).

<sup>15</sup> V. Gutmann und K. Fenkart, Mh. Chem. **98**, 1 (1967).

<sup>16</sup> V. Gutmann und O. Bohunovsky, Mh. Chem. **99**, 740 (1968).

<sup>17</sup> V. Gutmann und O. Bohunovsky, Mh. Chem. **99**, 751 (1968).

<sup>18</sup> V. Gutmann und O. Leitmann, Mh. Chem. **97**, 926 (1966).

<sup>19</sup> V. Gutmann und A. Scherhauser, Mh. Chem. **99**, 1686 (1968).

<sup>20</sup> V. Gutmann und A. Scherhauser, Inorg. Chim. Acta **2**, 325 (1968).

<sup>21</sup> D. A. Fine, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1139 (1962).

<sup>22</sup> L. I. Katzin und E. Gebert, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5464 (1950).

<sup>23</sup> L. I. Katzin und E. Gebert, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5659 (1950).

<sup>24</sup> P. Senise, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4196 (1959).

<sup>25</sup> A. K. Babko und O. F. Drako, J. Gen. Chem. [USSR] **19**, 1809 (1949).

<sup>26</sup> V. Gutmann und U. Mayer, unveröffentlicht.

<sup>27</sup> M. Lehne, Bull. Soc. Chim. France **1951**, 76.

<sup>28</sup> M. Bobtelsky und K. S. Spiegler, J. Chem. Soc. **1949**, 143.

<sup>29</sup> V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **92**, 1261 (1961).

<sup>30</sup> V. Gutmann und A. Weisz, Mh. Chem. **100**, 2104 (1969).

<sup>31</sup> A. Weisz und V. Gutmann, Mh. Chem. **101**, 19 (1970).

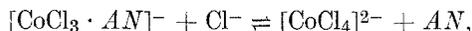
Neutraldonors  $D$  zur Folge haben, d. h. der Ligand  $X^-$  ist in der Lösungsphase im Vergleich zum Donor  $D$  (Tab. 1) ein weitaus schwächerer Ligand als in der Gasphase.

Ist der Akzeptor z. B. das (hypothetische)  $[\text{CoCl}_3]^-$ -Ion entsprechend der letzten Stufe der Komplexbildung



stärker als der Bezugsakzeptor  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , so wird die durch die Solvatation der Liganden  $X^-$  bedingte Verminderung des  $|\Delta G|$ -Wertes der Gasphasenreaktion einen kleineren Beitrag zum  $\Delta G$ -Wert der Gesamtreaktion liefern; die durch Solvatation von  $X^-$  bedingte Verminderung fällt nun weniger ins Gewicht, d. h., die Donorstärke der  $X^-$ -Ionen erscheint gegenüber Neutraldonoren größer als bei Vanadylacetylacetonat als Bezugsakzeptor.

Aus den spektrophotometrischen Untersuchungen geht hervor, daß die Akzeptoren  $[\text{CoX}_3]^-$  tatsächlich stärkere Akzeptoren sind als  $\text{VO}(\text{acac})_2$ . So wird z. B.  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  in Acetonitril bei etwa vierfachem Überschuß an  $\text{Cl}^-$  quantitativ gebildet (Tab. 2).



während  $[\text{VO}(\text{acac})_2 \cdot \text{Cl}]^-$  in Acetonitril auch bei 100fachem Überschuß an  $\text{Cl}^-$ -Ionen noch teilweise dissoziiert vorliegt<sup>6</sup>. Analoges gilt auch für den Vergleich von  $\text{VO}(\text{acac})_2$  sowohl mit  $[\text{CoJ}_3]^-$  als auch mit  $[\text{Co}(\text{NCS})_3]^-$ .

Die relativen Donorstärken von Halogenid- und Pseudohalogenidionen hängen also im Vergleich zu denen der Neutraldonoren in einem gegebenen Donorlösungsmittel von den relativen Akzeptorstärken der betrachteten Akzeptoren ab. Die beim Übergang aus der Gasphase in ein solvatisierendes Medium erfolgende Erniedrigung der Donorstärke von  $X^-$  wird um so weniger ins Gewicht fallen, je größer das Verhältnis der freien Enthalpie des Gesamtvorganges der Komplexbildung im solvatisierenden Medium zur freien Solvationsenthalpie ist.

Dies möge als „*thermodynamischer Solvatationseffekt*“ bezeichnet werden.

Verschiebungen der relativen Donorstärke von  $X^-$  und Neutraldonoren treten bei gegebenem Akzeptor dann ein, wenn sich die einzelnen Lösungsmittel in ihrem Solvatisierungsvermögen gegenüber den Liganden  $X^-$  unterscheiden.

Dieser Effekt soll im folgenden als „*spezifischer Solvatationseffekt*“ bezeichnet werden.

Tab. 2 zeigt, daß sich *DMA* und *DMSO* in ihren Donozitäten nur wenig unterscheiden, entsprechende  $[\text{CoX}_4]^{2-}$ -Komplexe in *DMA* aber bei wesentlich niedrigeren Molverhältnissen  $v$  gebildet werden als in

*DMSO*. Ferner unterscheiden sich die Molverhältnisse  $v$  für die Komplexe  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  und  $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$  in *DMSO* und *HMPPT* nur wenig, obwohl die Donizitäten der beiden Lösungsmittel deutlich verschieden sind.

In Äthylensulfit tritt die Komplexbildung erst bei höheren  $X^-$ -Überschüssen ein als in *PDK*, obwohl beide Lösungsmittel etwa die gleiche Donizität aufweisen. Ferner sind zur Bildung von  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  und  $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$  in *ES* etwa die gleichen Überschüsse erforderlich wie im erheblich stärker donierenden *DMA*.

Besonders drastisch sind die Abweichungen bei Aceton und Wasser (die annähernd gleiche Donizitäten aufweisen).  $[\text{CoX}_4]^{2-}$ -Komplexe werden in Wasser selbst bei fast tausendfachem Überschuß an  $X^-$  nicht gebildet<sup>26</sup>, während in Aceton sämtliche Tetrahalogeno- und Pseudohalogenokomplexe zugänglich sind.  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  und  $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$  werden schon bei stöchiometrischem Molverhältnis praktisch quantitativ gebildet.

Aufschluß über die Abweichungen zwischen beobachteter Stabilität der Komplexe von dem auf Grund der Donizitäten zu erwartenden Verhalten gibt der Vergleich des Solvatisierungsvermögens der verschiedenen Donorlösungsmittel für Liganden  $X^-$  in Tab. 3 und Tab. 4.

Tabelle 3. Differenzen  $\Delta G_{(D)}^0 - \Delta G_{(AN)}^0$  [kcal/mol] der freien Solvationsenthalpien von Liganden  $X^-$  im Lösungsmittel *D* und in Acetonitril (*AN*)

$X^-$	<i>D</i>	<i>NM</i>	<i>AN</i>	<i>TMS</i>	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	<i>DMF</i>	<i>DMA</i>	<i>DMSO</i>	<i>HMPPT</i>
$\text{J}^-$		0,3	0,0	0,0	-5,3	-3,3	0,3	0,9	-1,5	—
$\text{Br}^-$		—	0,0	—	-8,6	-5,7	1,0	2,4	-0,8	4,0
$\text{Cl}^-$		-1,9	0,0	-0,6	-12,0	-8,6	0,3	2,1	-1,0	3,5
$\text{NCS}^-$		-0,3	0,0	0,0	-5,2	-3,5	0,1	0,8	-1,6	1,1
$\text{N}_3^-$		-0,1	0,0	1,0	-8,9	-6,4	0,3	2,1	-1,6	3,4

Tabelle 4.  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  und  $\Delta S^0$  für die Solvataion von Halogenidionen in *DMSO* und Wasser

	Lösungsmittel	$\text{J}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{Cl}^-$
$\Delta G^0$ [kcal/mol]	<i>DMSO</i>	-47,5	-52,6	-56,4
	$\text{H}_2\text{O}$	-51,3	-60,4	-67,4
$\Delta H^0$ [kcal/mol]	<i>DMSO</i>	-56,8	-63,4	-67,9
	$\text{H}_2\text{O}$	-54,3	-64,7	-72,8
$\Delta S^0$ [cal/grad/mol]	<i>DMSO</i>	-31,4	-36,1	-38,4
	$\text{H}_2\text{O}$	-10,1	-14,4	-18,2

Die Werte in Tab. 3 wurden aus den von *Parker* und Mitarb.<sup>32, 33</sup> für verschiedene Lösungsmittel *D* angegebenen und auf ein Bezugslösungsmittel bezogenen Aktivitätskoeffizienten der Anionen berechnet, wobei berücksichtigt wurde, daß annähernd

$$\mu_{(D)} - \mu_{(AN)} = \Delta G^0_{(D)} - \Delta G^0_{(AN)}$$

gilt ( $\mu$  = partielle molare freie Enthalpie des Ions  $X^-$  im gegebenen Lösungsmittel). Die Werte der Tab. 4 wurden aus den thermodynamischen Daten für Wasser<sup>34, 35</sup> [mit  $\Delta H^0_{H_2O}(H^+) = -276$  kcal/mol und  $S^0_{H_2O}(H^+) \approx -5$  e. u.] aus den Solvatationsenthalpien von Alkalihalogeniden in *DMSO*<sup>36</sup> und den Werten in Tab. 3 berechnet.

Der Aufspaltung von  $\Delta G$  bzw.  $\Delta H$  für Salze in die Einzelionen-  
größen liegen die Ansätze

$$\mu_D(Ph_4As^+) - \mu_{AN}(Ph_4As^+) = \mu_D(Ph_4B^-) - \mu_{AN}(Ph_4B^-)$$

bzw.

$$\Delta H^0_{H_2O}(Ph_4As^+) - \Delta H^0_{DMSO}(Ph_4As^+) = \Delta H^0_{H_2O}(Ph_4B^-) - \Delta H^0_{DMSO}(Ph_4B^-)$$

zugrunde<sup>32, 33, 36</sup>.

Tab. 4 zeigt, daß die Solvatationsentropien in Wasser wesentlich kleiner sind als in *DMSO*, da letzteres im Vergleich zu Wasser eine wesentlich schwächer ausgeprägte Flüssigkeitsstruktur besitzt.

Tab. 3 zeigt, daß sich die Solvatationsvermögen der verschiedenen Lösungsmittel *D* z. T. beträchtlich unterscheiden. Von den aprotischen Lösungsmitteln solvatisiert *HMPT* bei weitem am schwächsten, *DMSO* relativ stark. Für das Chloridion beträgt z. B. der Unterschied der freien Solvatationsenthalpien in *HMPT* und *DMSO* 4,5 kcal/mol, entsprechend einer starken Erhöhung der effektiven Donorstärke des  $Cl^-$ -Ions in *HMPT* gegenüber derjenigen in *DMSO*. Der tatsächlich gewonnene Energiebetrag wird davon etwas abweichen, da er auch noch von der Solvatation der Komplexionen abhängt; jedenfalls handelt es sich hier aber um Energiebeträge, die denen von Ligandenauschreaktionen selbst entsprechen<sup>37</sup>. Die Bildung von  $[CoCl_4]^{2-}$  in *HMPT* aus dem lockeren

<sup>32</sup> R. Alexander und A. J. Parker, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5549 (1967).

<sup>33</sup> R. Alexander, E. C. F. Ko, A. J. Parker und T. J. Broxton, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5049 (1968).

<sup>34</sup> G. Kortüm, „Lehrbuch der Elektrochemie“, Verlag Chemie, Weinheim/B. 1957.

<sup>35</sup> G. H. Nancollas, „Interactions in Electrolyte Solutions“, Elsevier, London-New York 1966.

<sup>36</sup> E. M. Arnett und D. R. McKelvey, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2598 (1966).

<sup>37</sup> L. G. Sillen und A. E. Martell, „Stability Constants of Metal-Ion Complexes“, Chem. Soc. [London] (1964).

Solvatkomplex<sup>38</sup>  $[\text{Co}(\text{HMPT})_4]^{2+}$  findet damit eine zwanglose Erklärung. Auch die Tatsache, daß die Species  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  und  $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$  in *DMA* erheblich stabiler sind als in *DMSO*, ist darauf zurückzuführen, daß die Liganden in *DMA* wesentlich schwächer solvatisiert werden als in *DMSO* (Tab. 3).

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Vergleich der Komplexbildung in *DMA* und *ES* bzw. *PDK* und *ES*. Letztere sind sterisch ähnlich und haben gleiche Donizität; trotzdem wird die Komplexbildung mit  $X^-$  speziell mit  $J^-$  und  $\text{Br}^-$  in *ES* bei höheren Molverhältnissen  $v$  beobachtet als in *PDK*. Offenbar besitzt Äthylensulfit, bedingt durch Analogie im Molekülbau (pyramidaler Aufbau der Sulfitogruppe, leicht zugängliches positives Ende des Dipols) ein stärkeres Solvationsvermögen für Liganden  $X^-$ , ähnlich dem des *DMSO*. Dafür spricht auch, daß die Bildung von  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  und  $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$  in *ES* und *DMA* trotz großer Unterschiede der Donizitäten bei ähnlichen Molverhältnissen  $v$  beobachtet wird.

Die Tatsache, daß in *PDK* die Komplexbildung leichter erfolgt als in *AN*, kann sterische Ursachen haben. Analoges gilt für den Vergleich Aceton—Acetonitril, obwohl eine Gegenüberstellung der Molverhältnisse  $v$  für die Bildung von  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  und  $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$  auf eine etwas schwächere Solvataion der Liganden  $X^-$  in Aceton hindeutet.

Die Bildung des Tetrachlorocobaltates in *HMPT*, *DMSO* und *DMA* ist nunmehr auch mit den in Tab. 1 angegebenen relativen Donorstärken in Einklang zu bringen: obwohl die freie Enthalpie  $\Delta G^0_{(vO)}(\text{Cl}^-)$  erheblich kleiner ist als  $\Delta G^0_{(vO)}(\text{HMPT})$ , tritt Komplexbildung ein, da sich für *HMPT* „thermodynamischer Solvationsseffekt“ und „spezifischer Solvationsseffekt“ (*AN* solvatisiert stärker als *HMPT*) überlagern. Gleiches trifft für *DMA* zu, während beim *DMSO* der „thermodynamische Solvationsseffekt“ teilweise durch den „spezifischen Solvationsseffekt“ (*AN* solvatisiert schwächer als *DMSO*) kompensiert wird und demzufolge größere Molverhältnisse  $v$  zur Komplexbildung erforderlich sind.

Wasser nimmt gegenüber aprotischen Donorlösungsmitteln eine Sonderstellung ein. Nach Tab. 3 und 4 sind die freien Solvationsenthalpien von Halogenid- und Pseudohalogenidionen um rund 4 bis 15 kcal/mol negativer als in aprotischen Donorlösungsmitteln, entsprechend einer starken Basizitätsverminderung dieser Liganden in wäßrigen Lösungen. Die starke Solvataion der Anionen ist durch Wasserstoffbrückenwechselwirkungen bedingt.

Die starke Basizitätsverminderung der Liganden  $X^-$  in Wasser hat zur Folge, daß verschiedene in aprotischen Donorlösungsmitteln hoher Donizität beständige Komplexe in wäßriger Lösung nicht stabil sind.

<sup>38</sup> V. Gutmann, W. Kerber und A. Weisz, Mh. Chem. **100**, 2096 (1969).

$[\text{CoX}_4]^{2-}$ -Einheiten werden in Wasser selbst bei nahezu tausendfachem Überschuß nicht gebildet<sup>26</sup>, während in Aceton mit praktisch der gleichen Donizität die Komplexbildung z. T. schon bei niederen Molverhältnissen  $v$  quantitativ ist (Tab. 2).

In wäßrigem Medium wird auch bei großem Azidionenangebot nur Mono- und Diazidocobaltat gebildet<sup>24</sup>.  $\text{Co}^{2+}$  ( $c \approx 0,01$  mol/l) soll in konzentrierten wäßrigen KNCS-Lösungen überwiegend als Tetrahodanokomplex vorliegen<sup>27</sup>; der angegebene molare Extinktionskoeffizient  $\epsilon_{620} = 150$  steht jedoch im Widerspruch zu sämtlichen bisherigen Untersuchungen, wonach  $\epsilon_{620}$  in zahlreichen Lösungsmitteln (Tab. 2) Werte  $> 1600$  aufweist: der  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ -Komplex ist in einer  $\approx 8$ molaren KNCS-Lösung (sofern überhaupt) nur zu einigen Prozenten vorhanden<sup>26</sup>. Die Komplexe  $[\text{CoBr}_4]^{2-}$  und  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  werden in etwa  $10^{-3}m$  Kobalt(II)perchloratlösung auch bei 800- bzw. 1200fachem Überschuß an  $X^-$  nicht gebildet<sup>26</sup>. Nur in konzentrierten Bromwasserstoff- bzw. Chlorwasserstofflösungen werden einwandfrei die Spektren der Tetrahalogenkomplexe erhalten<sup>26</sup>.

$\text{Ni}^{2+}$  ist ein schwächerer Akzeptor als  $\text{Co}^{2+}$ , die Komplexbildung verläuft daher noch unvollständiger. Zusatz von  $\text{NaN}_3$  zu einer etwa  $10^{-3}m$  wäbr. Nickel(II)perchloratlösung führt auch bei hohem Azidionenangebot nur zu Monoazidonickel(II)<sup>39</sup>; Monochloronickel(II) ist nur in stark salzsauren Lösungen nachweisbar<sup>40</sup>. Im Gegensatz dazu werden Tetrachloro- und Tetrazidokomplexe in DMA (trotz höherer Donizität) schon bei wesentlich kleineren  $X^-$ -Überschüssen quantitativ gebildet<sup>41, 42</sup>.

Das Solvatationsvermögen protonenhaltiger Lösungsmittel, wie Methanol, Äthanol, Essigsäure etc., für Anionen nimmt eine Mittelstellung zwischen Wasser und aprotischen Donorlösungsmitteln ein. Methanol solvatisiert nach Tab. 3 schwächer als Wasser, aber stärker als aprotische Donorlösungsmittel.

Proll und Sutcliffe<sup>43</sup> haben die Komplexbildung von  $\text{Co}^{2+}$  mit  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{NCS}^-$  in Essigsäure untersucht. Die Donizität der Essigsäure ist nicht bekannt, doch darf auf Grund des Vergleiches der induktiven Effekte der OH- und  $\text{CH}_3$ -Gruppe angenommen werden, daß sie eher kleiner als die von Aceton ist. Dessen ungeachtet erfolgt die Komplexbildung durchwegs erst bei höheren Ligandenüberschüssen als in Aceton:  $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ ,  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  und  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  sind auch bei rund 400-, 150- und

<sup>39</sup> H. C. Egghart, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 1538 (1969).

<sup>40</sup> C. K. Jørgensen, „Inorganic Complexes“, Academic Press, London-New York 1963, p. 42.

<sup>41</sup> V. Gutmann und H. Bardy, Mh. Chem. **99**, 763 (1968).

<sup>42</sup> V. Gutmann und H. Bardy, Z. anorg. allgem. Chem. **361**, 213 (1968).

<sup>43</sup> P. J. Proll und L. H. Sutcliffe, J. Physic. Chem. **65**, 1993 (1961).

50fachem Ligandenüberschuß noch nicht quantitativ ausgebildet:  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  und  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  werden auch offensichtlich unvollständiger gebildet als in *DMA* (Tab. 2).

*Katzin* und Mitarb.<sup>22</sup> haben die Komplexbildung von  $\text{Co}^{2+}$  mit  $\text{Cl}^-$  und  $\text{NCS}^-$  in verschiedenen Alkoholen untersucht. Für Alkohole sind auf Grund rein induktiver Effekte Donizitäten bei etwa 18 bis 20 (ähnlich Wasser und Tetrahydrofuran) zu erwarten, nur im Falle sterischer Hinderung sind ihre Donorstärken geringer. Für die Adduktbildung von  $\text{SbCl}_5$  mit Äthanol und Isopropylalkohol werden  $-\Delta H$ -Werte von 15,6 bzw. 11,6 kcal/mol angegeben<sup>44</sup>. Äthanol und Isopropylalkohol wären demnach schwächere Donoren als Aceton, *AN* und *PDK*.

In Methanol wird bei  $c_{\text{Co}^{2+}} \approx 10^{-3}$  mol/l und etwa 20fachem Überschuß von  $\text{Cl}^-$  teilweise Trichlorocobaltat(II) neben vorwiegend Dichlorocobalt(II) gebildet<sup>22</sup>. In Isopropylalkohol verläuft die Bildung von Trichlorocobaltat(II) weitergehend und der Tetrachlorokomplex wird bei  $v \approx 800$  quantitativ gebildet<sup>46</sup>; der Tetrabromokomplex ist selbst bei  $v \approx 2200$  noch teilweise dissoziiert, und in Äthanol sind noch höhere  $\text{Br}^-$ -Überschüsse zur Komplexbildung erforderlich<sup>46</sup>.

In aprotischen Donorlösungsmitteln ähnlicher oder höherer Donizität wie *AN*, *PDK*, Aceton, *DMA* (Tab. 2), und auch in *THF*<sup>22</sup>, wird dagegen  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  schon bei Molverhältnissen  $v \approx 16$  quantitativ gebildet. Tetrachlorocobaltat(II) entsteht auch in Tetramethylensulfon (*DN* = 14,8) bei nahezu stöchiometrischem Molverhältnis  $v$  quantitativ<sup>45</sup>; das Verhalten in *TMS* entspricht somit erwartungsgemäß der in *PDK* (*DN* = 15,1) beobachteten Komplexstabilität (Tab. 2).

In den Thiocyanato—Kobalt(II)-Systemen liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei den Chlorokomplexen. Während in *AN*, *PDK*, Aceton und *DMA* der Tetrarhodanokomplex schon bei Molverhältnissen  $v \leq 13$  quantitativ gebildet wird (Tab. 2), konnten in Isopropylalkohol (ebenso wie in *t*-Butylalkohol) nur Di- und Trithiocyanatocobaltat(II) nachgewiesen werden<sup>23</sup>.

Die Reihung der Lösungsmittel betreffs ihrer solvatisierenden Eigenschaften für Anionen lautet:  $\text{H}_2\text{O} > \text{ROH} \gg \text{DMSO} \approx \text{ES} > \text{AN} \approx \text{TMS} \approx \text{NM} \approx \text{DMF} > \text{DMA} > \text{HMPT}$ .

Für die Unterstützung der Untersuchung danken wir dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

Abkürzungen: *NM* Nitromethan; *AN* Acetonitril; *ES* Äthylensulfid; *PDK* Propandiol-1,2-carbonat; *TMS* Tetramethylsulfon; *TMP* Trimethylphosphat; *DMF* Dimethylformamid; *DMA* Dimethylacetamid; *DMSO* Dimethylsulfoxid; *HMPT* Hexamethylphosphorsäuretriamid.

<sup>44</sup> Werte zitiert in *M. Webster*, Chem. Rev. **66**, 87 (1966).

<sup>45</sup> *C. H. Langford* und *P. O. Langford*, Inorg. Chem. **1**, 184 (1962).

<sup>46</sup> *W. Libus*, *A. Ugniewska* und *S. Minc*, Roczniki Chem. **34**, 29 (1960).