

## Das Perchloration als koordinierendes Anion in kristallisierten Co(II)- und Ni(II)-Solvaten\*

Von

V. Gutmann und H. Schmidt

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 7. Januar 1974)

*The Perchlorate Ion as Coordinating Ligand in Crystalline  
Solvates of Ca(II) and Ni(II)*

Solvates of Ni(II) and Co(II) are prepared from perchlorate solutions in acetic anhydride, methyl acetate and acetone. Analytical, spectrophotometric and IR-spectrographic results indicate in several cases the coordination of the perchlorate group in the inner coordination sphere.

### 1. Einleitung

Das Perchloration ist einer der schwächsten Anionenliganden. Bemerkenswerterweise tritt es bevorzugt in äußeren Koordinations-sphären<sup>1</sup> und nur in den wenigsten Fällen in der inneren Koordinations-sphäre auf<sup>2-4</sup>. Nach der chemischen Funktionslehre<sup>5</sup> ist bei gegebenem Koordinationszentrum und gegebenem Liganden die koordinative Bindung um so stärker, je schwächer die übrigen Liganden am Koordinationszentrum gebunden sind<sup>6</sup>: die *EPA*-Eigenschaften eines gegebenen Metallions sind um so stärker, je schwächer die übrigen Liganden an ihm koordiniert sind. Je geringer die Donizität<sup>7</sup> eines Lösungsmittels ist, um so eher sollte das Perchloration (als Konkurrenzligand) am Kation koordinieren, wie dies in Nickel—Acetonitril-Komplexen<sup>8</sup> der Fall ist.

Es wurde daher versucht, Perchlorsolvate mit Lösungsmittel-molekülen mittlerer Donizität (mit Lösungsmitteln sehr geringer Donizität ist die Bildung kristallisierbarer Solvate nicht zu erwarten), und zwar mit Aceton (*DN* = 17), Methylacetat (*MA*, *DN* = 16,5) und Essigsäureanhydrid (*AA*, *DN* = 10,5), herzustellen und diese zu charakterisieren.

\* Herrn Professor Dr. *Erich Hayek* zum 70. Geburtstag gewidmet.

### Experimenteller Teil

Die Lösungsmittel Methylacetat, Aceton und Essigsäureanhydrid wurden nach bewährten Methoden gereinigt und schließlich fraktioniert. Sie waren polarographisch rein und ihr „Wassergehalt“ (nach *Karl Fischer*) war kleiner als  $10^{-3}$  Mol/l. Die Herstellung und Handhabung der Solvate erfolgte wegen ihrer Feuchtigkeitsempfindlichkeit unter Verwendung einer Vakuumlinie und einer Dri-Lab-Dri-Train-Trockenkammer (Vacuum Atmosphere Corp.). Hähne und Ventile an Kolonnenköpfen und Austauschersäulen waren aus Teflon.

Metallperchlorat-hexahydrat (Fluka AG, Buchs) wurde im betreffenden Lösungsmittel gelöst, die Lösung über eine Austauschersäule mit Molekularsieb (Merck, Periform, 3 Å bzw. 4 Å) geleitet und anschließend mit Molekularsieb (Type 3 Å, Linde, Air Products Co.) 1 Stde. gerührt. In der Trockenkammer wurde vom Molekularsieb abfiltriert, der Metallkomplex durch Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. zur Kristallisation gebracht und in der Trockenkammer die Mutterlauge abfiltriert. (Beim Erwärmen der Lösung oberhalb 40 °C sind Explosionen möglich.) Die kristallisierten Solvate wurden von anhaftendem Lösungsmittel durch kurzes Absaugen im Ölpumpenvak. befreit.

Zur Herstellung der Komplexe vom Typ  $M(L)_n(H_2O)_2(ClO_4)_2$  wurde Metallperchlorathexahydrat (Fluka AG, Buchs) in Aceton bei etwa 40 °C gelöst. Nach Abkühlung und teilweisem Verdunsten des Lösungsmittels kristallisiert das Hexahydrat in langen Nadeln aus. Das gereinigte und getrocknete Hydrat wird zerkleinert und im Vak. 8 Stdn. bei 120 °C (Ölbad) erhitzt (Explosionsgefahr durch geringe Mengen Chloroxide, die sich in der Kühlfalle kondensieren!). Das entstandene Dihydrat enthielt Spuren Metalloxid. Der Kolben mit dem Dihydrat wurde gekühlt und das betreffende Lösungsmittel einkondensiert. Beim Erwärmen erfolgte Reaktion. Nach beendeter Reaktion wurde in der Trockenkammer von feinverteiltem Metalloxid abfiltriert und das Solvat im Vak. kristallisiert.

Beim Lösen von Metallperchlorat-hexahydrat in *AA* entsteht unter Wärmeentwicklung das Essigsäuresolvat  $[M(AcOH)_6(ClO_4)_2]^{10}$ . Wird dieses wiederholt in *AA* gelöst und im Vak. eingedampft, so erhält man nach dem Abnutschen und Evakuieren das *AA*-Solvat.

Die Perchlorate detonieren beim Erhitzen mit höchster Brisanz und können die Analysenapparatur zerstören, außerdem sind sie stark hygroskopisch. Die Proben müssen daher in dicht verschlossenen Behältern zur Analyse gelangen und dürfen ein Gewicht von 3 mg keinesfalls überschreiten. Durchgeführt wurde die Analyse in einem Analysenautomaten der Firma Perkin-Elmer Mod. 240 in dicht verschlossenen Aluminiumnöpfchen. Die Metallanalysen wurden komplexometrisch mit Titriplex-III ausgeführt. Die hydratwasserhaltigen Solvate des *MA* wurden in Methanol gelöst und nach *Karl Fischer* titriert. (Bei den Acetonsolvaten war dies nicht möglich, da Aceton mit dem *Karl Fischer*-Reagens reagiert.) Zur Bestimmung des Molekulargewichts der Solvate in Lösung wurden Messungen mit einem Dampfdruckosmometer (Fa. Knauer, Berlin) durchgeführt. Kobaltperchloratsolvat mit *MA* gibt purpurviolette Kristalle der Zusammensetzung  $Co(MA)_4(ClO_4)_2$ :

Ber. C 26,01, H 4,37, Co 10,81.  
Gef. C 25,82, 25,91, H 4,26, 4,23, Co 10,95, 10,90.

Nickelperchloratsolvat mit *MA* ist gelbgrün und hat die Zusammensetzung  $\text{Ni}(\text{MA})_4(\text{ClO}_4)_2$ :

Ber. C 26,02, H 4,37, Ni 10,80.  
Gef. C 25,74, 25,93, H 4,17, 4,25, Ni 10,84, 10,80.

Kobaltperchloratsolvat mit Aceton ist purpurviolett und hat die Zusammensetzung  $\text{Co}(\text{Aceton})_{2\frac{1}{3}}(\text{ClO}_4)_2$ :

Ber. C 21,37, H 3,59, Co 14,98.  
Gef. C 21,47, 21,20, H 3,55, 3,57, Co 14,86, 14,90.

Nickelperchloratsolvat mit Aceton ist gelbgrün und hat die Zusammensetzung  $\text{Ni}(\text{Aceton})_4(\text{ClO}_4)_2$ :

Ber. C 29,42, H 4,94, Ni 11,98.  
Gef. C 28,94, 29,08, H 4,85, 4,89, Ni 12,01, 11,98.

Kobaltperchloratdihydratsolvat mit *MA* ist rosarot und hat die Zusammensetzung  $\text{Co}(\text{MA})_{3\frac{1}{3}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ClO}_4)_2$ :

Ber. C 22,21, H 4,47, Co 10,90,  $\text{H}_2\text{O}$  6,66.  
Gef. C 21,85, 22,30, H 4,36, 4,39, Co 10,76, 10,85,  $\text{H}_2\text{O}$  6,50, 6,61.

Nickelperchlorathydratsolvat mit *MA* ist hellgrün und hat die Zusammensetzung  $\text{Ni}(\text{MA})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ClO}_4)_2$ :

Ber. C 24,43, H 4,78, Ni 9,96,  $\text{H}_2\text{O}$  6,11.  
Gef. C 23,97, 24,17, H 4,71, 4,73, Ni 10,07, 10,01,  $\text{H}_2\text{O}$  6,15, 6,12.

Kobaltperchloratdihydratsolvat mit Aceton: Der Kristallisationsprozeß des eingeeengten, sirupösen Konzentrates benötigte bei Zimmertemp. zwei Wochen. Die Solvatlösung wurde in der Trockenkammer offen stehen gelassen, damit weiter Aceton verdampfen konnte. Das Solvat ist rotviolett und hat die Zusammensetzung  $\text{Co}(\text{Aceton})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ClO}_4)_2$ :

Ber. C 17,58, H 3,93, Co 14,37.  
Gef. C 18,05, 18,21, H 3,91, 3,91, Co 14,38, 14,38.

Nickelperchloratdihydratsolvat mit Aceton ist gelbgrün und hat die Zusammensetzung  $\text{Ni}(\text{Aceton})_{2\frac{1}{2}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ClO}_4)_2$ :

Ber. C 19,59, H 4,23, Ni 13,68.  
Gef. C 20,04, 19,98, H 4,18, 4,20, Ni 13,75, 13,70.

Kobaltperchloratsolvat mit *AA* ist hellrosa gefärbt und hat die Zusammensetzung:  $\text{Co}(\text{AA})_2(\text{ClO}_4)_2$ :

Ber. C 20,80, H 2,62, Co 12,76.  
Gef. C 20,87, 20,78, H 2,58, 2,60, Co 12,90, 12,83.

Nickelperchloratsolvat mit *AA* ist hellgrün und hat die Zusammensetzung  $\text{Ni}(\text{AA})_2(\text{ClO}_4)_2$ :

Ber. C 20,81, H 2,62, Ni 12,71.  
Gef. C 20,98, 20,83, H 2,54, 2,60, Ni 12,68, 12,75.

Infrarotspektrographische Untersuchungen: Die Spektren wurden mit einem IR-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer, Mod. 457 in Nujol-Suspension aufgezeichnet. Die Schwingungen der Perchloratgruppe wurden nach *Hathaway* und *Underhill* indiziert<sup>2</sup>. Die Zuordnung der Acetonbanden erfolgte nach *Delepiane* und *Overend*<sup>11</sup> und *Forel Fouassier* und *Tranquille*<sup>12</sup>, die der Methylacetatbanden nach *Corval* und *Lecomte*<sup>13</sup>. Für Essigsäureanhydrid war keine vollständige Zuordnung der Banden zugänglich.

Tabelle 1. *IR-Spektren der Methylacetatsolvate*

Methylacetat	Kobalt-solvat	Nickel-solvat	Kobalt-solvat-dihydrat	Nickel-solvat-dihydrat	Zuordnung
			3490 ssb	3490 ssb	
1738 ss	1670 ss	1670 ss	3420 ssb	3420 ssb	H <sub>2</sub> O st
1237 ss	1300 s	1300 s	1680 s	1685 s	C=O st
		1135 sh	1310 s	1310 s	C—O st
	1110 s				ClO <sub>3</sub> st sy
		1115 s	1105 ssb	1070—1120 ssb	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> st as
	1000 s	1005 s	1025 m	1025 m	ClO* b as
840 s	930 m	915 m	930 m	930 m	C—C def
		930 m			↙ ClO st
	665 m	660 m			ClO <sub>3</sub> b sy
			630 s	625 s	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> b as
	610 m	610 s			ClO <sub>3</sub> b as

Tabelle 2. *IR-Spektren der Acetonsolvate*

Aceton	Kobalt-solvat	Nickel-solvat	Kobalt-solvat-dihydrat	Nickel-solvat-dihydrat	Zuordnung
			3500 ssb	3520 ssb	
1718 ss	1685 ss	1680 ss	3450 ssb	3440 ssb	H <sub>2</sub> O st
			1685 ss	1680 ss	C=O st
			1625 m	1625 m	H <sub>2</sub> O def
	1185 ss				
	1175 w				ClO <sub>2</sub> st sy
		1135 ssb	1130 ssb	1130 ssb	ClO <sub>3</sub> st as
	1110 ssb				ClO <sub>2</sub> st as
			1055 sh	1055 sh	
		1020 s			ClO* def as
			1030 s	1025 s	
	1015 s				ClO <sub>2</sub> * st as
895 w	930 m	920 m	925 m	925 m	C—C def
		930 sh			↙ ClO st
					ClO <sub>2</sub> * st bzw.
	655 m	640 m	635 sh	630 sh	ClO <sub>3</sub> def sy
	610 m	615 m	620 m	615 m	as

## Spektrophotometrische Messungen

*Absorptionsspektren.* Die Absorptionsspektren der Lösungen ( $c \approx 10^{-3}$  Mol/l) wurden mit einem Spektralphotometer Zeiss PMQ II im Bereich von 330—2000 nm punktweise gemessen. Aus den Meßpunkten wurden Absorptionskurven ( $\lambda$  gegen  $\epsilon$ ) gezeichnet und die Absorptionsmaxima nach der Methode von *Scheibe*<sup>14</sup> ermittelt. Bei den Absorptionsspektren der Kobalt(II)-Komplexlösungen wurde der Schwerpunkt der dritten Absorptionsbande ( $\bar{\sigma}_3$ ) durch Ausschneiden und Austarieren bestimmt.

*Reflexionsspektren.* Die Proben wurden in der Trockenkammer mit einer Achat-Vibrationskugelmühle 5 Stdn. gemahlen, das erhaltene Kristall-

Tabelle 3. IR-Spektren der Essigsäureanhydridsolvate

Essigsäureanhydrid	Kobaltsolvat	Nickelsolvat	Zuordnung
1812 ss	1765 ss	1760 ss	C=O st
1748 ss	1680 wb	1680 sh	C=O st
	1170 sb	1180 sb	ClO <sub>3</sub> st as
	1135 sb	1135 sb	ClO <sub>3</sub> st as
	1020 s	1020 s	ClO* def as
	930 m	930 m	ClO st
	640 m	640 m	ClO <sub>3</sub> def sy
	600 m	600 m	ClO <sub>3</sub> def as
	430 m	430 m	ClO r

Es bedeuten: ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, sh = Schulter, st = Valenzschwingung, def = Deformationsschwingung, r = Schaukelschwingung (rocking vibration), b = Knick-schwingung (bending vibration), sy = symmetrisch, as = antisymmetrisch. Ein Sternchen (\*) bezeichnet ein koordiniertes Atom.

pulver auf Glasplättchen (3 × 3 cm) aufgebracht und mit Quarzglasplättchen bedeckt. Ein etwa 3 mm breiter Rand aus Schliffett schützte die Solvate gegen Luftfeuchtigkeit während der Messung und gewährte gleichzeitig das Zusammenhalten der beiden parallelen Plättchen. Gemessen wurde mit einem Beckman DU-Spektrometer, Modell G 2400 mit Reflexionszusatz, gegen einen Magnesiumoxid-Standard. Das Spektrophotometer gestattete Messungen bis 1100 nm.

*Nickel(II)-Komplexe.* Man beobachtet drei Absorptionsbanden. Die erste Bande ( $\sigma_1$ ), die einem  ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ -Übergang zuzuordnen ist, tritt im Bereich 7,0—12,0 kK auf, die zweite Bande ( $\sigma_2$ ) einen  ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ -Übergang, beobachtet man bei 12,0—20,0 kK und die dritte Bande ( $\sigma_3$ ) liegt zwischen 21,0 und 30,0 kK; sie ist ein  ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$ -Übergang. Von den zwei möglichen spinverbotenen Übergängen ( $\sigma_4, \sigma_5$ ) ist bei den in dieser Arbeit untersuchten Komplexen nur  $\sigma_4$  sichtbar. Nach Festlegung der Bandenmaxima erhält man den Feldstärkeparameter  $Dq$  über die erste Bande ( $\sigma_1 = 10 Dq$ ). Den *Racah*-Parameter ( $B$ ) errechnet man dann unter Einbeziehung der Spin—Bahn-Kopplung nach einer Methode



Tabelle 5. *Ligandenfeldspektren der Kobaltsolvate*

Kobalt		$\sigma_3$ ( $\epsilon$ )	$\sigma_3$	( $\sigma_2$ )	$\sigma_1$ ( $\epsilon$ )	$Dq$	$B$	$Dq/B$	$\beta$
Methylacetat -solvat	tr.	20,79	18,59 (13,3)	18,80	6,98 (2,5)	754	854	0,885	0,88
	d. r.	20,79	18,59	18,76					
Methylacetat -solvat -dihydrat	tr.	21,23	18,98 (11,4)	19,31	7,58 (2,8)	824	852	0,965	0,875
	d. r.	21,98	20,58, 18,87	19,72					
Aceton -solvat	tr.	21,10	18,87 (14,6)	19,05	7,55 (3,7)	821	836	0,86	0,86
	d. r.	21,01	18,69 16,84	18,52					
Aceton -solvat -dihydrat	tr.	21,05	19,16 (12,3)	19,42	7,75 (3,3)	843	849	0,995	0,875
	d. r.	24,69	21,19 19,08	19,38					
Essigsäure -anhydrid -solvat	tr.	20,83	18,69 (20,2)	19,01	7,61 (3,6)	828	830	1,00	0,855
	d. r.	21,65	20,00 18,18	19,53					

von *Reedijk* et al.<sup>15</sup>. Die Spin—Bahn-Kopplungskonstante ( $\lambda$ ) läßt sich nach *Griffith*<sup>16</sup> ebenfalls aus den Ligandenfeldparametern berechnen.

*Kobalt(II)-Komplexe.* Im Absorptionsspektrum oktaedrischer Kobalt(II)-Komplexe beobachtet man zwei Banden stärkerer und eine oder zwei Banden schwächerer Intensität. Der ersten Absorptionsbande ( $\sigma_1$ ) wird der Übergang  $4 T_{2g} \leftarrow 4 T_{1g}$  (F) zugeschrieben, sie tritt im Bereich 5,5—11,0 kK auf. Die zweite Absorptionsbande ( $\sigma_2$ ) mit schwacher Intensität — hervorgerufen durch einen  $4 A_{2g} \leftarrow 4 T_{1g}$  (F)-Übergang — findet man im Bereich zwischen 12,0 und 17,0 kK. Die dritte Absorptionsbande ( $\sigma_3$ ) im Bereich 16,0—22,0 kK spaltet in zwei oder drei Komponenten auf und wird dem Übergang  ${}^2P, {}^2G, 4T_{1g} \leftarrow 4 T_{1g}$  (F) zugeschrieben. Eine spinverbotene Interkombinationsbande ( $\sigma_4$ ) findet man manchmal bei 10,0—13,0 kK. Zur Berechnung der Ligandenfeldparameter wurde eine Methode von *Reedijk* und *Driessen*<sup>17</sup> angewandt, bei der die Ursachen der Bandenaufspaltung (Spin—Bahn-Kopplung, Termwechselwirkungen) berücksichtigt wurden. In den Tab. 4 und 5 sind die Bandenlagen und deren molare Extinktionen  $\epsilon$  (nur für die Absorptionsspektren) zusammengestellt. Die Ligandenfeldparameter  $Dq$ ,  $B$ ,  $\beta$ ,  $Dq/B$  und —  $\lambda$  sind ebenfalls in den Tabellen enthalten. Die Bandenlagen sind in Kilokayser (kK) angegeben,  $Dq$ ,  $B$  und  $\lambda$  in  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\epsilon$  in  $1/\text{Mol} \cdot \text{cm}$ ;  $Dq/B$  und  $\beta$  sind dimensionslose Zahlen. Es bezeichnet tr. ein Absorptionsspektrum (Transmission) und d. r. ein Reflexionsspektrum (diffuse Reflexion).

### 3. Diskussion

Das Perchloration hat tetraedrische Struktur und läßt sich der Punktgruppe  $T_d$  zuordnen. Das fünfatomige Ion hat neun Normal-schwingungen, die sich auf fünf Schwingungsrassen verteilen. Von diesen tritt eine Rasse sowohl im Raman- als auch im IR-Spektrum nicht auf. Bei ionisch aufgebauten Perchloraten beobachtet man die dreifach entarteten Frequenzen  $\nu_3$  und  $\nu_4$ , von denen  $\nu_3$  als breite starke Bande mit einem schlecht definierten Maximum aufscheint. Die Frequenz  $\nu_1$  ist theoretisch IR-inaktiv, wird aber üblicherweise als eine sehr schwache Bande bei ca.  $930 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet, aus Gründen, die in der Deformation des Ions im Kristallgitter zu suchen sind.

Koordiniert das Perchloration über eines seiner Sauerstoffatome an ein Metallion, so sind die vier Sauerstoffatome nicht mehr gleichwertig und die Symmetrie des Ions erniedrigt sich zu  $C_{3v}$ . Nimmt das Perchloration in einem Kristallgitter eine Position ein, der bei zwei seiner Sauerstoffatome an ein Metallion (respektive zwei Metallionen) koordiniert sind, wird die Symmetrie weiter zu  $C_{2v}$  erniedrigt. Die Frequenzen  $\nu_3$  und  $\nu_4$  spalten bei  $C_{3v}$ -Symmetrie in zwei, bei  $C_{2v}$ -Symmetrie in drei Banden auf.

Bei allen Solvaten tritt eine Verschiebung der C=O-Valenzschwingung(en) zu kleineren, der C—O-Valenzschwingung zu größeren Wellenzahlen auf. Dies geht auf eine Schwächung der C=O-Doppelbindung bei Koordination an das Metallion zurück. Bindung des Carbonyl-

sauerstoffs an das Zentralion und Einbau des Liganden in das Kristallgitter beeinflussen auch die meisten anderen Schwingungen des Liganden durch „Behinderung“.

In den Methylacetatsolvaten von Kobalt und Nickel sind die  $\nu_3$ - und

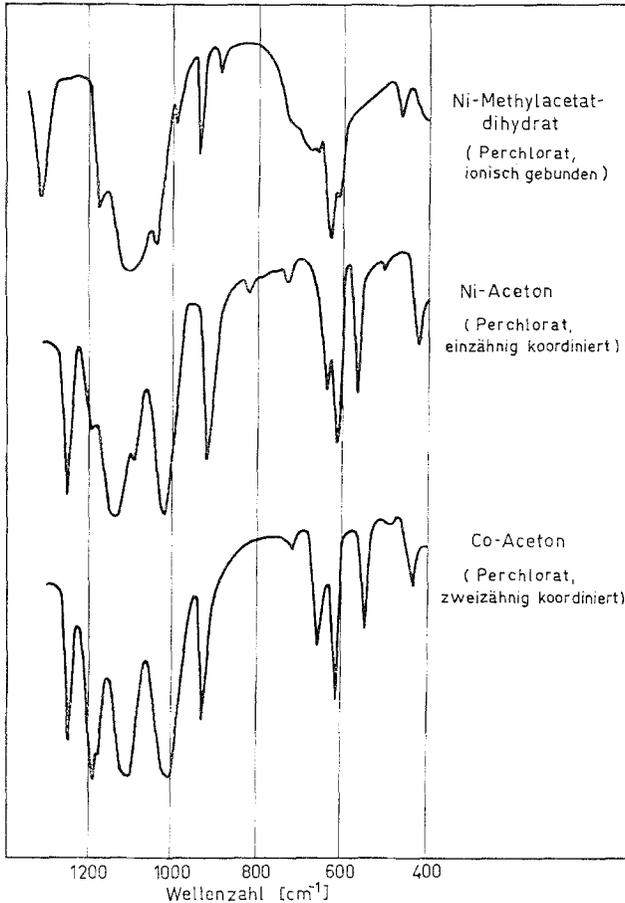


Abb. 1. Infrarotspektren von Perchloratsolvaten

$\nu_4$ -Normalschwingungen des Perchlorations in jeweils zwei Banden aufgespalten. Die Perchloratgruppe ist über eines ihrer Sauerstoffatome an das Metallion gebunden. Dies steht im Einklang mit der Elementaranalyse und dem oktaedrischen Ligandenfeld.

Die charakteristische breite Bande ( $\nu_3$ ) für das unkoordinierte Perchloration ist im Kobaltsolvatdihydrat in ihrem Erscheinungsbild erhalten, jedoch bereits aufgespalten und das Maximum nach höheren

Wellenzahlen hin verschoben. Auch  $\nu_4$  ist bereits andeutungsweise aufgespalten. Außer den zwei koordinierten Wassermolekülen zeigt die Elementaranalyse  $3\frac{1}{3}$  Methylacetatmoleküle pro Kobaltion. Im Komplex befinden sich koordiniertes und ionisches Perchlorat im Verhältnis 1:2 (ein Drittel koordiniert, zwei Drittel ionisch).

Beide Normalschwingungen des Perchlorations im Bereich  $1100\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) und  $600\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) sind im Nickelsolvatdihydrat breit und haben schlecht definierte Maxima. Elementaranalyse und Ligandenfeld bestätigten oktaedrischen Aufbau mit zwei Wassermolekülen und vier Methylacetatmolekülen: das Perchloration ist nicht koordiniert.

Addukte von Aceton mit Lewis-Säuren<sup>12, 18, 19, 20</sup> und Solvate von zweiwertigen Metallionen<sup>21</sup> sind in der Literatur beschrieben und deren IR-Spektren aufgezeichnet worden. Gegenüber dem IR-Spektrum des unkoordinierten Acetons werden Verschiebungen der Absorptionsbanden durch Koordination beobachtet, die in Art und Größenordnung bestätigt wurden.

Die  $\nu_3$ -Bande des Perchlorations ist im Kobaltsolvat mit Aceton in drei Linien aufgespalten. Das bedeutet, daß die Perchloratgruppe als zweizähliger Ligand fungiert. Die Elementaranalyse ergibt  $2\frac{1}{3}$  Acetonmoleküle pro Formeleinheit. Ein Sechstel der Perchlorate müßte einzähnig gebunden sein, was aber im IR-Spektrum nicht deutlich in Erscheinung tritt.

Die Aufspaltung der beiden Banden  $\nu_3$  und  $\nu_4$  im Nickelaceton-solvat zeigt, zusammen mit der Elementaranalyse, daß ein Solvat vorliegt, in dem an das Zentralion vier Acetonmoleküle und zwei Perchlorationen koordiniert sind.

Im Kobaltsolvatdihydrat verursacht einzähnige Koordination des Perchlorations an das zentrale Kobaltion die Aufspaltung der  $\nu_3$ - und  $\nu_4$ -Bande. Die Elementaranalyse bestätigt die Aussage des IR-Spektrums; demnach lagern sich zwei Wassermoleküle, zwei Acetonmoleküle und zwei Perchloratgruppen um das Zentralion und stellen jeweils einen Sauerstoff für die Koordination zur Verfügung.

Im IR-Spektrum des Nickelsolvatdihydrates sind kaum Unterschiede gegenüber dem Kobaltkomplex sichtbar. Die Elementaranalyse zeigt jedoch  $2\frac{1}{3}$  Moleküle Aceton pro Formeleinheit. Dies kann nur bedeuten, daß ein Sechstel der Perchlorationen unkoordiniert vorliegen.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen von *Hunt* und *Satchell* an Addukten von Essigsäureanhydrid mit Zinntetrachlorid<sup>22</sup> wird in den Solvaten von Ni(II) und Co(II) eine Verschiebung beider C=O-Valenzschwingungen zu kleineren Wellenzahlen beobachtet. Die Intensität der energieärmeren Bande (bei  $1680\text{ cm}^{-1}$ ) ist stark herabgesetzt. Die IR-Spektren des Kobalt- und Nickelsolvats sind praktisch ident. Jeweils zwei Banden im Bereich von  $1100\text{ cm}^{-1}$  und  $600\text{ cm}^{-1}$  deuten an,

daß die Perchlorationen als einzähnige Liganden fungieren. Essigsäureanhydrid stellt beide Carbonylsauerstoffe für die Koordination zur Verfügung.

Unter Einbeziehung aus der Literatur<sup>15, 17</sup> entnommener Ligandenfeldparameter, die aus Absorptionsspektren auf die gleiche Weise berechnet wurden wie in dieser Arbeit, kann man die Liganden folgendermaßen in die *spektrochemische Serie* einordnen:

Co<sup>2+</sup>:  $MA < DMSO < \text{Aceton} < AA < DMF < EtOH < H_2O \ll AN$

Ni<sup>2+</sup>:  $MA < DMSO < \text{Aceton} < MeOH \approx AA < H_2O \ll AN$ .

Tabelle 6. *Dq*-Werte für Kobalt- und Nickelsolvate

	Kobalt(II)		Nickel(II)	
	<i>Dq</i> , gem.	<i>Dq</i> , ber.	<i>Dq</i> , gem.	<i>Dq</i> , ber.
$M(H_2O)_6(ClO_4)_2$	880		860	
$M(MA)_6(ClO_4)_2$	754		746	
$M(\text{Aceton})_6(ClO_4)_2$	821		800	
$M(MA)_4(H_2O)_2(ClO_4)_2$	(824)	796	787	785
$M(\text{Aceton})_4(H_2O)_2(ClO_4)_2$	843	841	816	821

Für die *nephelauxetische Serie* ergibt sich die folgende Reihung der Liganden:

Co<sup>2+</sup>:  $MA > \text{Aceton} \approx DMSO \approx DMF > AA \approx EtOH > H_2O > AN$

Ni<sup>2+</sup>:  $MA > \text{Aceton} > DMSO > MeOH > AA \approx H_2O > AN$ .

Es bedeuten: *AN* = Acetonitril; *MeOH* = Methanol; *EtOH* = Äthanol; *DMF* = N,N-Dimethylformamid; *DMSO* = Dimethylsulfoxid; *MA* = Methylacetat; *AA* = Essigsäureanhydrid.

Die empirische Regel der „mittleren Umgebung“ besagt, daß die *Dq*-Werte von gemischten Komplexen  $[MA_nB_{6-n}]$  sich näherungsweise durch lineare Interpolation zwischen den *Dq*-Werten für  $[MA_6]$  und  $[MB_6]$  ergeben<sup>23</sup>:

$$Dq ([MA_nB_{6-n}]) \approx \frac{n}{6} Dq ([MA_6]) + \frac{6-n}{6} Dq ([MB_6]).$$

Wendet man diese Regel auf die Methylacetat- und Acetonsolvate an, stimmen die berechneten mit den gemessenen Werten innerhalb der Fehlergrenzen überein (Tab. 6).

Der aus dem Spektrum ermittelte  $Dq$ -Wert für  $\text{Co}(\text{MA})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ClO}_4)_2$  stimmt jedoch mit dem berechneten Wert nicht überein, da der ersten Absorptionsbande eine OH-Oberschwingung von koordiniertem Wasser<sup>24, 25</sup> überlagert ist und das Maximum nicht exakt bestimmt werden konnte.

Die Relevanz der Regel der „mittleren Umgebung“ läßt Schlüsse auf den Aufbau der Komplexe in Lösung zu. Wie oben erörtert wurde, liegen die Solvate in kristallisierter Form mit verschiedenartig koordinierten Perchlorationen und wechselnder Anzahl koordinierter Lösungsmittel vor. Stimmen die aus den Transmissionsspektren ermittelten  $Dq$ -Werte mit den für die „mittlere Umgebung“ berechneten überein, so bedeutet das, daß die Solvate in Lösung folgendermaßen aufgebaut sind: bei den Metallperchloraten sind sechs Lösungsmittelmoleküle um das Zentralion angeordnet, bei den Metallperchloratdihydraten sind zwei Moleküle Wasser und vier Lösungsmittelmoleküle an das Metallion koordiniert.

Das Ligandenfeld ist allgemein bei Kobalt(II)-komplexen stärker als bei Nickel(II)-komplexen<sup>17</sup>. Auch bei den hier untersuchten Komplexen kommt dies in den  $Dq$ -Werten zum Ausdruck. Die Ausnahme bei den Essigsäureanhydridkomplexen geht wahrscheinlich auf die Tatsache zurück, daß Essigsäureanhydrid als Bidentat wirkt. Auch bei Komplexen mit Bipyridin<sup>17</sup> oder Diäthylmalonat<sup>26</sup> wird dieser Effekt beobachtet.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

### Literatur

- <sup>1</sup> M. T. Beck, *Coord. Chem. Revs.* **3**, 91 (1968); M. Lederer, M. Mazzei, *J. Chromatogr.* **35**, 201 (1968).
- <sup>2</sup> B. J. Hathaway und A. E. Underhill, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3091.
- <sup>3</sup> B. J. Hathaway, D. G. Holah und M. Hudson, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4586.
- <sup>4</sup> M. R. Rosenthal, *J. Chem. Educ.* **50**, 331 (1973).
- <sup>5</sup> V. Gutmann, *Chemische Funktionslehre*. Wien-New York: Springer, 1971.
- <sup>6</sup> V. Gutmann und R. Schmid, *Coord. Chem. Revs.* im Druck.
- <sup>7</sup> V. Gutmann, *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*. Wien-New York: Springer, 1968.
- <sup>8</sup> A. E. Wickenden und R. A. Krause, *Inorg. Chem.* **4**, 404 (1965).
- <sup>9</sup> C. D. Hurd und J. S. Strong, *Anal. Chem.* **23**, 542 (1951).
- <sup>10</sup> P. W. N. M. Van Leeuwen und W. L. Groeneveld, *Rec. Trav. Chim. Pays-bas* **87**, 86 (1968).
- <sup>11</sup> G. Dellepiane und J. Overend, *Spectrochim. Acta* **22**, 596 (1966).
- <sup>12</sup> M. T. Forel, M. Fouassier und M. Tranquille, *Spectrochim. Acta* **26 A**, 1761 (1970).

- <sup>13</sup> *M. Corval* und *K. Lecomte*, *Microchim. Acta* **25** (1955).
- <sup>14</sup> *C. K. Jørgensen*, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, S. 93. London: Pergamon. 1962.
- <sup>15</sup> *J. Reedijk*, *P. W. N. M. Van Leeuwen* und *W. L. Groeneveld*, *Rec. Trav. Chim. Pays-bas* **87**, 129 (1968).
- <sup>16</sup> *J. S. Griffith*, *Theory of Transition-metal Ions*, S. 307. Cambridge: University Press. 1961.
- <sup>17</sup> *J. Reedijk*, *W. L. Driessen* und *W. L. Groeneveld*, *Rec. Trav. Chim. Pays-bas* **88**, 1095 (1969).
- <sup>18</sup> *D. Cassimatis* und *B. P. Susz*, *Helv. Chim. Acta* **43**, 852 (1960).
- <sup>19</sup> *M. Zackrisson* und *K. J. Alden*, *Acta Chem. Scand.* **14**, 994 (1960).
- <sup>20</sup> *P. N. Gates* und *E. F. Mooney*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 839 (1968).
- <sup>21</sup> *W. L. Driessen* und *W. L. Groeneveld*, *Rec. Trav. Chim. Pays-bas* **88**, 977 (1969).
- <sup>22</sup> *P. Hunt* und *D. P. N. Satchell*, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5437.
- <sup>23</sup> *H. L. Schäfer* und *G. Gliemann*, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, S. 85. Frankfurt a. Main: Akademische Verlagsges. 1967.
- <sup>24</sup> *W. Kaye*, *Spectrochim. Acta* **7**, 181 (1955).
- <sup>25</sup> *F. Goddu* und *D. A. Delker*, *Anal. Chem.* **32**, 140 (1960).
- <sup>26</sup> *W. L. Driessen*, *W. L. Groeneveld* und *F. W. Van der Wey*, *Rec. Trav. Chim. Pays-bas* **89**, 353 (1970).

*Prof. Dr. V. Gutmann*  
*Institut für Anorganische Chemie*  
*Technische Hochschule Wien*  
*Getreidemarkt 9*  
*A-1090 Wien*  
*Österreich*