

Bemerkungen über Thermochemie von Kobalt(II)chloridlösungen in organischen Medien, 1. Mitt.:

Lösungen in verschiedenen Alkoholen*

Von

Kozo Sone, Yutaka Fukuda, Junko Mizusaki und Kazuko Moriyama

Abteilung Chemie, Fakultät der Naturwissenschaften,
Ochanomizu-Universität, Otsuka, Tokyo, Japan

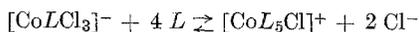
Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 26. August 1975)

Remarks on the Thermochemism of Organic Solutions of Cobalt(II) Chloride, I.: Solutions in Various Alcohols

The thermochemism of solutions of cobalt(II) chloride in methanol, ethanol, n- and iso-propyl, n-, iso- and sec. butyl alcohol was studied spectrophotometrically. The blue color of these solutions fades with decreasing temperature, solutions in primary alcohols being especially variable, becoming pink at sufficiently low temperature. Solutions in secondary alcohols are, on the other hand, much less variable. The thermochemism can be ascribed, in general, to the shift of the equilibrium

$[\text{CoL}_2\text{Cl}_2] + (3 - 4) L \rightleftharpoons ([\text{CoL}_5\text{Cl}]^+ \text{ or } [\text{CoL}_6]^{2+}) + (1 - 2) \text{Cl}^-$
(*L*: solvent molecule). In the case of methanol, however, the two equilibria



and



seem to be shifted one after another. The significance of the difference between primary and secondary alcohols is briefly discussed in connection with some related effects, i.e. the pressure effect studied by *Kitamura* and *Osugi*⁷ and the water effect found by *Kato* et al.¹⁰.

Einleitung

Die Farbänderungen der wäßrigen und organischen Kobalt(II)-chlorid-Lösungen, die von der Natur des Lösungsmittels, von Ände-

* Diese Arbeit wurde in dem 23. Symposium der Koordinationschemie der japanischen chem. Gesellschaft (Okt. 1973, Fukuoka) vorgetragen.

rungen der Konzentration oder von der Zugabe anderer Elektrolyte verursacht werden, wurden schon oftmals studiert, und die Zusammenhänge zwischen den Spektren der Lösungen und den darin enthaltenen Komplexarten und -mengen wurden in manchen Fällen mehr oder weniger geklärt¹⁻⁵. Die Temperaturabhängigkeit dieser Spektren, d. h. ihre reversible Thermochromie, wurde zwar qualitativ schon in manchen Fällen beobachtet, aber bis jetzt nur weniger eingehend studiert.

In dieser Arbeit haben wir versucht, diese Thermochromie etwas genauer zu untersuchen.

Experimenteller Teil

Materialien

Wasserfr. CoCl_2 wurde durch Erhitzen des Hexahydrates (150 bis 180°C , etwa 20 Stdn.) erhalten. Alle Lösungsmittel waren „Extra Pure“ oder „Spectro“ Reagentien, die nach Bedarf ferner durch Entwässerung und Destillation gereinigt wurden.

Spektralmessungen

Die zur Messung der Absorptionsspektren der Lösungen im Sichtbaren bei verschiedenen Temperaturen benutzten Spektrophotometer, Dewar-Gefäß und Küvetten wurden schon von *Iwasaki* u. a. beschrieben⁶.

Resultate und Diskussionen

Typische Beispiele der erhaltenen Spektren werden in Abb. 1—3 gezeigt. Die Daten für die übrigen primären Alkohole, d. h., *n-PrOH*, *n-BuOH* und *iso-BuOH*, sind im allgemeinen denen für Äthanol (Abb. 2) sehr ähnlich, während die für *iso-PrOH* denen für *sek-BuOH* (Abb. 3) analog sind*.

Nun kann man aus diesen Daten leicht sehen, daß diese Lösungen (mit Ausnahme der Methanollösung, die unten näher beschrieben wird) bei Zimmertemperatur eine starke Absorptionsbande (mit einigen Schultern auf ihrer kurzwelligen Seite) bei etwa 655—660 nm zeigen, deren Intensität mit dem Temperaturabfall stark abnimmt. Hier scheint es etwas auffallend, daß diese Intensitätsabnahme im Falle der primären Alkohole recht groß ist, so daß bei genügend tiefer Temperatur (z. B. etwa -50°C) die Lösungen ihre anfängliche Farbe nahezu verlieren und blaßrosarot werden. Dagegen ist die Intensitätsabnahme in sekundären Alkoholen (*iso-PrOH* und *sek-BuOH*) viel

* *t-BuOH* konnte wegen seines hohen Gefrierpunktes nicht benutzt werden, doch wurde beobachtet, daß in der Nähe der Zimmertemp. das Spektrum von CoCl_2 in diesem Alkohol jenem in *sek. BuOH* sehr ähnlich und sehr temperaturunempfindlich ist.

kleiner, und die blaue Farbe wird im Laufe der Abkühlung nur wenig schwächer.

Dieses Verhalten kann man besser verstehen, wenn man die $\log(I_0/I)$ -Werte bei 660 nm als Funktion der Temperatur zeichnet (Abb. 4). Hier kann man leicht zwei Kurvengruppen erkennen, eine für die primären, und die andere für die sekundären Alkohole.

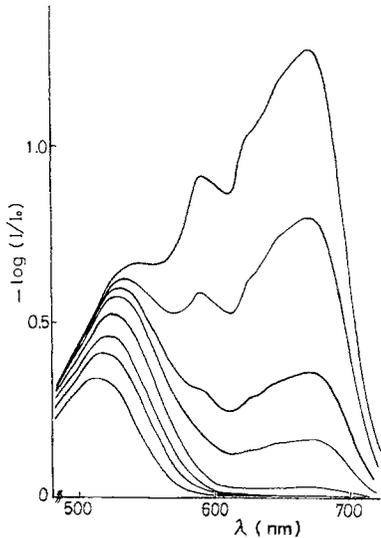


Abb. 1

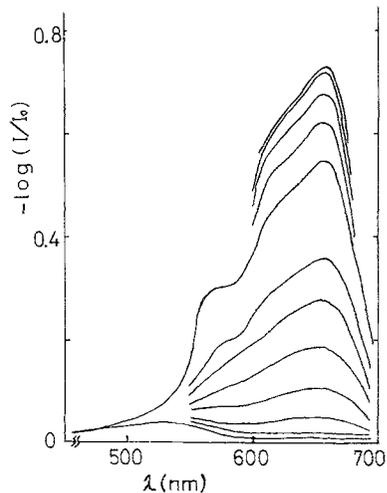


Abb. 2

Abb. 1. Absorptionsspektren einer Methanollösung von CoCl_2 bei verschiedenen Temperaturen. CoCl_2 0,103M, Schichtdicke 5 mm, Temp. (von der obersten Kurve nach unten) 50,5, 41,9, 30,0, 19,7, — 0,5, — 20, 2, — 37,3 und — 70,0 °C

Abb. 2. Absorptionsspektren einer Äthanollösung von CoCl_2 bei verschiedenen Temperaturen. CoCl_2 0,0140M, Schichtdicke 2 mm, Temp. (von der obersten Kurve nach unten) 61,7, 54,3, 45,2, 34,0, 23,2, 6,6, 0,0, — 10,0, — 20,0, — 30,0, — 40,0 und — 55,3 °C

Nach den Anschauungen der früheren Forscher, insbesondere *Katzin*¹ und *Libus*² soll nun diese Bande im allgemeinen dem Komplex $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]$ (*L*: Lösungsmittelmolekül) zugeschrieben werden. Die in den primären Alkoholen beobachtete Thermochromie bedeutet daher, daß die Konzentration dieses Komplexes in diesen Lösungen stark bei Temperaturabfall abnimmt; anstatt dessen wird ein oktaedrischer Komplex gebildet, dessen λ_{max} -Wert (etwa 530 nm; $\epsilon_{\text{max}} \approx 10-15$) jenem des Aquo-Komplexes $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (510 nm; $\epsilon_{\text{max}} = 5$) nahe

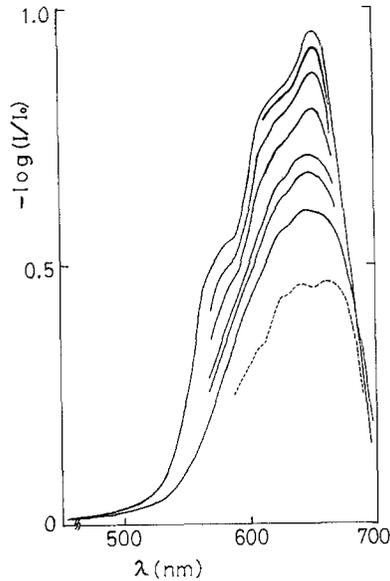


Abb. 3. Absorptionsspektren einer *sek-BuOH*-Lösung von CoCl_2 bei verschiedenen Temperaturen. CoCl_2 0,0143M, Schichtdicke 2 mm, Temp. (von der obersten Kurve nach unten) 26,1, — 20,0, — 30,0, — 40,0, — 50,0, — 54,4, — 59,1 und — 78,1 °C

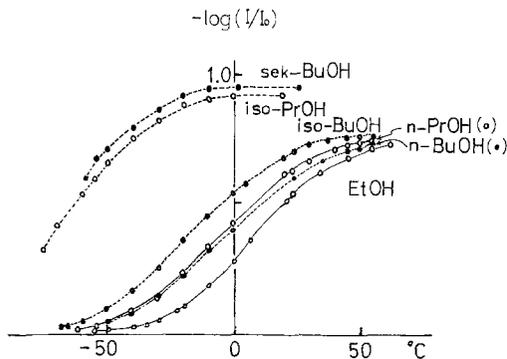
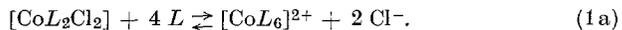


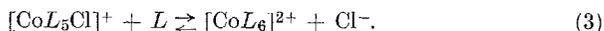
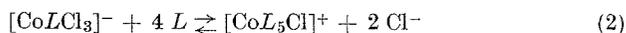
Abb. 4. Verhältnisse zwischen $\log(I_0/I)$ bei 660 nm und T in verschiedenen Alkoholen. CoCl_2 0,0140—0,0143M, Schichtdicke 2 mm

liegt. Diese Thermochemie kann man daher auf die Verschiebung des folgenden Gleichgewichtes zurückführen



Nun zeigen die Daten für die Methanollösung (Abb. 1), daß hier die Verhältnisse etwas anders sind. Erstens kann man bemerken, daß die Lösung bei Zimmertemperatur nicht blau, sondern violett ist, so daß ein beträchtlicher Anteil des Co(II) in Lösung als ein roter, oktaedrischer Komplex vorhanden sein muß. Überdies sind der λ_{\max} -Wert (670 nm) und der Verlauf der Absorptionskurve des blauen Komplexes, dessen Menge wie in den anderen primären Alkoholen stark bei Abkühlung abnimmt, von denen des Komplexes $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]$ merklich verschieden, und denen des Komplexes $[\text{CoLCl}_3]^-$, dessen Bildung und Spektren schon in einer Anzahl von Lösungsmitteln (z. B. Alkohole, Aceton, DMF und Acetonitril¹⁻⁵) studiert wurden, ganz analog. Daher muß man schließen, daß der Hauptteil des in Methanol gebildeten blauen Komplexes nicht als $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]$, sondern als $[\text{CoLCl}_3]^-$ zu formulieren ist.

Außer diesen Tatsachen, die auch schon von früheren Forschern bemerkt wurden, haben wir gefunden, daß die durch Abkühlung hervorgebrachten Spektraländerungen aus zwei nacheinander stattfindenden Stufen bestehen, die wahrscheinlich als die Verschiebung der folgenden Gleichgewichte verstanden werden können:



Unsere Erklärung dafür ist wie folgt. 1. Die Daten in Abb. 1 zeigen klar, daß der blaue Komplex, der nun als $[\text{CoLCl}_3]^-$ zu formulieren ist, sich durch Abkühlung zuerst schnell in einen oktaedrischen Komplex ($\lambda_{\max} \approx 530$ nm, $\epsilon_{\max} \approx 12$) umwandelt, der schon bei Zimmertemperatur in beträchtlicher Menge in der Lösung vorhanden ist. 2. Wenn die Lösung weiter, unter 0 °C, gekühlt wird, findet eine weitere Spektraländerung statt, die aus einer kleinen Verschiebung des Maximums nach kürzerer Wellenlänge und einer merklichen Intensitätsabnahme besteht. 3. Die λ_{\max} - und ϵ_{\max} -Werte des erst gebildeten Komplexes (s. oben) sind nun jenen des Komplexes $[\text{Co}(\text{OH}_2)_5\text{Cl}]^+$ (λ 529 nm, ϵ 13), dessen Bildung und Spektrum in wäßrigen Lösungen früher von *Smithson* und *Williams*⁹ studiert wurden, sehr ähnlich; andererseits liegen die Werte des zweiten Komplexes (etwa 514 nm, ϵ 7 bei -70 °C) jenen des $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (s. oben) sehr nahe. Daher scheint es berechtigt zu sein, die zwei in Methanol gebildeten oktaedrischen Komplexe als $[\text{Co}(\text{MeOH})_5\text{Cl}]^+$ und $[\text{Co}(\text{MeOH})_6]^{2+}$ zu formulieren, die nach Gl. (2) und (3) im Gleichgewicht stehen*.

* Obgleich *Katzin* und *Gebert*¹ die Bande der Methanollösungen bei 530 nm dem neutralen Komplex $[\text{Co}(\text{MeOH})_4\text{Cl}_2]$ zugeschrieben, stützen neuere Daten von *Osugi* und *Kitamura*⁹ unsere Auffassung. Diese letzteren Autoren zeigen, daß die Bande bei 670 nm durch Verdünnung schnell

Abb. 5 zeigt die Prozentgehalte der drei Komplexe in Methanol bei verschiedenen Temperaturen, die aus der angenäherten Analyse der Kurven in Abb. 1 erhalten wurden.

Diese Analyse wurde unter den folgenden Annahmen auf Grund des Verlaufes der $\log I_0/I$ vs. T -Kurven in der Nähe der Absorptionsmaxima ausgeführt: 1. Die ϵ -Werte aller Komplexe bei beliebiger Wellenlänge sind wenig temperaturabhängig; 2. der ϵ_{\max} -Wert von $[\text{CoLCl}_3]^-$ liegt in der Nähe des Wertes von $[\text{Co}(\text{Aceton})\text{Cl}_3]^-$ (455), den *Fine*⁶ angibt. Wegen dieser etwas willkürlichen Annahmen ist die Abb. 5 nur als eine grobe

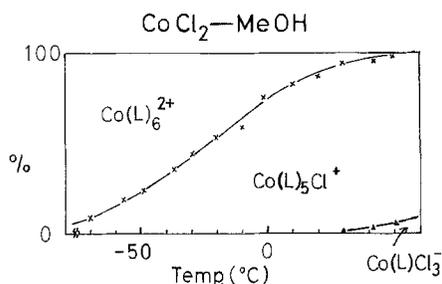


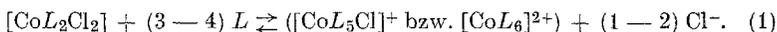
Abb. 5. Prozentgehalte der drei Komplexe in Methanol, die aus den Daten in Abb. 1 berechnet wurden

Skizze anzusehen. Man kann aber daraus die Verhältnisse besser verstehen und sehen, daß z. B. sogar bei 50 °C ein sehr kleiner Teil des Co(II) als der blauer, tetraedrischer Komplex vorhanden ist.

Der Vergleich dieser Daten mit denen für andere primäre Alkohole läßt nun vermuten, daß auch bei ihnen die Spektraländerung im Prinzip aus zwei Stufen besteht, und die von uns beobachtete Thermo-chromie nur die erste von diesen (d. h. die Bildung von $[\text{CoL}_5\text{Cl}]^+$ aus $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]$) ist. In der Tat sind die λ_{\max} - und ϵ_{\max} -Werte der stark gekühlten, rosaroten Lösungen in diesen Alkoholen zwar denen von $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ähnlich, aber denen von $[\text{Co}(\text{OH}_2)_5\text{Cl}]^+$ noch ähnlicher. Die Existenz der zweiten Stufe, die durch stärkere Abkühlung zu er-

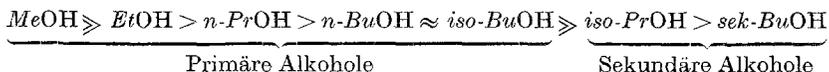
schwächer wird, und zuletzt bei etwa $10^{-2}M$ fast verschwindet. Bei noch stärkerer Verdünnung verschiebt sich die Bande von 530 nm nach etwa 520 nm (ϵ_{\max} : von etwa 10 zu etwa 8), und der Λ -Wert der Lösung von etwa $40 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Äq}^{-1}$ zu etwa 90. Diese Änderungen sind der von uns beobachteten Thermo-chromie sehr ähnlich, und die Änderung des Λ -Wertes zeigt, daß die Lösung, die fast alles Co(II) als den Komplex mit λ_{\max} 530 nm enthält, als eine 1:1-Elektrolytlösung {d. h. $[\text{Co}(\text{MeOH})_5\text{Cl}]^+ + \text{Cl}^-$ } anzusehen ist, während die stärker verdünnte Lösung ($\approx 10^{-4}M$) eine echte 1:2-Elektrolytlösung $\{[\text{Co}(\text{MeOH})_6]^{2+} + 2 \text{Cl}^-\}$ ist.

warten ist, können wir aber wegen experimenteller Schwierigkeiten noch nicht sichern, während nach *Katzin*, *Jørgensen* u. a.⁸ die Lösung von $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ in wasserfreiem Äthanol, die fast alles $\text{Co}(\text{II})$ als den Komplex $[\text{Co}(\text{EtOH})_6]^{2+}$ enthalten muß, ein Spektrum aufweist, das den Spektren dieser stark gekühlten Lösungen ziemlich ähnlich ist. Wegen dieser Unsicherheiten scheint es zur Zeit besser zu sein, das Gleichgewicht in diesen Alkoholen in folgender umfassender Weise zu beschreiben:



Die Kurven in Abb. 4 kann man mithin als die angenäherte Bildungskurve des Komplexes $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]$ in verschiedenen primären und sekundären Alkoholen betrachten, wenn der Grenzwert von I_0/I auf jeder Kurve, der bei genug hoher Temperatur erreicht wird, als die Anzeige der 100%-Bildung dieses Komplexes betrachtet wird.

Aus Abb. 4 und 5 kann man nun schließen, daß die Bildung der oktaedrischen Komplexe in diesen Alkoholen in der folgenden Reihe begünstigt wird:



Im Falle der sekundären Alkohole scheint es jedoch, daß das Gleichgewicht in ihren Lösungen in der Tat etwas komplizierter ist. Hier verändert sich der Verlauf der Absorptionskurve merklich mit dem Temperaturabstieg, während die Änderung der Bandenintensität verhältnismäßig klein ist. Eine mögliche Erklärung dieser Beobachtungen soll in dem zweiten Teil dieser Arbeit gegeben werden.

Nun ist es von besonderem Interesse, daß es einige Studien gibt, die mit unseren in engem Zusammenhang zu stehen scheinen. *Osugi* und *Kitamura*⁹ studierten den Effekt hohen Druckes (10^3 — 10^4 kg/cm²) auf die Spektren der CoCl_2 -Lösungen in verschiedenen Alkoholen. Nach ihnen wird die blaue Farbe dieser Lösungen mit dem Druckanstieg schwächer; die der Lösungen in den primären Alkoholen (und insbesondere die in Methanol) sind besonders druckempfindlich, und unter genügend hohem Druck werden sie rosarot. Dagegen ist die Farbe der Lösungen in den sekundären Alkoholen viel unempfindlicher, und die in *tert-BuOH* fast unveränderlich. Es ist ferner interessant, daß die von ihnen beobachteten Spektraländerungen der von uns beobachteten Thermochromie in einem gewissen Maße analog sind.

Es wurde auch von *Kato* u. a.¹⁰ früher gezeigt, daß die Zufügung von Wasser zu alkoholischen CoCl_2 -Lösungen Spektraländerungen verursacht, die den thermochromen Änderungen ähnlich sind, und die

wieder in der folgenden Reihe leichter (d. h. mit kleinerer Wassermenge) stattfinden:

$MeOH > \text{höhere prim. Alkohole} > \text{sek. Alkohole} > \text{tert. Alkohole.}$

Der Vergleich dieser Studien mit dem unseren weist darauf hin, daß der Komplex $[CoLCl_3]^-$ in Methanol und die Komplexe $[CoL_2Cl_2]$ von höheren primären Alkoholen nur „locker“ gebaut sind, so daß sie sowohl durch Abkühlung, als auch hohen Druck bzw. Zufügung von Wasser, leicht von den umgebenden Lösungsmittelmolekülen (bzw. Wassermolekülen in dem letztgenannten Fall) angegriffen werden, und, alle oder einen Teil ihrer Cl^- -Ionen freimachend, in die 6fach koordinierten Komplexe übergehen. Die Komplexe $[CoL_2Cl_2]$ von sekundären Alkoholen sind dagegen etwas „robust“, und die von tertiären Alkoholen noch viel beständiger.

Osugi und *Kitamura*⁹ haben versucht, ihre Resultate unter Annahme des einfachen Gleichgewichtes (1 a) in folgender Weise zu erklären: Hoher Druck, im allgemeinen, soll die Bildung der geladenen Komplexe begünstigen, da sie eine Volumabnahme der Lösung infolge Solvata-tion hervorruft. Daher soll das Gleichgewicht (1) unter hohem Druck nach rechts verschoben werden. Andererseits kann man doch erwarten, daß die Stabilität des dabei erzeugten Komplexes $[Co(ROH)_6]^{2+}$ auf Grund der zwischen den Liganden wirkenden sterischen Abstoßung in der Reihe prim. Alkohol > sek. Alkohol > tert. Alkohol abnehmen soll. Diese Tendenz soll dem Effekt des hohen Druckes entgegenwirken und die beobachteten Resultate hervorbringen.

Nun können wir unsere Resultate auch in der folgenden Weise erklären: es ist leicht zu verstehen, daß die von uns angenommenen Gleichgewichte durch Abkühlung nach rechts verschoben werden sollen, da die Abkühlung zwei Effekte mit sich bringt: 1. die Zunahme der Dielektrizitätskonstante, die die Dissoziation der Cl^- -Ionen erleichtert*, und 2. die Abnahme der Wärmebewegung der Lösungsmittelmoleküle, die sie leichter in den Koordinationssphären der $Co(II)$ -Ionen oder Hydratationssphären der Cl^- -Ionen platznehmen lassen. Diese Effekte, und der von *Osugi* und *Kitamura* angenommene sterische

* Die Werte der Dielektrizitätskonstante (D) der benutzten Alkohole bei 25 °C sind wie folgt: *MeOH* 32,6, *EtOH* 24,3, *n-PrOH* 20,1, *iso-PrOH* 18,3, *n-BuOH* 17,1, *iso-BuOH* 17,7, *sec-BuOH* 15,8. [Vgl. z. B. *G. Charlot* und *B. Trémillon*, „Chemical Reactions in Solvents and Melts“, Pergamon Press, Oxford (1969)]. Diese Daten zeigen, daß die Leichtigkeit der Thermochromie von $CoCl_2$ zwar hauptsächlich davon abhängt, ob der Alkohol primär oder sekundär ist, aber in jeder dieser zwei Gruppen eine Parallele zwischen dieser Tendenz und der Größe von D vorhanden zu sein scheint. Über die Temperaturabhängigkeit von D vgl. z. B. *E. A. Moelwyn-Hughes*, „Physical Chemistry“, Chap. 18, Pergamon Press, Oxford (1961).

Effekt in den 6fach koordinierten Komplexen, sollen nun entgegenwirken, und die obengenannte Reihe der Alkohole erzeugen.

Der Wassereffekt von *Kato et al.* ist vielleicht eine verwickeltere Erscheinung, da hier nicht nur die obengenannten Komplexarten, sondern auch der Aquo-Komplex und verschiedene Aquo-Alkohol-Komplexe in Betracht gezogen werden müssen. Es ist aber wahrscheinlich, daß der sterische Effekt auch hier maßgebend ist. Es ist z. B. möglich, daß in primären Alkoholen sogar die Zufügung sehr kleiner Mengen von Wasser die Bildung aller Komplexe $[\text{Co}(\text{OH}_2)_n(\text{ROH})_{6-n}]^{2+}$ ermöglicht und dadurch

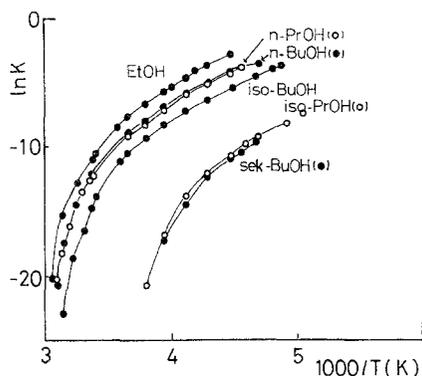


Abb. 6. Verhältnisse zwischen den Logarithmen der unter Annahme des Gleichgewichtes (1a) berechneten K -Werte und $1/T$ für verschiedene Alkohole

die blaue Farbe stark schwächen kann, während in tertiären Alkoholen, wo die Bildung von $[\text{CoL}_6]^{2+}$ sterisch ganz schwierig zu sein scheint, eine größere Wassermenge dafür benötigt wird, da hier man vielleicht eine bestimmte Anzahl von Wassermolekülen in die Koordinationssphären der $\text{Co}(\text{II})$ -Ionen einführen muß, um einen 6fach koordinierten Komplex von genügender Stabilität zu gewinnen.

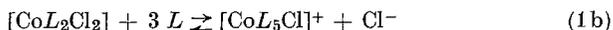
Man kann also die drei Erscheinungen, d. h. Druckeffekt, Thermochromie und Wassereffekt, auf den sterischen Effekt in den 6fach koordinierten Komplexen zurückführen.

Wir haben auch versucht, die Gleichgewichtskonstanten K und die ΔH - und ΔS -Werte des thermochromen Gleichgewichtes zu bestimmen. Aus den Daten in Abb. 4 und unter Annahme des Gleichgewichtes (1a) kann man die K -Werte für verschiedene Alkohole und Temperaturen berechnen; in Abb. 6 bilden auch sie eine Kurvengruppe für die primären und eine andere für die sekundären Alkohole, aber alle Kurven laufen annähernd parallel, und aus ihren rechtsseitigen, annähernd geraden Teilen

kann man mit Hilfe der Gleichung $-RT \ln K = \Delta H - T \Delta S$ die folgenden Werte abschätzen.

ΔH : — (10—12) kcal/Mol für alle Alkohole;
 ΔS : — (55—60) cal/Grad · Mol für die primären, und \approx — 70 cal/Grad · Mol für die sekundären Alkohole.

Sehr ähnliche Kurvengruppen werden auch erhalten, wenn man anstatt (1a) das folgende Gleichgewicht



annimmt (ΔH : \approx — (9—10) kcal/Mol; ΔS : \approx — 50 cal/Grad · Mol für die prim., und \sim — 60 cal/Grad · Mol für die sek. Alkohole).

Es ist klar, daß diese Werte als sehr grobe, oder nur scheinbare Größen anzusehen sind. Eine daraus erhaltene Schlußfolgerung mag doch von gewisser Bedeutung sein: der Grund des unterschiedlichen Verhaltens der primären und sekundären Alkohole scheint hauptsächlich in dem Entropieunterschied in ihren Komplexen zu liegen. Dies ist verständlich; es ist z. B. möglich, daß die Alkylketten der Liganden in den Komplexen von primären Alkoholen recht große Bewegungsfreiheit besitzen, während dieselbe Freiheit in den 6fach koordinierten Komplexen der sekundären Alkohole sterisch stark beschränkt ist, und die kleinere Entropie der letzteren Komplexe ihre Bildung verhindert. Den oben erwähnten sterischen Effekt mag man daher hauptsächlich als einen Entropieeffekt verstehen.

Nach Abschluß dieser Untersuchungen haben wir gefunden, daß *Nieuwpoort* u. a.¹¹ schon die Thermochemie von CoCl_2 in einigen alkoholischen Lösungen (und in wäßrigen und Aceton-Lösungen) studiert, und mit der Annahme eines Gleichgewichtes Oktaedrisch \rightleftharpoons \rightleftharpoons Tetraedrisch erklärt hat. Da unsere Abhandlung eine Reihe von neuen Daten und wesentlich neuartigen Anschauungen enthalten, können wir vielleicht doch erwarten, daß es noch eine gewisse, selbständige Bedeutung behalten kann.

Literatur

- ¹ *L. I. Katzin* und *E. Gebert*, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 5464 (1950).
- ² *W. Libus*, *Roczniki Chem.* **33**, 931, 951 (1959); *W. Libus*, *A. Ugniewska* und *S. Minc*, ebenda **34**, 29 (1960); *W. Libus*, ebenda **35**, 411 (1961), **36**, 999 (1962).
- ³ *S. Buffagni* und *T. M. Dunn*, *J. chem. Soc.* **1961**, 5105.
- ⁴ *M. Baaz*, *V. Gutmann*, *G. Hampel* und *J. R. Masaguer*, *Mh. Chem.* **93**, 1416 (1962); *V. Gutmann*, *G. Hampel* und *J. R. Masaguer*, ebenda **94**, 822 (1963).
- ⁵ *D. A. Fine*, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 1139 (1962).
- ⁶ *N. Iwasaki*, *K. Sone* und *Y. Fukuda*, *Z. anorg. allg. Chem.* **412**, 170 (1975).
- ⁷ *J. M. Smithson* und *R. J. P. Williams*, *J. chem. Soc.* **1958**, 457.
- ⁸ *L. I. Katzin*, *E. Gebert*, *C. K. Jørgensen* und *J. Bjerrum*, *Nature* [London] **175**, 425 (1955).

- ⁹ *J. Osugi* und *Y. Kitamura*, *Nippon Kagaku Zasshi* **89**, 569 (1968); **90**, 640, 889 (1969); *Y. Kitamura*, *Rev. Phys. Chem. Japan* **39**, 1 (1969).
- ¹⁰ *M. Kato*, *T. Katsurai*, *K. Sone* und *S. Utsuno*, *Z. phys. Chem. (Neue Folge)* **35**, 348 (1962).
- ¹¹ *W. C. Nieuwpoort*, *G. A. Wesselink* und *E. H. A. M. van der Wee*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **85**, 397 (1966).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. K. Sone

Fakultät der Naturwissenschaften

Abt. Chemie d. Univ. Ochanomizu

Otsuka

Tokyo 112

Japan