Mehrkernige Kobalt(III)-Komplexe der Zusammensetzung $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3$ mit Cl-Brücken

Chlorine-bridged Polynuclear Cobalt(III) Complexes
of the Composition $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3$

KARL WIEGHARDT und HANS SIEBERT

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. 27 b, 349–352 [1972]; eingegangen am 31. Januar 1972)

It is shown from infra-red measurements on the compound $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3$ reported by WERNER that the complex contains bridging μ -chloro ions. Spectrophotometric measurements indicate *cis*-position of the μ -chloro ligands.

Corresponding polynuclear μ -chloro complexes with *trans*-position of the μ -chloro ligands have been obtained reacting *trans*- $[\text{Co}(\text{N}_3)_3(\text{NH}_3)_3]$ or *trans*- $[\text{Co}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$ with concentrated hydrochloric acid. A similar product has been obtained from solutions of *trans*- $[\text{CoCl}_2\text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)_3]$ in conc. H_2SO_4 adding conc. HCl .

Kobalt(III)-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung CoA_3B_3 können in zwei Stereoisomeren auftreten, nämlich in der *cis*- (oder facial-) Form und der *trans*- (oder meridional-) Form. Bis vor kurzem sind nur wenige Beispiele bekannt geworden, in denen beide Isomere isoliert wurden: *cis*-¹ und *trans*- $[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{NH}_3)_3]$ ^{2,3} sowie *cis*- und *trans*- $[\text{Co}(\text{glycinat})_3]$ ^{4,5}. In jüngster Zeit wurde auch über *cis*- und *trans*- $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ berichtet⁶.

Außer den letztgenannten beiden Komplexen existieren nun weitere Substanzen der analytischen Zusammensetzung $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3$, mit denen sich die vorliegende Abhandlung befaßt. Wenn man voraussetzt, daß die Koordinationszahl 6 des Co(III) in diesen Verbindungen gewahrt ist, kann es sich hier nur um mehrkernige komplexe Kationen mit Cl-Brücken handeln.

WERNER⁷ stellte durch Reaktion von $[\text{Co}_2\{(\text{OH})_3\}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ mit konz. HCl eine Substanz der Zusammensetzung $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ dar, die er für den Neutralkomplex $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ hielt. Das Lichtabsorptionsspektrum dieser Substanz weist eine Bande I bei 16550 cm^{-1} auf, deren geringe Halbwertsbreite von 2750 cm^{-1} eindeutig die *cis*-Stellung von 3 Cl-Liganden beweist⁸. Andererseits ist die Substanz nicht identisch mit dem früher beschriebenen *cis*- $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ ⁶, was aus folgenden Tatsachen hervorgeht:

1. Die Lichtabsorptionsbanden der Wernerschen Verbindung sind gegenüber denen des Neutralkomplexes nach größeren Wellenzahlen verschoben (vgl. Tab. 1 und Abb. 1). Äußerlich zeigt sich dies bereits in deutlichen Farbunterschieden: das Wernersche Produkt ist leuchtend blaugrün, *cis*- $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ dagegen graugrün gefärbt.

2. Die IR-Spektren (vgl. Tab. 2) und die Debye-Scherrer-Diagramme der beiden Substanzen unterscheiden sich deutlich.

Aus den IR-Spektren ist zu entnehmen, daß das Wernersche Produkt einen mehrkernigen Kom-

Abb. 1. Remissionsspektren von *cis*-Komplexen. — *cis*- $\{[\text{Co}_2\text{Cl}_3(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3\}_x$, - - - *cis*- $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$.

		Bande I ($^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$)	Bande II ($^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$)
<i>cis</i> -[CoCl ₃ (NH ₃) ₃]		15600	~ 23000
<i>cis</i> -{[Co ₂ Cl ₃ (NH ₃) ₆]Cl ₃ } _x		16550	23600
<i>trans</i> -[CoCl ₃ (NH ₃) ₃]		14300 (Sch) 15800	17500 (Sch)
<i>trans</i> -{CoCl ₃ (NH ₃) ₃ } _x	Präp. 1	14000 ~ 15000 (Sch)	18200
<i>trans</i> -{CoCl ₃ (NH ₃) ₃ } _x	Präp. 2	14300 ~ 15000 (Sch)	18050

Tab. 1. Lichtabsorptionsspektren der Komplexe CoCl₃(NH₃)₃, gemessen in Reflexion. Absorptionsmaxima in cm⁻¹.

<i>cis</i> - [CoCl ₃ (NH ₃) ₃]	<i>cis</i> - {[Co ₂ Cl ₃ (NH ₃) ₆]Cl ₃ } _x	<i>trans</i> - [CoCl ₃ (NH ₃) ₃]	<i>trans</i> -{CoCl ₃ (NH ₃) ₃ } _x Präp. 1	<i>trans</i> -{CoCl ₃ (NH ₃) ₃ } _x Präp. 2	<i>trans</i> - [CoCl ₂ H ₂ O(NH ₃) ₃]	Zu- Clordnung
295 (ms)	270 (m) 282 (mw)	273 (s) 302 (m, Sch)	273 (s) 307 (w)	272 (s) 300 (vw)	278 (w, Sch) 301 (s)	ν (CoCl)
358 (m)	305 (m) 330 (vw)	341 (m) 357 (w, Sch)	342 (ms)	339 (ms)	362 (ms)	δ (NCoN)
500 (w)	481 (w) 497 (vw)	472 (w, Sch) 494 (m)	460 (w) 478 (vw) 513 (w)	460 (w) 476 (vw) 510 (vw)	516 (w)	ν (CoN)
795 (m, Sch) 822 (m) 832 (m, Sch)	760 (w) 798 (vw) 848 (mw)	792 (m, b)	748 (w, Sch) 790 (w, Sch) 805 (mw)	745 (w, Sch) 785 (m) 810 (w, Sch)	750 (w, Sch) 802 (m) 818 (w, Sch)	ρ (NH ₃)
1278 (s, Sch) 1302 (s)	1265 (ms) 1290 (ms) 1315 (w)	1280 (vs) 1310 (m, Sch)	1279 (vs) 1286 (s) 1307 (w, Sch)	1276 (s, Sch) 1281 (vs) 1299 (m, Sch)	1285 (s, Sch) 1293 (vs) 1323 (ms)	δ_s (NH ₃)
1610 (ms, b)	1550 (Sch) 1595 (m, b)	1605 (s, b)	1570 (m, b) 1620 (s, b)	1550 (m, b) 1615 (s, b)	1560 (m, b) 1608 (s, b)	δ_e (NH ₃)
3170 (vs) 3230 (vs)	3205 (s)	3180 (vs) 3235 (vs)	3200 (s) 3230 (s)	3175 (s) 3235 (s)	3180 (vs, b)	ν_s (NH)
3290 (vs)	3290 (vs)	3300 (vs)	3310 (vs)	3305 (vs)	3300 (vs)	ν_e (NH)

Tab. 2. IR-Spektren der Komplexe CoCl₃(NH₃)₃ in cm⁻¹. (s = stark, m = mäßig, w = schwach, v = sehr schwach, b = breit, Sch = Schulter. ν Valenz-, δ = Deformations-, ρ = rocking-Schwingungen.)

plex mit Cl-Brücken enthält. SYKES⁹ hat gezeigt, daß in den Spektren von μ -Chloro-kobalt(III)-Komplexen die CoCl-Valenzschwingung niedriger liegt als bei endständigen CoCl-Bindungen:

Ganz entsprechend findet man für den WERNERSCHEN Komplex niedrige CoCl-Valenzschwingungen bei 270 (m) und 282 (mw) cm⁻¹, während diese im *cis*-[CoCl₃(NH₃)₃] bei 295 cm⁻¹ liegt. Ebenso sind die Banden im Bereich 300 – 400 cm⁻¹ für den WERNERSCHEN Komplex deutlich erniedrigt (vgl. Tab. 2). Diese Frequenzerniedrigungen bedeuten, daß alle komplex gebundenen Cl-Ionen Brücken bilden. Das würde zu der allgemeinen Formel {[Co₂Cl₃(NH₃)₆]Cl₃}_x führen, wobei aber über die Größe von x nichts ausgesagt werden kann. Der ein-

fachste Fall des zweikernigen Komplexes

kann realisiert sein, es sind aber auch Polymere des angegebenen Kations mit *cis*-Konfiguration denkbar.

Neben der von WERNER⁷ angegebenen Vorschrift läßt sich der Komplex auch auf andere Weise erhalten. Am einfachsten ist die Gewinnung aus dem leicht zugänglichen [Co₂{(OH)₃}(NH₃)₆](ClO₄) · 2 H₂O¹⁰ durch Übergießen mit konz. HCl. Daneben bildet sich die Verbindung durch Reaktion von konz. HCl mit [Co(NO₃)₃(NH₃)₃], welches nach seinem Lichtabsorptionsspektrum *cis*-Konfiguration besitzt⁸. Bei den genannten Reaktionen fällt der Komplex als sehr feinkristallines Pulver an. Mikroskopisch erkennbare Kristalle (dreieckige Plättchen) erhielten

wir bei der Reaktion von $[\text{Co}_2\{(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_6\}(\text{NO}_3)_4]$ ¹¹ mit konz. HCl. Diese sind aber für eine Einkristall-Strukturanalyse noch nicht groß genug.

Der Komplex löst sich sehr langsam in Wasser mit blauroter Farb. Aus der Lösung fällt mit konz. HCl „Dichlorid“ $\text{trans}[\text{CoCl}_2\text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$. Ein Austausch der außerkomplexen Cl-Ionen gegen andere Anionen gelang nicht, da stets Solvolyse eintrat. An feuchter Luft nimmt der Komplex kein Wasser auf, wie das $\text{cis}[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$, welches dabei in ein Dihydrat übergeht⁶.

trans-Komplexe $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$

$\text{trans}[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ entsteht aus $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$ im Vakuum über P_4O_{10} bei Zimmertemperatur⁶. Produkte gleicher analytischer Zusammensetzung, aber anderen spektroskopischen Eigenschaften erhält man auf folgenden Wegen:

1. Umsetzung von $\text{trans}[\text{Co}(\text{N}_3)_3(\text{NH}_3)_3]$ oder $\text{trans}[\text{Co}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_3(\text{NH}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit konz. HCl; hellolivfarbenes Pulver.

2. Lösen von $\text{trans}[\text{CoCl}_2\text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ in konz. H_2SO_4 und Versetzen mit konz. HCl; olivgrüne Kristalle.

Die neuen Produkte unterscheiden sich deutlich in ihren Lichtabsorptionsspektren vom $\text{trans}[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ (vgl. Abb. 2 und Tab. 1). Die große Auf-

spaltung der Band I beweist *trans*-Struktur⁸, die Lage der Komponenten ist ähnlich wie im $\text{trans}[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$, jedoch ist die Intensität der mittleren Komponente wesentlich geringer (vgl. Abb. 2). Dies zeigt sich bereits äußerlich in Farbunterschieden: $\text{trans}[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ ist dunkelgrün, die hier beschriebenen Produkte olivfarben. Weiterhin sind die IR-Spektren und die Debye-Scherrer-Diagramme aller drei *trans*-Komplexe voneinander unterschieden, so daß sichergestellt ist, daß es sich um verschiedene chemische Individuen handelt.

Die Unterschiede in den IR-Spektren sind hier nicht so auffallend wie bei den *cis*-Komplexen, insbesondere sind keine deutlichen Frequenzverschiebungen im Bereich $250 - 400\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. In den Spektren aller drei *trans*-Komplexe werden zwei CoCl-Valenzschwingungen beobachtet, eine intensive bei etwa 273 cm^{-1} und eine geringerer Intensität bei etwa 303 cm^{-1} . Ebenso treten im IR-Spektrum des $\text{trans}[\text{CoCl}_2\text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ zwei CoCl-Valenzschwingungen bei 278 und 301 cm^{-1} auf, allerdings mit umgekehrtem Intensitätsverhältnis (vgl. Tab. 2). Bei den *trans*-Komplexen ist also offenbar die Lage der CoCl-Valenzschwingung kein eindeutiges Kriterium für die Art der komplexen Bindung des Cl-Ions; ob endständig oder in Brücken. Es kann nicht einmal mit Sicherheit gesagt werden, ob die als Neutralkomplex $\text{trans}[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ angesprochene Substanz wirklich diese Struktur hat oder ob ein mehrkerniges Kation mit Cl-Brücken vorliegt, worauf schon an anderer Stelle hingewiesen wurde⁶. Nimmt man das Intensitätsverhältnis der Banden 273 und 303 als Kriterium für die Zahl der endständigen und brückenständigen Cl-Atome, so kann man sagen, daß in dem „ $\text{trans}[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ “ der Verbrückungsgrad am geringsten, in dem olivfarbenen Präparat 2 am größten ist.

Die Produkte lösen sich langsam in Wasser unter Aquotisierung. An feuchter Luft wird langsam 1 Mol H_2O unter Verfärbung nach grau aufgenommen, hierbei bildet sich $\text{trans}[\text{CoCl}_2\text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$.

Experimentelles

cis- $[\text{Co}_2\text{Cl}_3(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$: 20 g $[\text{Co}_2\{(\text{OH})_3(\text{NH}_3)_6\}(\text{ClO}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁰ werden mit 100 ml konz. HCl übergossen. Die Reaktionsmischung färbt sich zunächst violett und scheidet dann einen blauen Niederschlag ab, der sich langsam blaugrün färbt. Nach 24 Stdn. Stehen bei Zimmertemperatur wird abgesaugt, mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und im

Abb. 2. Remissionsspektren von *trans*-Komplexen.
— $\text{trans}[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]_x$, Präparate I und II,
--- $\text{trans}[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$.

Vakuum getrocknet. Ausbeute: 11,9 g (83% d. Th.). Analyse: Co 26,9 (ber. 27,2), NH_3 23,0 (23,6), Cl 48,5 (49,2)%.

Identische Produkte erhält man auf analoge Weise aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3]$ und $[\text{Co}_2\{(\text{OH})_2\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_4$ mit konz. HCl.

trans- $\{\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3\}_x$: Präparat 1. 12 g $[\text{Co}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_3(\text{NH}_3)_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ⁶ werden mit 200 ml konz. HCl übergossen. Die Substanz verfärbt sich schnell nach graugrün. Nach 24 Std. Stehen bei Zimmertemperatur wird abgesaugt, mit konz. HCl, Äthanol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3,1 g (76% d. Th.). Analyse: Co 27,4 (ber. 27,2), NH_3 23,0 (23,6), Cl 48,6 (49,2)%.

Ein identisches Produkt wird aus *trans*- $[\text{Co}(\text{N}_3)_3(\text{NH}_3)_3]$ auf analoge Weise mit konz. HCl erhalten.

Präparat 2. 5 g *trans*- $[\text{CoCl}_2\text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ werden in 20 ml konz. H_2SO_4 gelöst. Die dunkelblaue Lösung

wird teilweise vorsichtig unter Kühlung in 100 ml konz. HCl eingegossen. Aus der entstehenden violetten Lösung scheiden sich bald Kristalle ab. Nach Stehen über Nacht wird abgesaugt, mit konz. HCl, Äthanol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4,0 g (87% d. Th.). Analyse: Co 27,1 (ber. 27,2), NH_3 22,9 (23,6), Cl 48,7 (49,2)%.

Die IR-Spektren wurden an den in Paraffinöl suspendierten oder in KBr gepreßten Substanzen (kein spektraler Unterschied) mit einem Perkin-Elmer Spektrometer 621 im Bereich $230 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ vermessen. Die Messung der Lichtabsorptionsspektren erfolgte an den feingepulverten Substanzen in Remission mit einem Leitz-Unicam-Spektrometer SP 800, Weißstandard BaSO_4 .

¹ H. SIEBERT, CH. SIEBERT u. K. WIEGHARDT, Z. anorg. allg. Chem. **380**, 30 [1971].

² M. SHIBATA, M. MORI u. M. SHIBATA, Inorg. Chem. **3**, 1573 [1964].

³ K. KONYA, N. NISHIKAWA u. M. SHIBATA, Inorg. Chem. **7**, 1165 [1968].

⁴ F. BASOLO, C. J. BALLHAUSEN u. J. BJERRUM, Acta chem. scand. **9**, 810 [1955].

⁵ Y. SHIMURA u. R. TSUCHIDA, Bull. chem. Soc. Japan **29**, 311 [1956].

⁶ M. LINHARD, H. SIEBERT, B. BREITENSTEIN u. G. TREMMEL, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

⁷ A. WERNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 2678 [1906].

⁸ H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

⁹ A. G. SYKES, J. chem. Soc. [London], im Druck.

¹⁰ M. LINHARD u. H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **364**, 24 [1969].

¹¹ K. WIEGHARDT, Z. Naturforsch. **26b**, 987 [1971].