

Prom. Nr. 3411

**Die Kobalt-III-Komplexe
von N-N-N'-N'-Tetrakis-(β -aminoäthyl)
-äthylendiamin**

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von
FRANZPETER EMMENEGGER
dipl. Naturwissenschaftler E. T. H.
von Schüpfheim (LU) und Luzern

Referent: Herr Prof. Dr. G. Schwarzenbach
Korreferent: Herr Prof. Dr. J. D. Dunitz

Juris-Verlag Zürich
1963

Leer - Vide - Empty

**Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet**

Leer - Vide - Empty

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G. Schwarzenbach

unter dessen Leitung ich die vorliegende Promotionsarbeit ausführen durfte, danke ich herzlich für die stete Hilfe und die wertvollen Ratschläge, mit denen er diese Arbeit förderte.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil	9
1. Einleitung	9
2. Penten als sechszähliger Ligand	11
3. Penten als fünfzähliger Ligand	12
4. Penten als vierzähliger Ligand	20
5. Die Spektren der Kobalt-III-penten-Komplexe	20
6. Optisch aktive Kobalt-III-penten-Komplexe	21
7. Das Gleichgewicht zwischen fünffach- und sechsfach koordinierendem Penten	25
a) Gleichgewichte	25
b) Kinetik	31
8. Die Reduktion von Kobalt-III-penten-Komplex	44
Praktischer Teil	45
1. Die Synthese von Penten	45
2. Elementaranalysen	49
3. Strukturanalyse	50
a) Titrationsen	50
b) Spektren	57
4. Penten als sechszähliger Ligand	62
5. Penten als fünfzähliger Ligand	64
a) Kristallisierbare Monoacido-Kobalt-III-penten-Komplexe	64
b) Nicht kristallisierbare Monoacido-Kobalt-III-penten-Komplexe	77
c) Nicht herstellbare Monoacido-Kobalt-III-penten-Komplexe	79
6. Optisch aktive Kobalt-III-penten-Komplexe	81
Zusammenfassung	86
Literaturverzeichnis	88

Leer - Vide - Empty

THEORETISCHER TEIL

1. Einleitung

Seit den Arbeiten von Schwarzenbach (1) und Dwyer (2) besteht ein reges Interesse an Metallkomplexen mit sechszähligen Liganden; vor allem darum, weil sie sich durch ausserordentliche Stabilität auszeichnen.

Als Ligandatome hexadentater Komplexbildner werden vor allem Stickstoff und Sauerstoff, in selteneren Fällen Schwefel, verwendet. Als erster sechszähliger Ligand, der lauter gleiche Ligandatome enthält, wurde 1952 das N-N'-N'-N'-Tetrakis-(β -aminoethyl)-aethylendiamin ("Penten") hergestellt (3). Die Gleichgewichtskomplexe von Penten mit verschiedenen Metallen wurden von Schwarzenbach und Moser (4) untersucht; hingegen sind bis heute keine präparativen Arbeiten über Metallkomplexe mit diesem Liganden bekannt.

Unter den Kobalt-III-Komplexen mit hexadentatem Liganden sind vor allem die der Aethylendiamintetraessigsäure (EDTA) hergestellt worden. Interessanterweise kann die EDTA gegenüber dreiwertigem Kobalt auch als fünfzähliger Ligand auftreten, wobei eine Karboxylgruppe aus der Koordinationssphäre des Metalls herausragt, und die sechste Koordinationsstelle des Kobalts durch einen Heteroliganden besetzt wird (5) (6). Der Grund für dieses Verhalten liegt offenbar darin, dass das Anion der EDTA nicht spannungsfrei um das Metallatom gelegt werden kann, was durch Röntgenstrukturaufklärung des Kobalt-III-EDTA-Komplexes (7) bewiesen worden ist (Fig. 1).

Es ist zu erwarten, dass Penten in bezug auf die Spannungsverhältnisse in dem System kondensierter Chelatringe seiner Komplexe sich ähnlich wie die EDTA verhält.

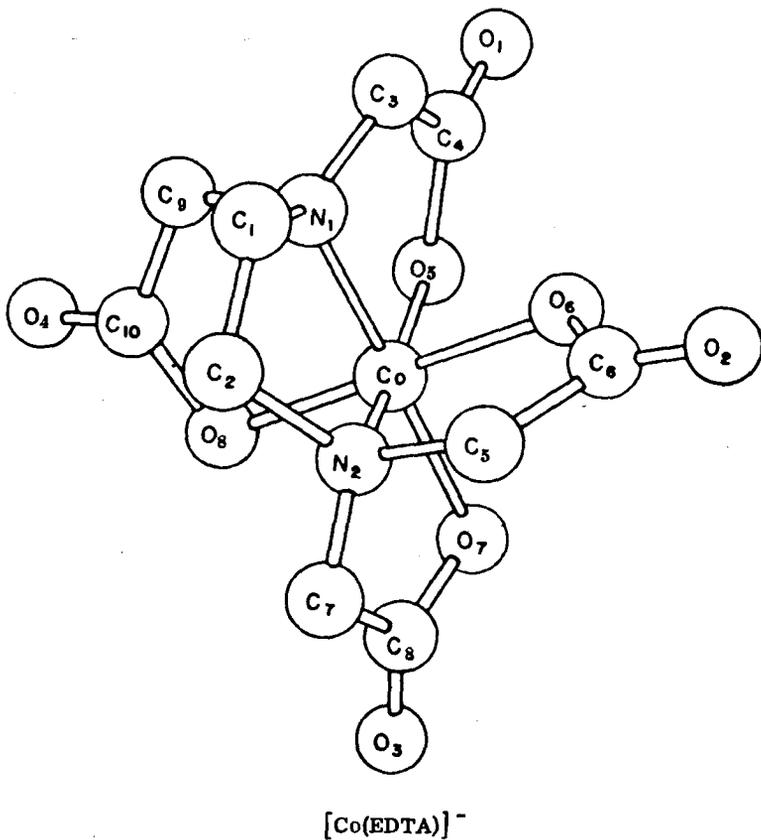


Fig. 1 nach H. A. Weakliem, J. L. Hoard, J. Am. Chem. Soc. 81, 549 (1959)

Abstände:

Co - N 1,93 Å
Co - O 5/7 : 1,915 Å
Co - O 6/8 : 1,885 Å

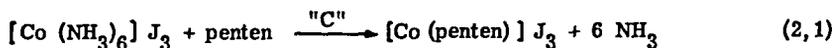
Winkel:

N Co N : 89,7°
N 1/2 Co O 5/7 : 83,2°
N 1/2 Co O 6/8 : 88,55°
O 5 Co O 7 :104,0°

2. Penten als sechszähliger Ligand

Zur Synthese von Kobalt-III-Komplexen gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten: Es kann entweder Kobalt-II-Salz und Komplexbildner zusammengegeben und dann die Oxydation von Kobalt-II zu Kobalt-III vorgenommen werden; oder es können in einem Kobalt-III-Komplex alle oder ein Teil der Liganden ausgetauscht werden. Zur Synthese von Kobalt-III-penten-Komplex ist die zweite Methode geeigneter und zwar aus folgendem Grund: Von den untersuchten Kobalt-III-penten-Salzen (Nitrat, Perchlorat, Sulfat, Chlorid, Bromid, Jodid) lässt sich nur das Jodid leicht kristallisieren. Die Oxydation von zweiwertigem zu dreiwertigem Kobalt ist aber in Gegenwart von Jodid nicht durchzuführen.

Wegen des Chelateffekts muss das Ammoniak in Kobalt-III-Hexammin-Komplexen durch Polyamine verdrängt werden können. Wie übrigens das Gleichgewicht dieser Austauschreaktion (2,1) auch liegen mag, muss man den Vorgang wegen der Flüchtigkeit des Ammoniaks ganz auf die Seite des Kobalt-III-penten-Komplexes drängen können.



Die Aequilibrierung solcher Substitutionen wird erfahrungsgemäss durch Aktivkohle stark beschleunigt (8).

Das nach Reaktion (2,1) hergestellte Kobalt-III-penten-Trijodid lässt sich leicht aus Wasser umkristallisieren. Durch Umsatz mit Silbersalzen können daraus das Nitrat, das Perchlorat, das Bromid und das Chlorid kristallin hergestellt werden. Diese Salze sind nämlich durch Umsatz der entsprechenden Kobalt-III-Hexaammoniakate mit Penten nicht kristallin erhältlich, da schon geringste Mengen von Verunreinigungen, deren Bildung bei Synthesen unvermeidlich ist, die Kristallisation vereiteln.

Kobalt-III-penten-Perchlorat kann nötigenfalls auch durch Luftydation von Kobalt-II-penten-Perchlorat erhalten werden, wobei man Aktivkohle als Katalysator verwendet. Da es aber sehr leicht löslich ist, lässt es sich durch Umkristallisieren nur schwer reinigen.

Bei den Kobaltaminen stellt man in der Reihe Kobalt-III-Hexaammoniakat, Kobalt-III-Tris-Aethylendiamin, Kobalt-III-penten starke Zunahme der Löslichkeit fest. Da mit zunehmender Chelatierung die Solvationsenergie sicher kleiner wird, muss die Erhöhung der Löslichkeit auf eine Verringerung der Gitterenergie zurückzuführen sein.

Der Beweis, dass Penten im Kobalt-III-penten-Komplex tatsächlich alle sechs Koordinationsstellen des Metalls besetzt, ist gegeben: erstens durch die Elementaranalysen der Salze der oben erwähnten Reihe; zweitens durch die Uebereinstimmung des Spektrums mit denen anderer Kobalt-III-Hexammine; drittens durch die Tatsache, dass das Kobalt-III-penten-Kation keinerlei basische oder saure Eigenschaften hat.

3. Penten als fünfzähliger Ligand

Analog zu den Kobalt-III-EDTA-Komplexen lassen sich auch Kobalt-III-penten-Komplexe herstellen, bei denen der sechszählige Ligand nur fünf Koordinationsstellen am Metall besetzt, während an der sechsten ein Heteroligand sitzt (Fig. 2). Als Beweis für dieses Verhalten kann einerseits der Nachweis des Heteroliganden und andererseits der Nachweis der sechsten, unkoordinierten Aminogruppe des Penten dienen. Der Heteroligand kann entweder direkt analytisch erfasst oder durch Vergleich der Spektren von Monoacido-Kobalt-III-penten mit den Monoacido-Kobalt-III-pentammin-Komplexen nachgewiesen werden. Interessante Vergleichssubstanzen wären die Monoacido-Kobalt-III-N,N'-Tris-(β -aminoethyl)-äthylendiamin-Komplexe, doch gelang es nicht, den entsprechenden Liganden zu synthetisieren. Die nicht koordinierte Aminogruppe des Penten muss die Eigenschaften einer gewöhnlichen Aminogruppe haben, woraus sich

verschiedene Nachweismöglichkeiten ergeben. In dieser Arbeit wird sie immer durch ihre Pufferwirkung nachgewiesen. Weiter kann gezeigt werden, dass die Pufferwirkung verschwindet, wenn die Aminogruppe durch Reaktion mit Salpetriger Säure (3,1) in eine Alkoholgruppe übergeht (Fig. 3).

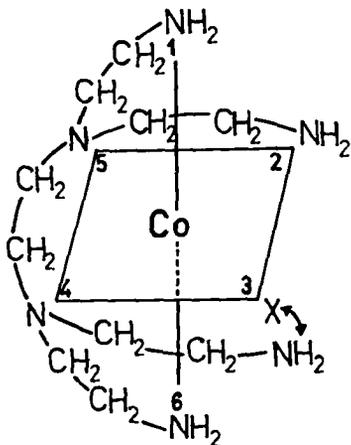


Fig. 2 [Co (penten) X] $(3-x)^+$

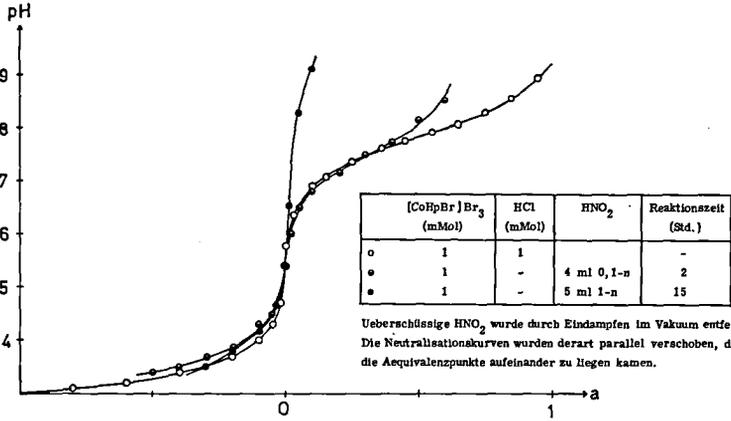


Fig. 3

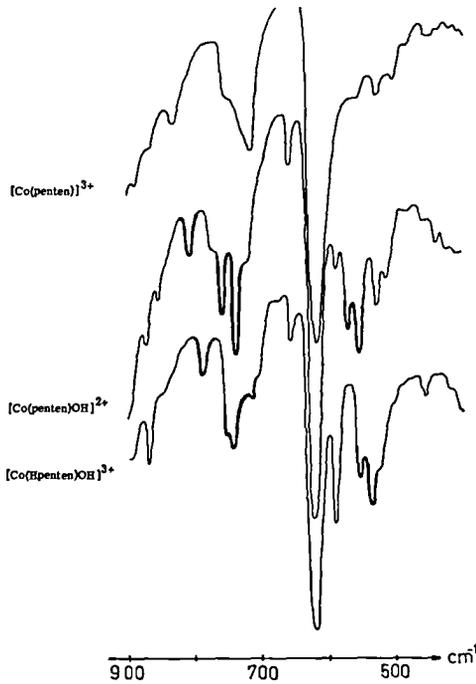
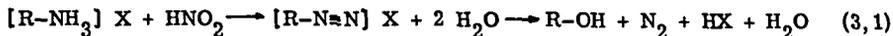


Fig. 4 IR-Spektren von [Co (penten)] (ClO₄)₃, [Co (penten) OH] (ClO₄)₂ und [Co (Hpenten) OH] (ClO₄)₃



Die abstehende Aminogruppe ist auch befähigt, mit Metallen Ammin-Komplexe zu bilden. Die Komplexbildungskonstante des [Hydroxo-Kobalt-III-penten]-[Methylquecksilber]-Komplexes beträgt $10^{5,47}$, ist also erwartungsgemäss etwas niedriger als die Bildungskonstante des Ammoniak-Methylquecksilber-Komplexes, welche $10^{7,6}$ beträgt (9).

Im IR-Spektrum treten beim Uebergang von sechsfach zu fünffach koordinierendem Penten zwischen 500 und 800 cm^{-1} neue Banden auf, welche durch Protonierung der abstehenden Aminogruppe eine Verschiebung nach kleineren Wellenzahlen erfahren (Fig. 4).

Als weiterer Beweis für das Vorhandensein einer abstehenden Aminogruppe können die Salzreihen dienen: Vom Hydroxo-Kobalt-III-penten-Komplex können das Jodid und das Perchlorat hergestellt werden, wobei vom Perchlorat das Salz mit protonierter und unprotonierter abstehenden Aminogruppe erhältlich ist.

Von den vier primären Aminogruppen, welche beim Kobalt-III-penten-Komplex mit dem Metall koordiniert sind, sind je zwei gleichwertig: Je zwei liegen zu beiden tertiären Stickstoffen des Penten in Cis-Stellung (N_1 und N_6 der Fig. 2), je zwei bloss zu einem (N_2 und N_3 der Fig. 2). Es wäre darum möglich, dass Monoacido-Kobalt-III-penten-Komplexe in "cis"- und "trans"-Formen aufträten, doch wurde dafür keinerlei Hinweis gefunden. Nachdem bekannt ist, dass beim Kobalt-III-EDTA-Komplex die Chelatringe der sog. "Gürtelebene" (Stellungen 2, 3, 4, 5 der Fig. 2) stark gespannt sind, und dass darum der Heteroligand eine "trans"-Stellung besetzt, muss angenommen werden, dass das gleiche auch für die Kobalt-III-penten-Komplexe gilt.

Bei der Synthese von Monoacido-Kobalt-III-penten-Komplexen begegnet man einigen Schwierigkeiten:

- a) die Komplexe sind extrem gut wasserlöslich und lassen sich darum von nicht-flüchtigen Verunreinigungen kaum trennen.
- b) Wegen ihrer guten Löslichkeit sind die Komplexe schwierig zu kristallisieren; man erhält sie aus wässriger Lösung beim Eindunsten oder beim Ausfällen mit Alkohol sehr oft als Gläser oder Oele, vor allem wenn sie nicht ganz rein sind.
- c) Alle Monoacido-Kobalt-III-penten-Komplexe tauschen in alkalischer Lösung den Heteroliganden ziemlich schnell gegen Hydroxyl aus, was die Einführung stark basischer Heteroliganden verunmöglicht.

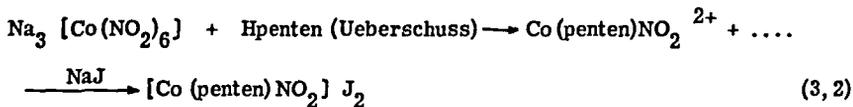
Aus diesen Gründen sind Monoacido-Kobalt-III-penten-Komplex nur dann rein herstellbar, wenn ein Syntheseweg gefunden werden kann, bei dem praktisch keine Nebenprodukte auftreten. In unreinen Präparaten, wo eine Elementaranalyse sinnlos wäre, kann der Monoacidokomplex qualitativ durch Nachweis der abstehenden Aminogruppe und durch sein Spektrum nachgewiesen werden.

Einige der hergestellten Monoacido-Kobalt-III-penten-Komplexe bilden ziemlich schwerlösliche Hexacyanokobaltate, welche sich aber leider nicht unzersetzt umkristallisieren lassen und darum zur Isolierung und Reinigung ungeeignet sind.

Von den sehr vielen Möglichkeiten, die zur Synthese von Monoacido-Kobalt-III-pentammin-Salzen bekannt sind, wurden folgende auf die Synthese von Monoacido-Kobalt-III-penten-Komplexen anzuwenden versucht:

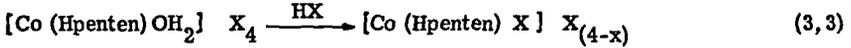
- a) Oxydation von Kobalt-II in Gegenwart von Ammin und viel Heteroligand. Diese Methode lieferte mit Penten in den untersuchten Fällen von Chlorid und Karbonat als Heteroligand zu unauferarbeitbaren Gläsern, welche nach der Farbe ihrer Lösungen zum allergrössten Teil aus Kobalt-III-penten bestanden.
- b) Austausch aller Liganden ausser dem verlangten Heteroligand in Kobalt-III-Komplexen, welche diesen Heteroliganden enthalten. Beim Umsatz von $[N(C_2H_5)_4]_3 [Co(Ox)_3]$, $K_3[Co(Ox)_3]$, $Na_3[Co(CO_3)_3]$, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ mit Penten unter verschiedenen Reaktionsbedingungen entstanden nie Monoacido-Kobalt-III-penten-Komplexe, sondern Penten trat immer als sechszähliger Ligand auf, was aus der Farbe der erhaltenen Produkte und meistens zusätzlich auch aus ihrer Neutralisationskurve geschlossen werden konnte, indem das typische Puffergebiet der abstehenden Aminogruppe fehlte.

Hingegen gelang es, nach dieser Methode Mononitro-Kobalt-III-penten-dijodid herzustellen (3, 2):

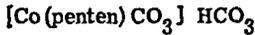
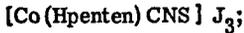
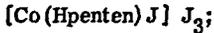
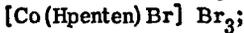


- c) Oxydiert man Kobalt-II-EDTA-Komplex mit Brom, so bleibt das entstehende Bromion in der Koordinationssphäre des Kobalts haften, und es entsteht der Monobromo-Kobalt-III-EDTA-Komplex. Es gelang nicht, durch eine analoge Reaktion Monobromo-Kobalt-III-penten-Komplex herzustellen.

- d) In Aquo-Kobalt-III-Pentammin-Komplexen lässt sich durch Erwärmen einer Lösung mit viel Heteroligand oft das koordinativ gebundene Wasser gegen den Heteroliganden austauschen (3, 3).



Nach dieser Methode gelang es, folgende Monoacido-Kobalt-III-penten-Komplexe kristallin zu erhalten:



Nicht kristallin wurden die folgenden Verbindungen erhalten:



Bei den Monoacido-Kobalt-III-Pentamminen sind Schwefel und Cyanid als Heteroligand nicht bekannt, weil das Kobalt anscheinend die Tendenz hat, entweder alle oder keine seiner Koordinationsstellen mit C oder S zu besetzen. Leider sind Monothio- und Monocyano-Komplexe auch in der Monoacido-Kobalt-III-penten-Reihe nicht herstellbar, obschon die Anordnung "Kobalt-fünffachkoordinierendes Penten" ausserordentlich stabil ist (z. B. bildet sich selbst bei längerem Kochen mit Natronlauge kein Kobalhydroxyd).

Eine interessante Klasse von Kobaltamminen stellen die durch eine Sauerstoffbrücke verbundenen Binuklearen dar.

Vortmann (10) untersuchte schon 1885 das primäre Oxydationsprodukt von Kobalt-II-Hexammin-Komplex, grüne Salze, die das Kation $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ enthalten. Die analoge Kobalt-penten-Verbindung, das $[(\text{penten})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{penten})](\text{ClO}_4)_4$ erhält man durch Einleiten von Sauerstoff in eine $[\text{Co}(\text{penten})](\text{ClO}_4)_2$ -Lösung als dunkelgrüne Kristalle. Während $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ äusserst instabil ist, und sich beim Auflösen in Wasser unter stürmischer Sauerstoffentwicklung zu Kobalhydroxyd und Ammoniak zersetzt (beim Auflösen in konz. Ammoniak zerfällt es spontan in O_2 und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$), ist das Penten-Analogue, wohl infolge des Chelateffekts, ziemlich inert: In wässriger Lösung gibt es den Sauerstoff voll-

ständig erst nach stundenlangem Spülen mit Stickstoff, beim Erwärmen oder beim Ansäuern ab.

In gelöstem Zustand sind Abgabe und Aufnahme von Sauerstoff bei diesen Binuklearen weitgehend reversibel (12), sofern der durch Abgabe des Sauerstoffs entstehende Kobalt-II-Ammin-Komplex beständig ist. Beim Ammoniakat ist dies nur in konz. Ammoniak der Fall. Zur Bildung von Kobalt-II-penten-Komplex ist hingegen nur eine äquivalente Menge Penten erforderlich und die Sauerstoffabgabe von [(penten) $\text{CoO}_2\text{Co}(\text{penten})$]⁴⁺ hat darum an sich keine irreversiblen Sekundärreaktionen zur Folge.

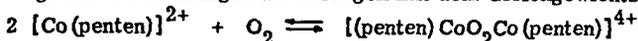
Bei der üblichen Elementaranalyse kann der Sauerstoffgehalt nicht gemessen werden, wenn die Verbindung Metalle enthält, da sich dann bei der Pyrolyse nicht exakt definiertes Metalloxyd bildet. Das Ion [(penten) $\text{CoO}_2\text{Co}(\text{penten})$]⁴⁺ gibt beim trockenen Erwärmen (Vakuum, 80°C) den grössten Teil seines Sauerstoffs ab, doch finden daneben nicht näher untersuchte Sekundärreaktionen statt, weshalb diese thermische Zersetzung zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes ungeeignet ist. Die Sauerstoff-Aufnahme von Kobalt-II-penten-Perchlorat lässt sich in einer Warburg-Apparatur messen, doch wurden bei sechs Messungen im Mittel nur 80 % der theoretischen Menge Sauerstoff aufgenommen, was darauf zurückzuführen sein könnte, dass das Gleichgewicht (3, 4)



an der Luft mit einem Sauerstoffgehalt von 20,8 % gar nicht vollständig auf der Seite von [(penten) $\text{CoO}_2\text{Co}(\text{penten})$]⁴⁺ liegt, oder darauf, dass das "veratmete" Kobalt-II-penten-Perchlorat nicht ganz sauerstofffrei war oder etwas Kobalt-III-penten-Komplex entstand. Bei schneller Titration von [(penten) $\text{CoO}_2\text{Co}(\text{penten})$]⁴⁺ mit einem Metrohm-Titrographen wird das charakteristische Puffergebiet der abstehenden Aminogruppe gefunden.

Feytis (11) fand, dass [(NH_3)₅ $\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3$)₅]⁴⁺ diamagnetisch sei, während für Kobalt-II-Hexammin-Komplexe magnetische Momente zwischen 3,38 und 4,96 B.M. gemessen wurden (13). Wir haben χ_M einer Kobalt-II-penten-Perchlorat-Lösung gemessen und dann durch Einleiten von Sauerstoff das [Co(penten)]²⁺ in [(penten) $\text{CoO}_2\text{Co}(\text{penten})$]⁴⁺ übergeführt. Nach erneuter Messung von χ_M wurde der Sauerstoff durch Spülen mit Stickstoff wieder entfernt und so das [Co(penten)]²⁺ aus dem [(penten) $\text{CoO}_2\text{Co}(\text{penten})$]⁴⁺ wieder zurückgewonnen (Tabelle 1).

Tabelle 1 Magnetische Messungen an Lösungen mit dem Gleichgewichtssystem:



		$\chi_M \cdot 10^3$	μ
nach O ₂ Aufnahme:	[Co(penten)] ²⁺	8,127	4,38 B. M.
nach Ausspülen von O ₂ regeneriertes:	[(penten)CoO ₂ Co(penten)] ⁴⁺	0,536	
	[Co(penten)] ²⁺	7,830	4,30 B. M.

χ_M ist bezogen auf die Kobalt-Konzentration; keine diamagnetische Korrektur.

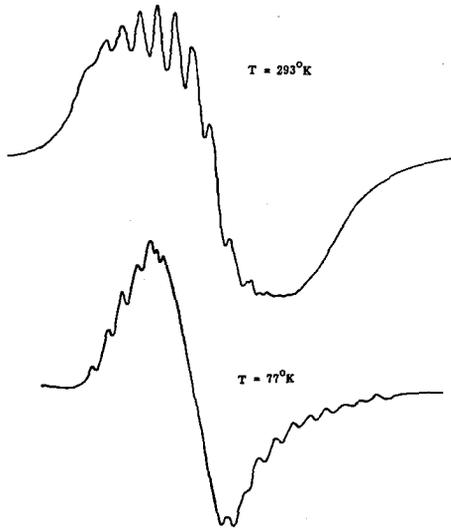
Das gemessene χ_M von [(penten)CoO₂Co(penten)]⁴⁺ entspricht einem Kobalt-II-Restgehalt von 6,5 % der anfänglichen Konzentration. Diese Messung darf darum sicherlich nicht als gegensätzlich zu der von Feytis (loc. cit.) betrachtet werden. Die "Regenerierung" von [Co(penten)]²⁺ aus [(penten)CoO₂Co(penten)]⁴⁺ scheint unter den Versuchsbedingungen nur zu 96,5 % zu verlaufen. Wahrscheinlich entstehen dabei einige Prozente Kobalt-III-penten-Komplex.

Das Spektrum von [(penten)CoO₂Co(penten)]⁴⁺ kann nicht zur Identifizierung der Verbindung herangezogen werden, da das Spektrum der entsprechenden Ammoniak-Verbindung wegen ihrer Zersetzlichkeit bisher nicht gemessen worden ist (es wäre nur das Pulver-Reflexionsspektrum messbar).

Aus der Summe der Untersuchungen kann mit Sicherheit geschlossen werden, dass es sich beim primären Oxydationsprodukt von [Co(penten)](ClO₄)₂ um die Verbindung [(penten)CoO₂Co(penten)](ClO₄)₄ handelt.

Durch Oxydation von [(NH₃)₅CoO₂Co(NH₃)₅]⁴⁺ mit Ammoniumpersulfat in saurer Lösung erhält man das grüne, wesentlich stabilere [(NH₃)₅CoO₂Co(NH₃)₅]⁵⁺ (14). Bei der Herstellung der analogen Penten-Verbindung hat sich als Oxydationsmittel PbO₂ besser bewährt. Das Spektrum von [(NH₃)₅CoO₂Co(NH₃)₅]⁵⁺ stimmt mit demjenigen von [(Hpenten)CoO₂Co(pentenH)]⁷⁺ gut überein, was zusammen mit der Elementaranalyse die Verbindung [(Hpenten)CoO₂Co(pentenH)](ClO₄)₇·4H₂O hinreichend charakterisiert.

[(Hpenten)CoO₂Co(pentenH)]⁷⁺ zersetzt sich oberhalb pH 6 so schnell, dass das Puffergebiet der abstehenden Aminogruppe nur mit einer Strömungsapparatur gemessen werden könnte. Für solche Versuche stand zu wenig Substanz zur Verfügung.



Varian V 4501
Mikrowellenfrequenz: 9500 MHz.
Feldmodulation: 100 KHz.
Lösungsmittel: H₂SO₄: Acetonitril ca. 1 : 10

Fig. 5*) Elektronenresonanz-Spektren von $[(\text{Hpenten})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{Hpenten})](\text{ClO}_4)_7$

Ueber die Wertigkeit des Kobalts und des Sauerstoffs in $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ ist seit 1885 immer wieder diskutiert worden, bis 1959 durch Elektronenresonanz gezeigt werden konnte, dass die beiden Kobalt dieselbe Ladung tragen und ein Elektron des Sauerstoffs symmetrisch über den ganzen Komplex "verschmiert" sein muss (15). Dieses Elektron in der Umgebung der beiden Kobaltatome mit Kernspin von je $7/2$ ergibt ein annähernd symmetrisches Elektronenresonanzspektrum mit 15 Peaks. Ihr Zentrum liegt im Falle von $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ bei $g = 2,025$, im Falle von $[\text{H}(\text{penten})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{penten})\text{H}]^{7+}$ bei $g = 2,01$. Die Aufspaltung der Peaks beträgt bei der Ammoniak-Verbindung 11 Oersted, bei der Penten-Verbindung 11,6 Oersted, welche Werte aus Messungen bei Zimmertemperatur erhalten wurden. Das Elektronenresonanzspektrum, welches man durch Messen bei tiefer Temperatur (flüssiger Stickstoff, ca. 77°K) erhielt, wurde nicht numerisch ausgewertet, doch zeigt es besonders schön die Symmetrie der Hyperfeinstruktur (Fig. 5).*)

*) Für Aufnahme und Interpretation der Elektronenresonanzspektren sowie für die magnetischen Messungen S. 18 danke ich Herrn A. v. Zelewsky.

4. Penten als vierzähliger Ligand

Selbin (16) stellte mit dem fünfzähligen Liganden Tetraäthylenpentamin einen Kobalt-III-Komplex her, in dem der Ligand nur vier Koordinationsstellen des Metalls besetzte, den (allerdings nicht reinen) Trans-dibromo-Kobalt-III-Tetraäthylenpentamin-Komplex. Ueber Kobalt-III-EDTA-Komplexe, in denen die EDTA als vierzähliger Ligand auftreten würde, ist bis anhin nichts veröffentlicht worden.

Nach unseren Erfahrungen gelingt es auch nicht, Kobalt-III-Komplexe herzustellen, in denen Penten als vierzähliger Ligand auftritt. Versucht wurde die Einführung von bidentatem Oxalat und Karbonat sowie von zwei Chlorid. Der Grund des Scheiterns dürfte darin liegen, dass die vier Chelatringe des fünffach koordinierenden Pentens bereits spannungsfrei sind, sodass das ohnehin sehr stabile Kobalt-III-pentammin-System wegen des Chelateffektes noch zusätzlich stabilisiert ist.

5. Die Spektren der Kobalt-III-penten-Komplexe

Die Lichtabsorption von Kobalt-III-Amminen im sichtbaren Bereich beruht auf sog. "verbotenen" d-d-Uebergängen. Nach Orgel (17) findet in einem oktaedrischen Metallkomplex im geringem Masse eine Mischung der d- und p-Orbitale statt, wenn die Umgebung des Zentralatoms nicht vollkommen zentrosymmetrisch ist. Dadurch wird bewirkt, dass der "verbotene" d-d-Uebergang partiell auch ein d-p-Uebergang ist und in dem Masse "erlaubt" wird.

Durch Molekularvibration des Zentralions und der Liganden bleibt die Zentrosymmetrie eines oktaedrischen Komplexes nicht in jedem Zeitpunkt erhalten, auch wenn sie an sich, wie z. B. in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, vorhanden wäre. Der Ersatz von sechs einzelnen Liganden durch einen Chelatbildner bedeutet einen Symmetrieverlust und damit zunehmende "Erlaubtheit" der d-d-Uebergänge. Es leuchtet darum ein, dass die Lichtabsorption mit zunehmender Chelatierung stärker wird. Tatsächlich findet man in der Reihe der Kobaltamine mit zunehmender Chelatierung auch eine bedeutende Zunahme der Extinktionskoeffizienten (Tab. 2).

Auch die Monoacido-Kobalt-III-penten-Komplexe haben durchwegs bedeutend grössere Extinktionskoeffizienten als die entsprechenden Ammoniakate.

Ersetzt man in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ das Ammoniakat durch Aethyldiamin, so erfährt die 500-m μ -Bande eine Blauverschiebung, was auf die etwas grössere Ligand-

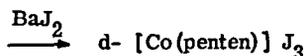
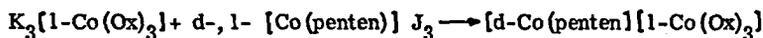
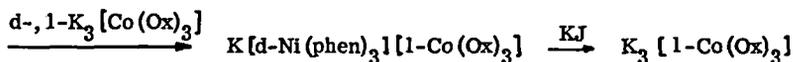
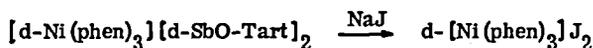
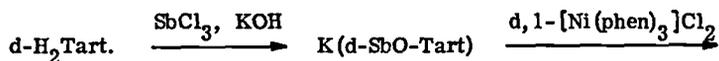
feldstärke des Aethylendiamins gegenüber dem Ammoniak zurückgeführt wird. Im Kobalt-III-penten-Komplex sind aber die Absorptionsmaxima gegenüber dem Kobalt-III-Hexaammoniak-Komplex nach Rot verschoben (Tabelle 2). Diese Tatsache könnte damit erklärt werden, dass durch die Spannung des Penten-Chelatsystems der mittlere Kobalt-Stickstoff-Abstand vergrößert würde, was einer Verkleinerung des Ligandfelds gleichkäme.

Tabelle 2 λ_{max} und Extinktionskoeffizienten von Kobalt-III-Amminen

	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	Ref.
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	475	1,78	339	1,74	18
trans- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{en})_2]^{3+}$	470	1,78	338	1,81	19
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	466	1,99	339	1,94	20
$[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$	488	2,35	345	2,23	

6. Optisch aktive Kobalt-III-penten-Komplexe

Zur Trennung des Kobalt-III-penten-Komplexes in die optischen Antipoden eignen sich die d- und l-Trisoxalatokobaltate. Die Trennung von racemischem Kalium-Trisoxalatokobaltat (21) wird nach der von Dwyer (22) beschriebenen Methode durchgeführt.



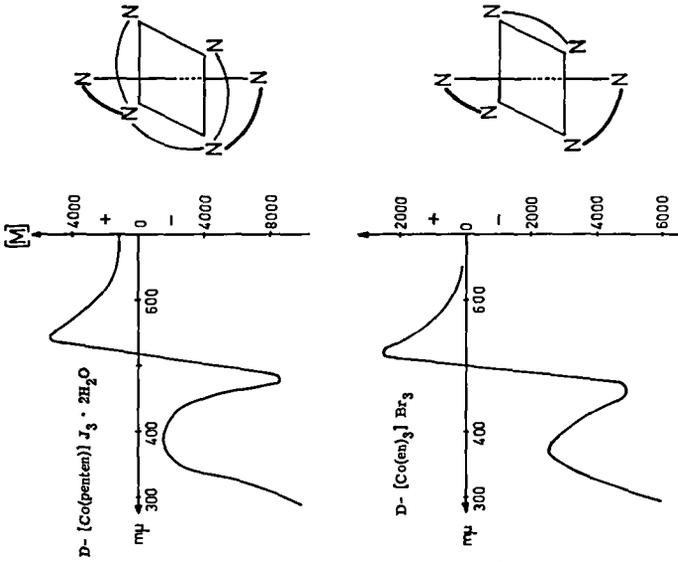
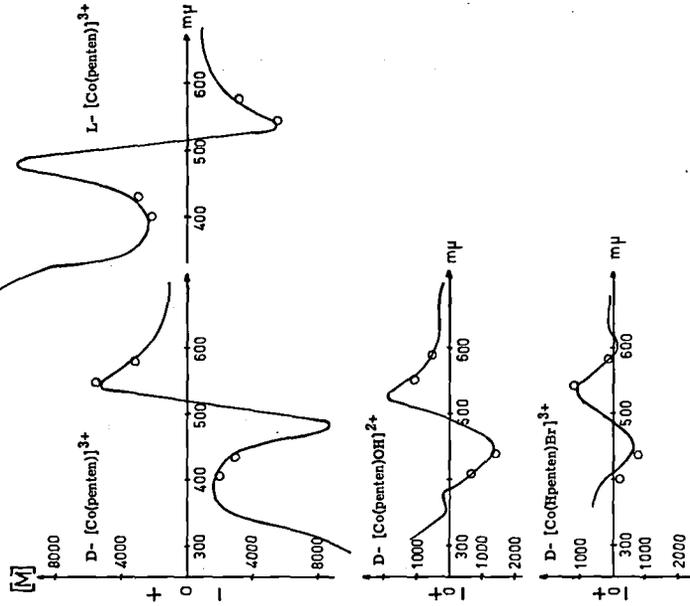


Fig. 6*) Rotationsdispersionskurven und absolute Konfiguration von D-[Co(en)₃]³⁺ und D-[Co(pentam)]³⁺



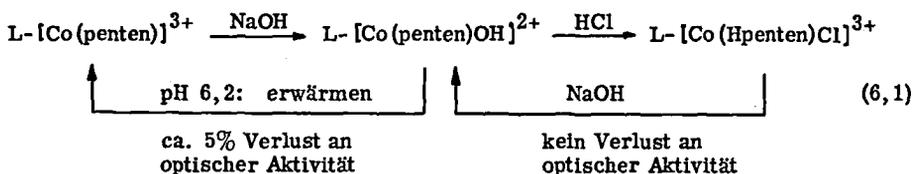
O Messwerte, erhalten mit einem
lichtelektrischen ZEISS-Polarimeter

Fig. 7*) Rotationsdispersionskurven von D-[Co(pentam)]³⁺ und daraus hergestelltem D-[Co(pentam)OH]²⁺ und D-[Co(Hpenten)Br]³⁺

*) Für die Aufnahme der Rotationsdispersionskurven danke ich Herrn Dr. Th. Bürer (32).

Allermeistens stimmen optisch aktive Metallkomplexe in ihrer absoluten Konfiguration überein, wenn sie bei mindestens zwei gleichen zweizähligen Liganden gleiches Vorzeichen des Cottoneffekts haben. Die gute Uebereinstimmung der Rotationsdispersionskurven von D-Trisäthylendiamin-Kobalt-III-Komplex, dessen absolute Konfiguration durch Röntgenanalyse sichergestellt ist (23), mit dem oberhalb 500 m μ rechtsdrehenden Kobalt-III-penten-Komplex lässt diesem die absolute Konfiguration D zuordnen (Fig. 6).

Aus optisch aktivem Kobalt-III-penten-Komplex werden in Analogie zu den Vorschriften S. 64ff die Monoacido-Kobalt-III-penten-Komplexe in Lösung hergestellt aber nicht isoliert. Da die Heteroliganden bei relativ milden Bedingungen eingeführt werden können, und die Komplexe sehr inert sind, ist dabei keine Razemisierung zu erwarten. Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch folgende Reaktionen bewiesen (6, 1):



Wie S. 14 dargelegt, erfolgt der Eintritt eines Heteroliganden in Kobalt-III-penten-Komplex nahezu sicher in "Trans"-Stellung zu einer tertiären Aminogruppe des Penten. Selbst die gemischte Substitution in "Cis" - und "Trans"-Stellung würde aber bei der Einführung eines Heteroliganden in optisch aktives Kobalt-III-penten keine Razemisierung begründen.

Dass die Substitution an optisch aktivem Kobalt-III-penten-Komplex nicht etwa mit einer Umkehr der absoluten Konfiguration verknüpft ist, wird durch die Rotationsdispersionskurven der Fig. 7 bewiesen.

Tabelle 3 gibt eine Zusammenstellung der Molekularrotationen von Kobalt-III-penten-Komplexen. Wie bei den Kobalt-III-EDTA Komplexen wird auch hier die Molekularrotation durch Einführen von Heteroliganden verringert.

Tabelle 3 Molekularrotationen von Kobalt-III-penten-Komplexen

	[M] ₅₇₈	[M] ₅₄₆	[M] ₄₃₆	[M] ₄₀₅
[Co(penten)] ³⁺	±3320	±5690	±3000	±2090
[Co(penten)OH] ²⁺	± 330	±1050	±1400	± 720
[Co(Hpenten)Cl] ³⁺	±1110	±1270	±1310	± 870
[Co(Hpenten)Br] ³⁺	± 140	±1150	± 790	± 220
[Co(Hpenten)OH ₂] ⁴⁺	±1000	± 830	±1140	± 760

Die **Razemisierung** von optisch aktivem Kobalt-III-penten-Komplex ist bei Zimmertemperatur unmessbar langsam. Sie wird durch zweiwertiges Kobalt nicht messbar katalysiert; hingegen bewirkt Aktivkohle vollständige Razemisierung innert weniger Stunden.

Die Kinetik der Razemisierung von Kobalt-III-penten-Komplex wurde semi-quantitativ untersucht. Die Resultate zeigen, dass die Verhältnisse ähnlich wie bei Kobalt-III-EDTA-Komplex liegen (Tab. 4).

Zur Erklärung der basenkatalysierten Razemisierung von Kobalt-III-penten-Komplex kann der von Buch et al. (24) vorgeschlagene Mechanismus dienen (Fig. 8), wo das trigonale Zwischenprodukt durch ein assoziiertes Hydroxylion stabilisiert wird.

Tabelle 4 Razemisierung von [Co(penten)]³⁺ und [Co(EDTA)]⁺

	pH	T	k (Std. ⁻¹)	t _{1/2} (Std.)	E _a (Kcal/Mol)	Ref.
[Co(penten)] ³⁺	ca. 7	70 ^o	2,7 · 10 ⁻³	250	32	
		80 ^o	10,4 · 10 ⁻³	67		
	ca. 1	70 ^o	ca. 1 · 10 ⁻⁴	ca. 5600	ca. 42	
		80 ^o	ca. 7 · 10 ⁻⁴	ca. 1000		
[Co(EDTA)] ⁺	2 bis 4	85 ^o	1,3 · 10 ⁻³	533 ^{*)}	40,6	24
	9,8 bis 13	44 ^o	150 Mol ⁻¹ Min ⁻¹		32,7	24

*) berechnet aus den Angaben von (24)

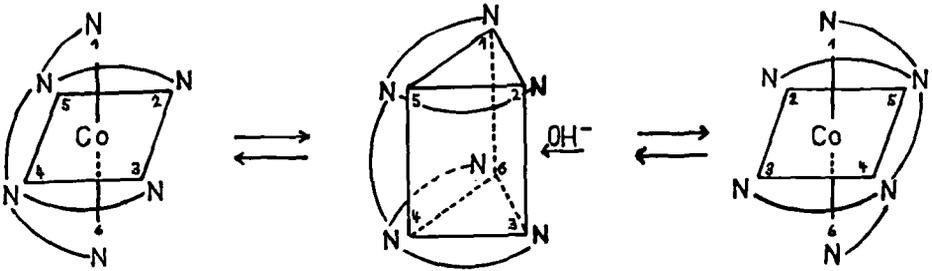
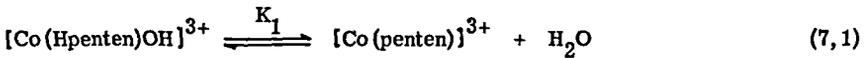


Fig. 8 Intramolekulare, basenkatalysierte Razemisierung von $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$

7. Das Gleichgewicht zwischen fünffach und sechsfach koordinierendem Penten

a) Gleichgewichte

Lösungen von $[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}]^{3+}$ wechseln innert einiger Tage ihre Farbe von violett nach gelb, weil folgende Reaktion (7,1) stattfindet:



Die Gleichgewichtskonstante K_1 der Rückreaktion lautet:

$$K_1 = \frac{[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}]}{[\text{Co}(\text{penten})]} \quad (7,2)$$

Neben dem Gleichgewicht (7,1) müssen in einer Lösung von Kobalt-III-penten-Komplex auch noch die Protonierungsgleichgewichte (7,3) und (7,4) eingestellt sein.

$$K_1^{\text{H}} = \frac{[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}] \cdot [\text{H}]}{[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2]} = 10^{-4,78} \quad (7,3)$$

$$K_2^{\text{H}} = \frac{[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}] \cdot [\text{H}]}{[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]} = 10^{-7,84} \quad (7,4)$$

Durch Substitution von (7,4) in (7,2) erhält man:

$$K_1 = \frac{[\text{Co (penten)OH}] \cdot [\text{H}]}{[\text{Co (penten)}] \cdot K_2^{\text{H}}} = \frac{[\text{Co (penten)OH}] \cdot K_w}{[\text{Co (penten)}] \cdot [\text{OH}] \cdot K_2^{\text{H}}} \quad (7, 5)$$

Der Ausdruck $\frac{[\text{Co (penten)OH}]}{[\text{Co (penten)}] \cdot [\text{OH}]}$ in (7, 5) bedeutet die Gleichgewichtskonstante K_2 der Reaktion (7, 6):

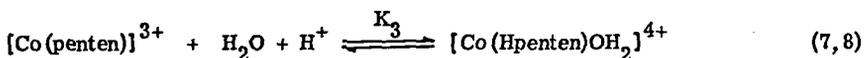


K_2 ist nach (7, 5):

$$K_2 = \frac{K_2^{\text{H}}}{K_w} \cdot K_1 = K_1 \cdot 10^{6,12} \quad (7, 7)$$

=====

In gleicher Weise lässt sich für die Gleichgewichtskonstante K_3 der Reaktion (7, 8) ableiten:



$$K_3 = K_1 \cdot 10^{4,78} \quad (7, 9)$$

=====

Aus (7, 7) und (7, 9) sieht man, dass die Gleichgewichtskonstanten in der Reihenfolge K_2 , K_3 , K_1 kleiner werden. Die grösste Gleichgewichtskonzentration an $[\text{Co (penten)}]^{3+}$ ist demnach im Gleichgewicht (7, 1) zu erwarten. Die Konzentration an $[\text{Co (Hpenten)OH}]^{3+}$ ist in diesem Gleichgewicht tatsächlich so klein, dass seine direkte Bestimmung unmöglich ist.

Die Einstellung der besprochenen Gleichgewichte ist langsam, kann aber mit Aktivkohle als Katalysator (8) beschleunigt werden. Da die Aktivkohle nicht für alle Gleichgewichtspartner ein gleich starkes Adsorbens ist, müssen in den äquilibrierten Lösungen die Konzentrationen der Komplexe und das pH bestimmt werden.

Die Konzentrationen der am Gleichgewicht (7, 8) beteiligten Teilchen lassen sich folgendermassen messen: H^+ und $[\text{Co (Hpenten)OH}_2]^{4+}$ durch alkalimetrische Titration, $[\text{Co (penten)}]^{3+}$ aus der Differenz zwischen c_{tot} und $[\text{Co (Hpenten)OH}_2]^{4+}$, wobei c_{tot} spektrophotometrisch bei zwei isosbestischen Punkten (Tabelle 5) bestimmt wird. Die simultane spektrophotometrische Bestimmung der individuellen Konzentrationen von $[\text{Co (penten)}]^{3+}$ und $[\text{Co (Hpenten)OH}_2]^{4+}$ ist nicht möglich, da sich die Spektren dieser beiden Teilchen zu wenig voneinander unterscheiden (vergl. Fig. 17).

Tabelle 5 Extinktionskoeffizienten von $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]^{2+}$ und $[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2]^{4+}$

	λ	ϵ	λ	ϵ	λ	ϵ
$[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$		101		91		165
$[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]^{2+}$	400	23,8	580	11,4	512	165
$[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$		123		146		
$[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2]^{4+}$	359	123	518	146		

Bei der Untersuchung des Gleichgewichts (7, 8) entstehen Schwierigkeiten, weil erst neben ziemlich hohen Wasserstoffionenkonzentrationen merkliche Konzentrationen von $[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2]^{4+}$ auftreten, so dass die sonst übliche ionale Stärke (0,1 KNO_3) nicht mehr eingehalten werden kann. Ueberdies wird $[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2]^{4+}$, vermutlich seiner hohen Ladung wegen, vom Aktivkohle-Katalysator ganz bedeutend stärker adsorbiert als $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$, was die saubere Einstellung des Gleichgewichts in Frage stellt.

Im Gleichgewicht (7, 6) lässt sich die OH^- -Konzentration mit einer Glaselektrode messen; c_{tot} , $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]^{2+}$ und $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$ sind spektrophotometrisch einzeln bestimmbar. Man geht dabei so vor, dass man im isosbestischen Punkt die Totalkonzentration an Kobalt-Komplex (c_{tot}) misst. Bei 400 m μ und 580 m μ unterscheiden sich die Extinktionskoeffizienten ϵ von $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$ und $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]^{2+}$ am stärksten (Tab. 5). Aus der optischen Dichte D, welche man bei diesen Wellenlängen misst, berechnet man die individuellen Konzentrationen folgendermassen:

$$[\text{Co}(\text{penten})] = \frac{D - (c_{\text{tot}} \cdot \epsilon_{\text{Co}(\text{penten})\text{OH}} \cdot d)}{d \cdot (\epsilon_{\text{Co}(\text{penten})\text{OH}} - \epsilon_{\text{Co}(\text{penten})})}$$

$$[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}] = \frac{D - (c_{\text{tot}} \cdot \epsilon_{\text{Co}(\text{penten})} \cdot d)}{d \cdot (\epsilon_{\text{Co}(\text{penten})\text{OH}} - \epsilon_{\text{Co}(\text{penten})})}$$

d: Schichtdicke

Die Konzentration von $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]^{2+}$ kann auch durch Titration aus dem Puffergebiet der abstehenden Aminogruppe bestimmt werden, was aber ungünstig ist, da die ohnehin nicht sehr grossen pH-Sprünge (10 - 8, 5; 7 - 5, 5) im Puffergebiet von Karbonat liegen.

Einzelheiten der Gleichgewichtsmessungen sind in Tabelle 6 und Tabelle 7 zusammengefasst. Für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (7, 6) findet man:

$$\frac{[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]^{2+}}{[\text{Co}(\text{penten})]^{3+} \cdot \text{OH}^-} = K_2 = 259 \mp 22$$

Aus K_2 lassen sich K_1 und K_3 nach (7, 7) und (7, 9) berechnen:

$$\frac{[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}]^{3+}}{[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}} = K_1 = (2 \mp 0,3) \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2]^{4+}}{[\text{Co}(\text{penten})]^{3+} \cdot \text{H}^+} = K_3 = 12 \mp 2$$

Durch direkte Messung des Gleichgewichts (7, 8) findet man $K_3 = 7,2$ (Tab. 7), doch ist dieser Wert aus den weiter oben dargelegten Gründen weniger zuverlässig.

Figur 9 illustriert die Gleichgewichte zwischen dem aprotischen $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$ und den Komplexen mit aufgebrochenem Chelatring in Abhängigkeit vom pH. Man sieht daraus, dass der Aquo-Kobalt-III-penten-Komplex $[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2]^{4+}$ erst unterhalb pH 2,5, der Hydroxo-Kobalt-III-penten-Komplex $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]^{2+}$ erst oberhalb pH 10 in merklicher Konzentration auftritt. Trotzdem kann, da die Umwandlungen langsam sind, die Protonierung von $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]^{2+}$ zu $[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}]^{3+}$ und $[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2]^{4+}$ studiert werden, was durch die eingezeichnete Protonierungskurve illustriert wird. Die Puffergebiete liegen im pH-Gebiet, in welchem diese Teilchen mit aufgebrochenem Chelatring thermodynamisch instabil sind.

Bjerrum (25) hat am System Kobalt-III-Hexammin/Hydroxo-Kobalt-III-pentamin ähnliche Gleichgewichtsmessungen ausgeführt wie wir am System Kobalt-III-penten/Hydroxo-Kobalt-III-penten, doch sind die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten nicht vergleichbar, da sie nicht von gleicher Dimension sind.

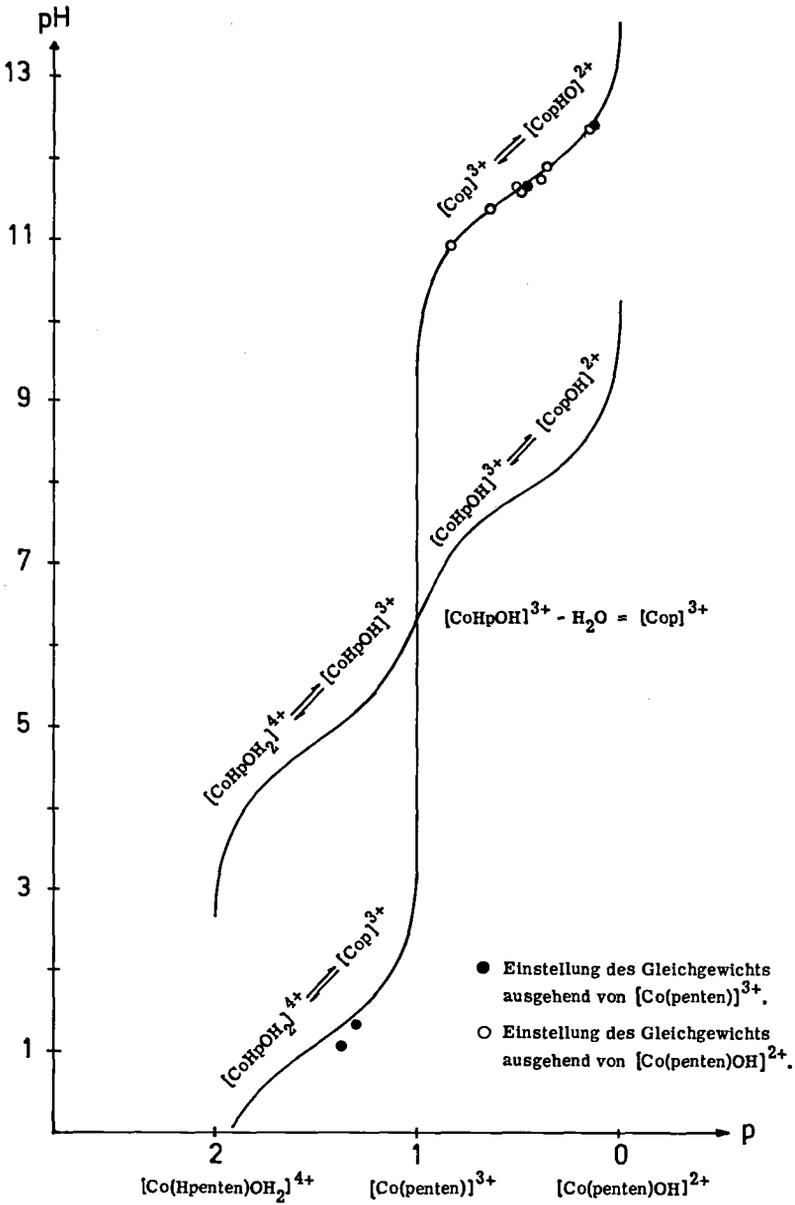


Fig. 9 Gleichgewichte

Tabelle 6 Das Gleichgewicht $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+} + \text{OH}^- \xrightleftharpoons{K_2} [\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]^{2+}$

Die Zahlenwerte jedes Versuchs entstammen Messungen an jeweils 50 ml Lösung ($I = 0,1 \text{ KNO}_3$), die mit ca. 15 mg Aktivkohle während 15 bis 25 Stunden äquili-
briert worden waren. Die in Klammern gesetzten Zahlen bedeuten Ergebnisse von
Konzentrationsbestimmungen mittels acidimetrischer Titration.

A = ausgegangen von $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}](\text{ClO}_4)_2$; MG: 507,24

B = ausgegangen von $[\text{Co}(\text{penten})](\text{ClO}_4)_3$; MG: 589,63.

Nr.	Komplex (mg)	NaOH 0,1-n (ml)	D_{512}	d (cm)	$c_{\text{tot}} \cdot 10^3$	pH	$\text{OH}^- \cdot 10^3$
1	A 46,2	0,5	0,260	1	1,575	10,91	0,89
2	A 92,4	1,0	0,561	1	3,40	11,37	2,34
3	A 91,7	2,5	0,540	1	3,27	11,55	3,90
4	B 106,5	4,0	0,575	1	3,49	11,60	4,37 (4,44)
5	A 91,7	3,0	0,568	1	3,45	11,72	5,75
6	A 90,0	5,0	0,526	1	3,19	11,85	7,76
7	B 108,0	17,5	0,571	1	3,46	12,32	22,9 (27,0)

Nr.	D_{580}	d (cm)	D_{400}	d (cm)	$[\text{Co}(\text{penten})]^{3+} \cdot 10^3$	$[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]^{2+} \cdot 10^3$	K_2
1	0,205	5	0,296	5	1,29	0,285	248
2	0,286 0,714	2 5	0,342 0,913	2 5	2,14	1,26	252
3	0,338	2	0,435	2	1,53	1,73	290
4	0,368	2	0,434	2	1,72 (1,53)	1,77 (1,96)	235 (288)
5	0,413	2	0,500	2	1,32	2,14	282
6	0,398	2	0,473	2	1,12	2,06	237
7	0,278	1	0,308	1	0,50 (0,46)	2,96 (3,00)	259 (242)

Mittel:

259

Tabelle 7 Das Gleichgewicht $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{K_3} [\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2]^{4+}$

Die Zahlenwerte entstammen Messungen an je 50 ml Lösung, die mit ca. 15 mg Aktivkohle während ca. 48 Stunden äquilibriert wurden.

$[\text{Co}(\text{penten})] (\text{ClO}_4)_3$ (mg)	HClO_4 0,1-n (ml)	D_{359}	d (cm)	D_{518}	d (cm)	c_{tot} $\cdot 10^3$
100,9	50	0,358	1	0,439	1	2,96
107,0	25	0,392	1	0,484	1	3,25

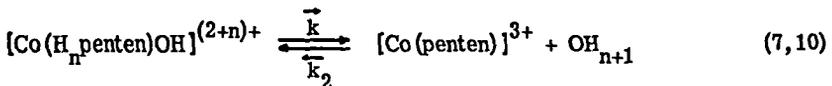
$[\text{H}^+]$ $\cdot 10^3$	$[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$ $\cdot 10^3$	$[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2]^{4+}$ $\cdot 10^3$	K_3
97,5	1,88	1,08	5,9
47,5	2,32	0,93	8,4

$$\frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+} \cdot \text{NH}_4^+} = 28 = \frac{[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}}{[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}]^{3+}} = 5 \cdot 10^3$$

Vergleichbare Zahlen lassen sich aber folgendermassen gewinnen: Man berechnet die Konzentration an NH_4^+ , die notwendig ist, um das Verhältnis $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} / [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+} = 5 \cdot 10^3$ zu machen, also gleich dem Verhältnis $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+} / [\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}]^{3+}$ und findet, $[\text{NH}_4^+] = 180$ -molar. Die Koordinationsstelle mit dem Liganden OH^- des Komplexes $[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}]^{3+}$ befindet sich also gewissermassen in einer Lösung, deren Ammonium-Konzentration 180 beträgt; es handelt sich um die Konzentration der abstehenden Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$ im Raum, in dem sie sich infolge der freien Drehbarkeit der Bindungen aufhalten kann. Dieser Raum müsste einen Inhalt von $9,3 \text{ \AA}^3$, einer Kugel mit Radius $1,3 \text{ \AA}$ entsprechend, besitzen. Es ist also ein erheblicher Chelateffekt spürbar.

b) Kinetik

Die Gleichgewichte (7,1) und (7,6) lassen sich in der allgemeinen Form des Gleichgewichts (7,10) zusammenfassen.



Aufschluss über die Mechanismen der zum Gleichgewicht führenden Reaktionen, kann man aus der Untersuchung ihrer Kinetik erwarten.

Wenn die Zerfallsreaktion von (7,10) erster Ordnung ist, so gilt für sie das Zeitgesetz (7,11).

$$-\frac{d[\text{Co}(\text{H}_n\text{penten})\text{OH}]}{dt} = \bar{k} \cdot [\text{Co}(\text{H}_n\text{penten})\text{OH}] \quad (7,11)$$

Aus (7,11) erhält man durch Integration:

$$\log \frac{c_{\text{tot}}}{[\text{Co}(\text{H}_n\text{penten})\text{OH}]} = 0,434 \cdot \bar{k} \cdot t \quad (7,12)$$

Die Zeitabhängigkeit von $\log \frac{c_{\text{tot}}}{[\text{Co}(\text{H}_n\text{penten})\text{OH}]}$ wird folgendermassen gemessen: Man löst in thermostatisierter Pufferlösung $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}](\text{ClO}_4)_2$ auf und bestimmt in einem Spektrophotometer mit thermostatisiertem Küvettenhalter (1 cm Quarzküvette) die zeitliche Konzentrationsabnahme von $[\text{Co}(\text{H}_n\text{penten})\text{OH}]^{(2+n)+}$ bei $\lambda = 580 \text{ m}\mu$ (vergl. Fig. 17). Extinktionskoeffizienten und Rechenmethode sind S. 26f beschrieben, wobei die Verhältnisse hier etwas einfacher sind, weil c_{tot} aus der Einwaage von $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}](\text{ClO}_4)_2$ bekannt ist und nicht aus der optischen Dichte im isosbestischen Punkt bestimmt werden muss. Da die Protonierung der abstehenden Aminogruppe ohne Einfluss auf die Koordinationssphäre des Kobalts ist, ist das sichtbare Spektrum von $[\text{Co}(\text{H}_n\text{penten})\text{OH}]^{(2+n)+}$ unabhängig vom Protonierungsgrad n der abstehenden Aminogruppe.

Figur 10 zeigt die beim Auftragen von $\log \frac{c_{\text{tot}}}{[\text{Co}(\text{H}_n\text{penten})\text{OH}]}$ gegen t erhaltenen Geraden, aus denen graphisch nach der Gleichung (7,12) \bar{k} ermittelt wird. (Die Ungenauigkeiten zu Beginn der Reaktion müssen darauf zurückgeführt werden, dass während des Auflörens von $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}](\text{ClO}_4)_2$ Konzentration, Zeit und Temperatur nicht genau festgelegt sind.)

Figur 10 zeigt, dass \bar{k} nicht nur temperatur- sondern auch pH-abhängig ist: es wird mit steigendem pH grösser. Wenn die pH-Abhängigkeit davon herrührt, dass nur die unprotonierte Aminogruppe befähigt ist, das Hydroxyl aus dem Komplex zu verdrängen, so lässt sich der Zusammenhang zwischen pH und Reaktionsgeschwindigkeit folgendermassen darstellen:

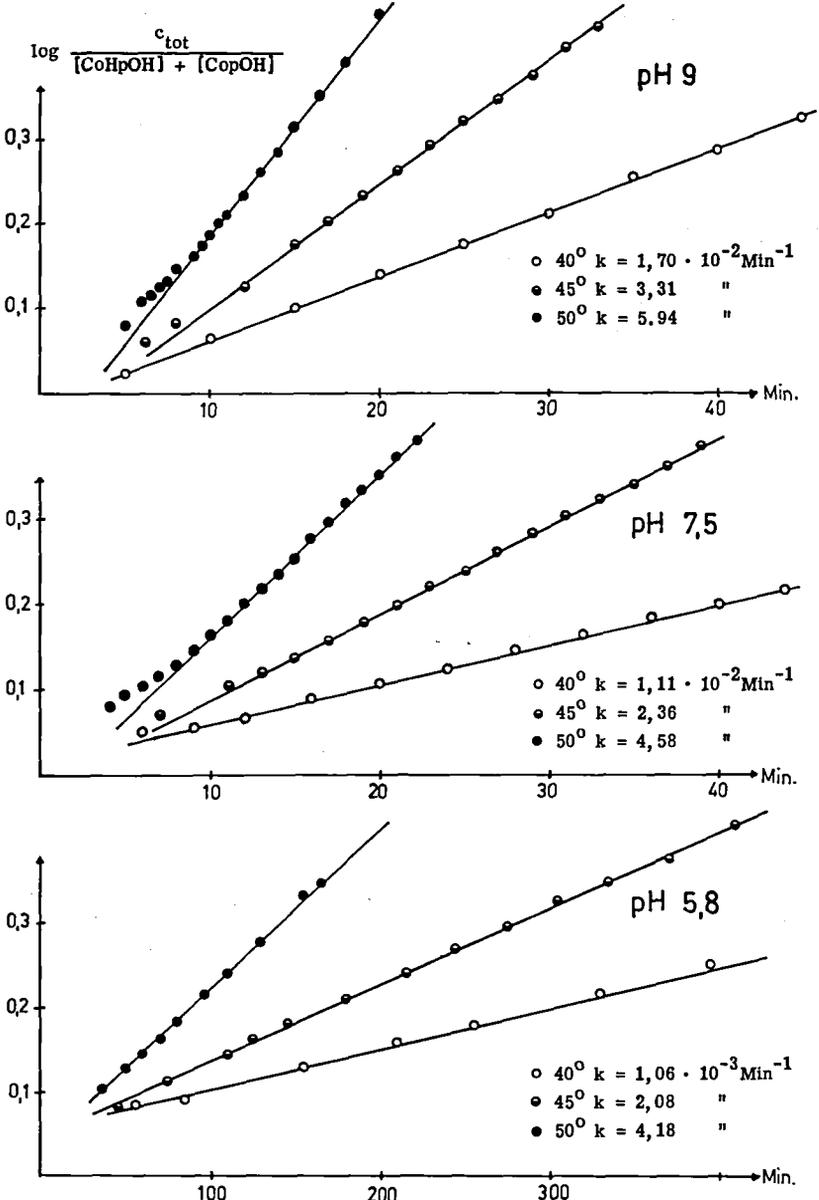


Fig. 10 Kinetik der Reaktion $[Co(H_n \text{ penten})OH]^{(2+n)+} \longrightarrow [Co(\text{penten})]^{3+} + OH_{n+1}$

$$\begin{aligned}
 - \frac{dC}{dt} &= \vec{k}_{\text{experimentell}} \cdot C & C &= B + HB + H_2B \\
 - \frac{dB}{dt} &= \vec{k}_B \cdot B & B &= [\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]^{2+} \\
 & & HB &= [\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}]^{3+} \\
 & & H_2B &= [\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2]^{4+}
 \end{aligned}$$

Wenn B das einzige reaktionsfähige Teilchen ist, so ist $\frac{dB}{dt} = \frac{dC}{dt}$ und folglich $\vec{k}_{\text{exp}} \cdot C = \vec{k}_B \cdot B$.

Unter Einbezug der Protonierungsgleichgewichte (7, 3) und (7, 4) erhält man:

$$B \cdot \left(1 + \frac{H}{K_2^H} + \frac{H^2}{K_1^H \cdot K_2^H} \right) = C$$

respektive

$$\vec{k}_{\text{exp}} \cdot \left(1 + \frac{H}{K_2^H} + \frac{H^2}{K_1^H \cdot K_2^H} \right) = \vec{k}_B \quad (7, 13)$$

Ist die Konzentration an $[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2]^{4+}$ klein gegenüber $[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}]^{3+}$ und $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]^{2+}$, so geht (7, 13) über in

$$\vec{k}_{\text{exp}} \cdot \left(1 + \frac{H}{K_2^H} \right) = \vec{k}_B$$

woraus man durch Umformen und logarithmieren erhält:

$$\text{pH} = \text{p}K_2^H - \log \frac{1 - \vec{k}_{\text{exp}}/\vec{k}_B}{\vec{k}_{\text{exp}}/\vec{k}_B} \quad (7, 14)$$

Aus (7, 14) folgt, dass die Quotienten $(\vec{k}_{\text{exp}}/\vec{k}_B)_{T=\text{konst.}}$, aufgetragen gegen das pH auf einer Kurve von der Form einer Protonierungskurve liegen müssen, was in Figur 11 gezeigt ist.

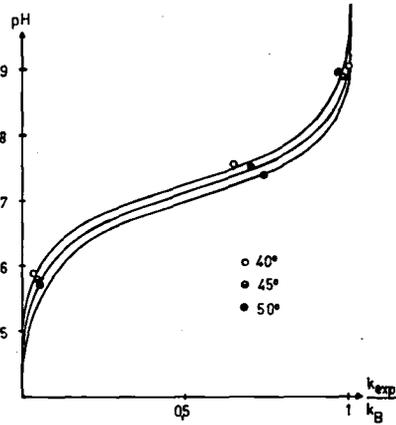
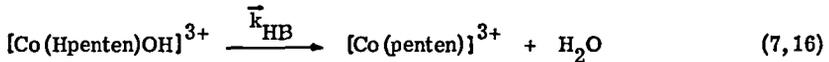


Fig. 11 Die Geschwindigkeit der Reaktion (7, 10) in Abhängigkeit von pH und Temperatur

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH könnte auch davon herühren, dass \vec{k}_{exp} die Summe von zwei Reaktionsgeschwindigkeiten \vec{k}_{B} und \vec{k}_{HB} wäre.



Es gilt dann:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{dB}{dt} + \frac{dHB}{dt}$$

woraus unter Berücksichtigung der Protonierungsgleichgewichte folgt:

$$\vec{k}_{\text{exp}} = \vec{k}_{\text{B}} \cdot \left(\frac{K_1^{\text{H}} \cdot K_2^{\text{H}}}{K_1^{\text{H}} \cdot K_2^{\text{H}} + \text{H} \cdot K_1^{\text{H}} + \text{H}^2} \right) + \vec{k}_{\text{HB}} \cdot \left(\frac{K_1^{\text{H}} \cdot \text{H}}{K_1^{\text{H}} \cdot K_2^{\text{H}} + \text{H} \cdot K_1^{\text{H}} + \text{H}^2} \right) \quad (7, 17)$$

Setzt man in (7,17) für \vec{k}_{B} die bei pH 9 gemessenen und für \vec{k}_{exp} die bei pH 6 gemessenen Werte ein, so erhält man für \vec{k}_{HB} Werte, die rund fünfzig mal kleiner sind als \vec{k}_{B} und damit innerhalb der Fehlergrenze der ausgeführten Messungen liegen. Es lässt sich auf Grund der vorliegenden Messungen also nicht mit Sicherheit entscheiden, ob die Reaktion (7,16) tatsächlich stattfindet oder nicht.

Zur Berechnung von \vec{k}_B aus \vec{k}_{exp} muss man die Temperaturabhängigkeit der pK-Werte von Hydroxo-Kobalt-III-penten-Komplex sowie der verwendeten Puffer-substanzen kennen.

Die Temperaturabhängigkeit des pK der abstehenden Aminogruppe lässt sich kaum messen, da bei höherer Temperatur $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]^{2+}$ ziemlich schnell in $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$ übergeht. Nun beträgt aber für alle in den Tabellen von Rossini (26) angegebenen primären, sekundären und tertiären aliphatischen Amine ΔH der Protonierung - 12 Kcal/Mol. Nach Gurney (27) ist die Enthalpie einer Reaktion vom Typ $A + H^+ \rightarrow AH^+$ in sehr weitem Bereich temperaturunabhängig. Unter diesen Annahmen kann der pK der abstehenden Aminogruppe von $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]^{2+}$ bei den Temperaturen 40° , 45° und 50° nach der Van't Hoff'schen Gleichung aus $pK_{20^\circ} = 7,84$ berechnet werden. :

$$pK_{40^\circ} = 7,27 \qquad pK_{45^\circ} = 7,13 \qquad pK_{50^\circ} = 7,00$$

ΔH der Protonierung der koordinierten Hydroxylgruppe wurde in einem adiabatischen Kalorimeter zu - 7 Kcal/Mol bestimmt. *) Unter der Voraussetzung, dass ΔH temperaturunabhängig ist, ergibt die Berechnung mittels der Van't Hoff'schen Gleichung für die Temperaturen 40° , 45° und 50° folgende pK-Werte der koordinierten Hydroxylgruppe:

$$pK_{40^\circ} = 4,42 \qquad pK_{45^\circ} = 4,33 \qquad pK_{50^\circ} = 4,24$$

Da bei der Reaktion (7, 15) Hydroxylionen frei werden, muss die Reaktionsgeschwindigkeit in Pufferlösung gemessen werden. Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit bei pH 9 erfolgt in Borat-Puffer. Die Enthalpie der Reaktion $\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3$ wird von Jordan (28) mit $\Delta H = - 3,1$ Kcal/Mol angegeben. Unter der Voraussetzung, dass ΔH temperaturunabhängig ist, ergeben sich damit aus $pK_{20^\circ} = 9,13$ bei 40° , 45° und 50° folgende pK-Werte:

$$pK_{40^\circ} = 9,02 \qquad pK_{45^\circ} = 8,98 \qquad pK_{50^\circ} = 8,95$$

*) Für die Messung danke ich Herrn Dr. G. Anderegg.

Tabelle 8 Kinetik der Reaktion $[\text{Co}(\text{H}_n\text{pnten})]^{(2+n)+} \rightarrow [\text{Co}(\text{pnten})]^{3+} + \text{OH}_{n+1}^-$
 I = 0,1 KNO_3

T	Puffer	vorgelegt		berechnet			$\bar{k}_{\text{exp}}^{-1}$ (Min. ⁻¹)
		$[\text{HClO}_4]$	$[\text{Co}(\text{pnten})\text{OH}]$	pH Beginn	pH Ende	pH Mittel	
40°	A	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	5,90	5,85	5,88	$1,06 \cdot 10^{-3}$
45°	A	"	"	5,82	5,79	5,80	$2,08 \cdot 10^{-3}$
50°	A	"	"	5,74	5,73	5,73	$4,18 \cdot 10^{-3}$
40°	B	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	7,45	7,61	7,53	$11,1 \cdot 10^{-3}$
45°	B	"	"	7,36	7,53	7,45	$23,6 \cdot 10^{-3}$
50°	B	"	"	7,28	7,46	7,37	$45,8 \cdot 10^{-3}$
40°	C	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	8,85	9,19	9,02	$17,0 \cdot 10^{-3}$
45°	C	"	"	8,81	9,15	8,98	$33,1 \cdot 10^{-3}$
50°	C	"	"	8,78	9,12	8,95	$59,4 \cdot 10^{-3}$

T	\bar{k}_B nach (7,13) (min. ⁻¹)	\bar{k}_{HB} nach (7,17) (Min. ⁻¹)	E_a (Kcal/Mol)
40°	$28,0 \cdot 10^{-3}$	$0,435 \cdot 10^{-3}$	26,6
45°	$48,0 \cdot 10^{-3}$	$0,67 \cdot 10^{-3}$	
50°	$84,5 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	
40°	$17,2 \cdot 10^{-3}$		30,0
45°	$35,1 \cdot 10^{-3}$		
50°	$63,9 \cdot 10^{-3}$		
40°	$17,3 \cdot 10^{-3}$		26,5
45°	$33,6 \cdot 10^{-3}$		
50°	$60,1 \cdot 10^{-3}$		

Mittel: 27,5 ± 1,3

A = 0,0016-m 2-Piccolin 1:1	pK_{40° : 5,85	pK_{45° : 5,79	pK_{50° : 5,73
B = 0,025 -m Veronal 1:1	7,54	7,46	7,39
C = 0,020 -m Borat 1:1	9,02	8,98	8,95
$[\text{Co}(\text{Hpnten})\text{OH}]^{3+}$	7,27	7,13	7,00
$[\text{Co}(\text{Hpnten})\text{OH}_2]^{4+}$	4,42	4,33	4,24

Die angegebenen Pufferkonzentration ist die Totalkonzentration:

$$c_{\text{tot}} = [\text{HB}] + [\text{B}], \text{ wobei } [\text{B}] = [\text{HB}] = 1/2 \cdot c_{\text{tot}}$$

Veronal hat einen ähnlichen pK wie die abstehende Aminogruppe des [Co(penten)OH]²⁺; die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit bei pH 9 ergibt nach Zusatz von Veronal den gleichen Wert wie ohne Veronal, weshalb ein katalytischer Effekt dieser Substanz auf den Ablauf der Reaktion (7, 10) als unwahrscheinlich gelten darf. Veronal eignet sich darum als Puffersubstanz zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit in dem pH-Bereich, wo die abstehende Aminogruppe bloss zum Teil protoniert ist. Die Temperaturabhängigkeit des pK von Veronal wurde zwischen 20° und 40° gemessen; das Ergebnis ist in Figur 12 dargestellt; man fand:

$$\text{pK}_{40^{\circ}} = 7,54 \qquad \text{pK}_{45^{\circ}} = 7,46 \qquad \text{pK}_{50^{\circ}} = 7,39$$

Bei der Reaktion (7, 16) werden keine Protonen frei. Zur Stabilisierung des pH genügt darum eine sehr kleine Pufferkonzentration. Als Puffersubstanz verwendete man 2-Piccolin mit $\text{pK}_{20^{\circ}} = 6,13$. Die Enthalpie der Reaktion $2\text{-Piccolin} + \text{H}^+ \rightarrow (2\text{-Piccolin-H})^+$ wird von Sacconi et al. (29) mit $\Delta H = -5,99$ Kcal/Mol angegeben. Unter der Voraussetzung, dass ΔH temperaturunabhängig ist, ergeben sich bei 40°, 45° und 50° folgende pK-Werte:

$$\text{pK}_{40^{\circ}} = 5,85 \qquad \text{pK}_{45^{\circ}} = 5,79 \qquad \text{pK}_{50^{\circ}} = 5,73$$

Tabelle 8 fasst die Messergebnisse der Kinetik der Reaktion (7, 10) zusammen.

Dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion (7, 10) proportional der Konzentration der unprotonierten abstehenden Aminogruppe aber unabhängig von der Hydroxylionenkonzentration ist, deutet auf einen intramolekularen SN₂-Mechanismus hin. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wäre dann die Bildung einer siebenfach koordinierten Zwischenstufe, in der die abstehende Aminogruppe die sterisch richtige Anordnung zum "Herausdrücken" des Hydroxylions haben müsste.

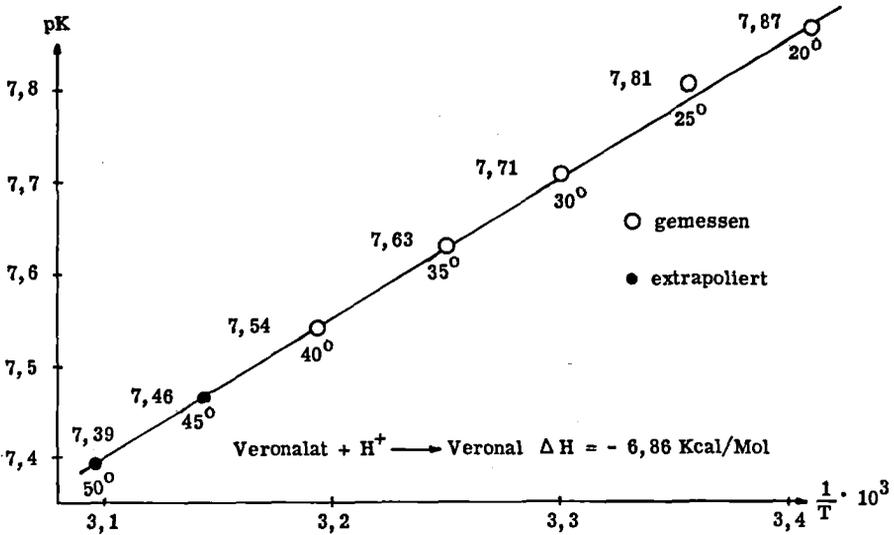
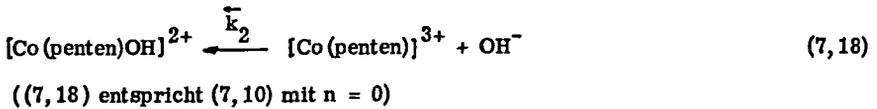


Fig. 12 Die Temperaturabhängigkeit des pK von Veronal

Wie die Gleichgewichtsuntersuchungen S. 29 zeigen, reagiert $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$ oberhalb pH 13 quantitativ zu $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]^{2+}$:



Das Zeitgesetz der Reaktion (7, 18) lautet:

$$\frac{d[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]}{dt} = \bar{k}_2 \cdot [\text{Co}(\text{penten})] \cdot [\text{OH}] \quad (7, 19)$$

respektive

$$\frac{d[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]}{dt} = \bar{k}_2 \cdot (c_{\text{tot}} - [\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]) \cdot ([\text{OH}]_{\text{tot}} - [\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]) \quad (7, 19)$$

Die Integration von (7, 19) erfolgt nach Partialbruchzerlegung und ergibt:

$$\bar{k}_2 = \frac{1}{(c_{\text{tot}} - [\text{OH}]_{\text{tot}}) \cdot t} \cdot \ln \frac{[\text{OH}]_{\text{tot}} \cdot (c_{\text{tot}} - [\text{Co}(\text{penten})\text{OH}])}{c_{\text{tot}} \cdot ([\text{OH}]_{\text{tot}} - [\text{Co}(\text{penten})\text{OH}])} \quad (7, 20)$$

Ist OH_{tot} gross gegen c_{tot} , so geht (7, 20) über in:

$$\bar{k}_2 = -\frac{1}{[\text{OH}]_{\text{tot}} \cdot t} \cdot \ln \frac{(c_{\text{tot}} - [\text{Co}(\text{penten})\text{OH}])}{c_{\text{tot}}} \quad (7, 21)$$

(7, 21) wird umgeformt zu:

$$\log \frac{c_{\text{tot}}}{[\text{Co}(\text{penten})]} = 0,434 \cdot \bar{k}_2 \cdot [\text{OH}] \cdot t \quad (7, 22)$$

=====

Ist $[\text{OH}] \approx$ konstant, so ist $\bar{k}_2 \cdot [\text{OH}] = "k_1"$, wobei " k_1 " als "Pseudomolekulare" Geschwindigkeitskonstante bezeichnet werden kann. Lässt man die Reaktion (7, 18) in einer Lösung mit grossem OH-Ionen-Ueberschuss ablaufen, so wird sie also erster Ordnung sein, und man erhält beim Auftragen von $\log c_{\text{tot}}/[\text{Co}(\text{penten})]$ gegen t eine Gerade mit der Steigung $0,434 \cdot "k_1"$ (Figur 13). Dividiert man " k_1 " durch die mittlere OH-Ionen-Konzentration, so erhält man \bar{k}_2 , die wahre Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung der Reaktion (7, 18).

Die Zeitabhängigkeit von $\log c_{\text{tot}}/[\text{Co}(\text{penten})]$ wird folgendermassen gemessen: Man füllt eine 2 cm Quarzküvette mit 0,005-m $[\text{Co}(\text{penten})]\text{J}_3$ -Lösung, wobei man die genaue Menge durch Wägen bestimmt. Dann spritzt man ca. 0,1 ml 5-n Natronlauge ein, wägt wieder, und stellt nach kräftigem Schütteln die Küvette in den thermostatierten Halter des Spektrophotometers. Die Konzentrationszunahme von $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]^{2+}$ wird bei $\lambda = 580 \text{ m}\mu$ gemessen (vergl. S. 26f) und $\log c_{\text{tot}}/[\text{Co}(\text{penten})]$ als Funktion der Zeit aufgetragen (Figur 13), woraus man auf graphischem Weg " k_1 " und daraus \bar{k}_2 erhält (Tabelle 9).

(Bezüglich der Ungenauigkeiten zu Beginn der Reaktion gilt das S. 32 Gesagte).

Tabelle 9 Geschwindigkeit der Reaktion $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]^{2+} \xrightleftharpoons{\bar{k}_2} [\text{Co}(\text{penten})]^{3+} + \text{OH}^-$

T	$[\text{Co}(\text{penten})] \text{J}_3$ 0,005-m (g)	NaOH 5-m (g)	ml _{tot}	[NaOH] Beginn	[NaOH] Mittel	"k ₁ " (Min. ⁻¹)	\bar{k}_2 (Liter. Mol ⁻¹ · Min ⁻¹)
25°	5,663	0,106	5,75	0,0778	0,074	2,94 · 10 ⁻²	0,397
30°	5,354	0,110	5,45	0,0850	0,081	6,36 "	0,785
	5,596	0,113	5,69	0,0837	0,080	5,82 "	0,727
35°	5,763	0,105	5,85	0,0757	0,072	12,3 "	1,71
	5,925	0,106	6,02	0,0745	0,071	12,7 "	1,79
40°	5,768	0,103	5,86	0,0742	0,070	24,2 "	3,46
	5,812	0,109	5,90	0,0779	0,074	24,6 "	3,32
45°	5,364	0,106	5,46	0,0818	0,078	41,1 "	5,26
	5,836	0,106	5,93	0,0755	0,072	36,8 "	5,11

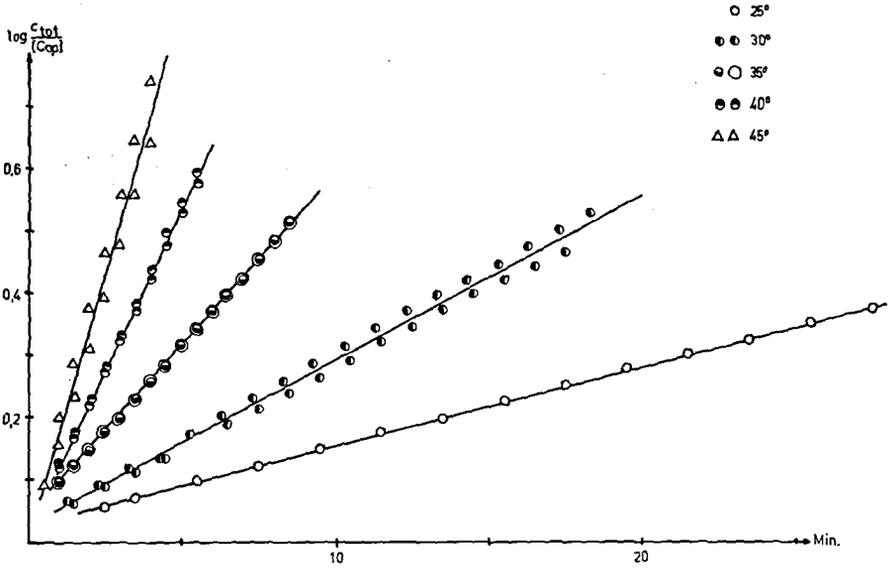


Fig. 13 Kinetik der Reaktion $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]^{2+}$

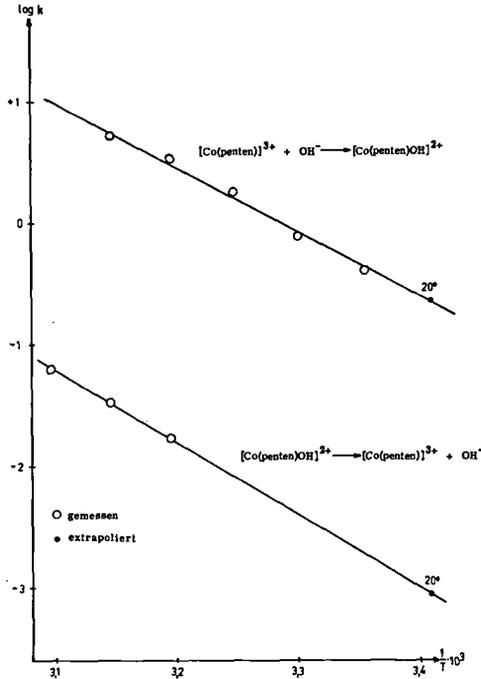


Fig. 14 Aktivierungsenergien der Reaktionen des Gleichgewichts

$$[\text{Co(penten)OH}]^{2+} \xrightleftharpoons[k_2]{k_B} [\text{Co(penten)}]^{3+} + \text{OH}^-$$

Die Aktivierungsenergie der Reaktion (7, 18) wird erhalten, indem man für $\log \bar{k}_2 = f(1/T)$ die wahrscheinlichste Gerade respektive deren Steigung durch Regressionsrechnung ermittelt (Methode der kleinsten Quadrate). Man findet $E_a = 24,8 \pm 1,7$ Kcal/Mol.

In Figur 14 sind $\log \bar{k}_B$ und $\log \bar{k}_2$ des Gleichgewichts (7, 10) gegen $1/T$ aufgetragen, wobei die Steigungen der Geraden dem rechnerisch ermittelten Wert der Aktivierungsenergie entsprechen. Durch graphische Extrapolation erhält man die Geschwindigkeitskonstanten bei 20° und daraus die Gleichgewichtskonstante K_2 der Reaktion (7, 6), welche mit dem direkt gemessenen Wert gute Uebereinstimmung zeigt.

$$\bar{k}_B (20^\circ) = 0,87 \cdot 10^{-3} \text{Min.}^{-1}; \bar{k}_2 = 0,22 \text{Min.}^{-1} \cdot [\text{OH}]^{-1}$$

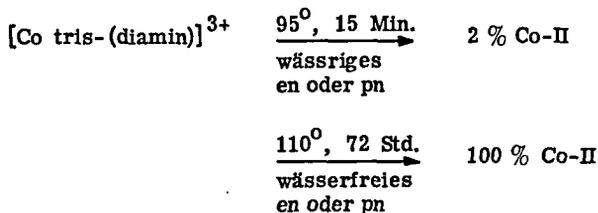
$$K_2 = \frac{\bar{k}_2}{\bar{k}_B} = 253 \text{ (Direkte Messung: } K_2 = 259; \text{ vergl. S. 28).}$$

8. Die Reduktion von Kobalt-III-penten-Komplex

Um in Kobalt-III-penten Ammoniak als Heteroliganden einzuführen, erwärmte man eine Lösung des Komplexes mit konz. Ammoniak während ca. 36 Stunden in einem Bombenrohr auf 80°. Statt des gewünschten $[\text{Co}(\text{penten})\text{NH}_3]^{3+}$ erhielt man als Reaktionsprodukt Kobalt-II-penten-Komplex. Erwärmte man in gleicher Weise mit verdünnter Natronlauge an Stelle von Ammoniak, so wurde ebenfalls Kobalt-III-penten- zu Kobalt-II-penten-Komplex reduziert.

Die Reduktionsprodukte wurden durch Vergleich mit Kobalt-II-penten-Perchlorat identifiziert, welches man aus Kobalt-II-Perchlorat und Penten direkt hergestellt hatte. Man fand Uebereinstimmung der Elementaranalysen, gleiche Titrationskurven (30) und gleiches Verhalten gegen Sauerstoff (siehe S. 16 ff).

Eine ähnlich erstaunliche Reduktion von Kobalt-III-Ammin- zu Kobalt-II-Ammin-Komplexen wurde von Dwyer (31) beobachtet, als er durch Erwärmen von $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ mit Propylendiamin (=pn) $[\text{Co}(\text{en})_2\text{pn}]^{3+}$ erhalten wollte:



Dwyer führte diese Reaktion unter Sauerstoff-Ausschluss durch; nach der Reduktion des Kobalts fand er keine Oxydationsprodukte des anionischen Halogens, weshalb er annahm, dass das organische Amin oxydiert worden sei.

$[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{Br}]^{3+}$ und $[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{Cl}]^{3+}$, nicht aber $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$ und $[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2]^{4+}$ lassen sich auch durch Fe^{2+} reduzieren. Die Reduktion wird durch Oxalat stark katalysiert.

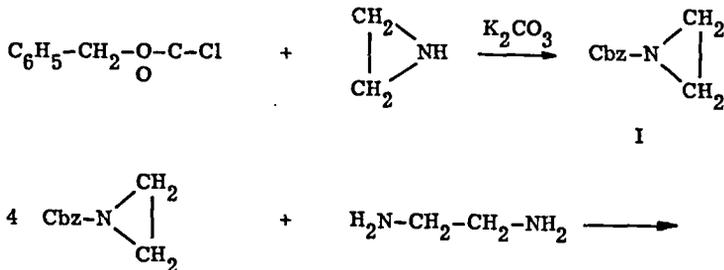
PRAKTISCHER TEIL

1. Die Synthese von "Penten"

Gauss et al. (3) beschrieben 1952 eine Synthese von Penten durch Kondensation von Benzolsulfoäthylenimin und Aethylendiamin. Der Nachteil dieser Methode liegt vor allem darin, dass zur Abspaltung des Benzolsulfo-Restes am Tetrabenzolsulfo-Penten konz. Schwefelsäure verwendet werden muss, was beim Freisetzen der Base mit Natronlauge zu riesigen Salzengen führt, welche das Penten hartnäckig festhalten.

Es war darum naheliegend, diese Synthese durch Verwendung einer leichter abspaltbaren Schutzgruppe zu modifizieren. Geeignet schien Carbobenzyloxychlorid, welches sich durch katalytische Hydrierung, oder durch konz. Halogenwasserstoffe in Eisessig (40) abspalten lässt. In der Folge wurden beide Methoden zur Abspaltung der Carbobenzyloxygruppe (Cbz) ausprobiert: Die katalytische Hydrierung wurde in Methanol, Methanol/Eisessig und Methanol/Salzsäure versucht, gelang aber nur im sauren Milieu und lieferte stark verunreinigte Penten-Salze. Spaltet man II mit wässriger konz. Salzsäure, so erhält man ebenfalls stark verunreinigtes Pentenhydrochlorid, doch ist diese Methode einfacher und billiger als die katalytische Hydrierung. Aus dem gleichen Grunde ist sie auch der in (40) beschriebenen Spaltung mit Bromwasserstoff/Eisessig vorzuziehen.

Die Synthese verläuft nach folgendem Formelschema:



serige Phase einmal mit Aether aus. Die vereinigte Aetherlösungen wurden bei max. 60°C im Vacuum vom Lösungsmittel befreit und das verbleibende Cbz-Aethylenimin im Hochvacuum destilliert. Ausbeute 135,4 g (88%).

Destillationsbedingungen: Kp. bei 0,1 mm: 88-220°
0,7 mm: 104-114°
1,3 mm: 119-121°

Analyse: $C_{10}H_{11}O_2N$ (177,1)

Ber. : C:	67,83%	H: 6,37%	N: 7,91%
Gef. :	67,78%	6,26%	7,50%

Tetrakis-Carbobenzoxy-Penten (II):

135 Cbz.-Aethylenimin wurden in einem 2,5 Liter Schliffkolben mit der gleichen Menge abs. Toluol (oder Xylol) und 11,4 ml abs. Aethylendiamin (0,172 Mol = 10% Unterschuss) vermischt und dann bei einer Badtemperatur von 150° unter Rückfluss gekocht. Der Kühler war mit einem KOH-gefüllten Trockenrohr verschlossen. Er soll genügend gross ein, da bei ca. 130° Badtemperatur heftige Reaktion einsetzt. Nach 6 Std. dampfte man das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer weg. Oft bildete sich bereits dabei eine rein weisse, wachsartige kristalline Masse, oft bloss ein schwach gelbliches Oel, das aber leicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, indem man es auf dem Wasserbad mit wenig Methanol löste und über Nacht stehen liess. Ausbeute an II: 146 g.

Grössere Mengen des Tetraadditionsproduktes II liessen sich nur schwer von den letzten Resten Lösungsmittel befreien, weshalb oft scheinbare Ausbeuten von über 100 % gefunden wurden.

Fp. Rohprod. trocken: ca. 100°

Fp. (3x umkrist. aus MeOH): 105°

Analyse: $C_{42}H_{52}O_8N_6$ (768,9)

Ber. : C:	65,60%	H: 6,82%	N: 10,93%
Gef. :	65,54%	6,87%	11,13%

Pentenpentahydrochlorid (III):

146 g Tetrakis-carbobenzoxypenten (II) wurden ohne vorhergehende Reinigung im Oelbad von 120° unter Zugabe von wenig Methanol geschmolzen. Nun fügte man durch den Rückflusskühler 100 ml konz. Salzsäure hinzu, wobei sofort Reaktion unter CO_2 -Abspaltung einsetzte. Gelegentlich wurde geschüttelt und nach 1 Std. weitere 100 ml konz. Salzsäure zugegeben. Man liess über Nacht im Oelbad von 120° stehen.

Nach Abkühlen trennte man im Scheidetrichter das entstandene Benzylchlorid (IV) ab. Erhaltenes Benzylchlorid roh: 93 g (100% bezüglich des zur Kondensation verwendeten Cbz-Aethylenimin).

Die wässrige Phase wurde im Rotationsverdampfer zur Entfernung der Salzsäure 3x zur Trockne eingeengt. Man erhielt so 75 g (100%) rohes Pentenhydrochlorid als bräunliches Glas. Dieses kann zur Entfernung der grössten Verunreinigungen mit Aethanol ausgekocht werden. Es lässt sich auch aus wenig Wasser umkristallisieren, wobei sich gegen Schluss der Kristallisation die Fällung durch vorsichtige Zugabe von Aethanol vervollständigen lässt. Die Kristallisation benötigt oft mehrere Stunden.

Penten:

175 g 1x mit Alkohol ausgekochtes und 1x umkristallisiertes Rohpenpenhydrochlorid wurden auf dem Wasserbad in 200 ml Wasser gelöst und dann mit einer Lösung von 160 g Natronlauge in 250 ml Wasser versetzt. Nach dreimaligem Ausschütteln mit je 100 ml Chloroform und Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man 35 g Rohpenpen. Die wässrige Phase wurde darauf im Rotationsverdampfer auf ca. die Hälfte eingeengt, wobei viel Natriumchlorid ausfiel, von dem abgenutscht wurde. Die Lösung schied sich nun in zwei Schichten, von denen die obere, stark braune abgetrennt und verworfen wurde, nachdem es sich zeigte, dass sie fast keine chloroformlöslichen Bestandteile enthielt. Die restliche Lösung wurde nach dreimaligem Extrahieren mit Chloroform bis fast zur Trockne eingeengt und der verbleibende Salzbrei zweimal 1/4 Std. unter Rückfluss mit Chloroform ausgekocht. Man dekantierte die Extrakte durch eine Nutsche und trennte im Scheidetrichter von mitgeführtem Wasser ab. So erhielt man aus 175 g Rohpenpen-hydrochlorid 75 g Rohpenpen (=75%).

75 g Rohpenpen wurden in einem 100 ml Claisenkolben mit ca. 15 cm langem, stark absteigendem Rohr am Wasserstrahlvakuum während 1/2 Std. unter Erwärmen

bis 100° Badtemperatur getrocknet. Bei der nachfolgenden Destillation im Hochvakuum sank der Druck erst auf 0,01 mm, nachdem die Temperatur 100° überschritten hatte. Bei 160° destillierte das Penten langsam als leicht grünliche Flüssigkeit. $Kp_{0,1mm}$: 160-163°, $Kp_{0,06mm}$: 139-143°.

Ausbeute: 42 g (42% bezüglich Rohhydrochlorid).

Nach einer weiteren Destillation ($Kp_{0,08}$: 155-156°) erhielt man 37 g praktisch farbloses Penten. Eine zur Analyse entnommene Zwischenfraktion war wasserklar.

Das Produkt ist in jeder Beziehung identisch mit dem früher nach der Literatur (3) erhaltenen. (Neutralisationskurve, Komplexbildung, Brechungsindex.)

Analyse: $C_{10}H_{28}N_6$ (232,3)

Ber.: C: 51,68% H: 12,16% N: 36,17%

Gef.: 52,09% 12,83% 34,87%

Durch Einleiten von Salzsäure-Gas in eine alkoholische Lösung von Penten erhielt man das Penten-Pentahydrochlorid, das man aus 80-proz. Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure zwei Mal umkristallisierte.

Analyse: $C_{10}H_{28}N_6 \cdot 5 HCl$ (414,7)

Ber.: C: 28,96% H: 7,95% N: 20,27% Cl: 42,8%

Gef.: 29,16% 8,96% 19,92% 42,6%

2. Elementaranalysen

Bei kristallisierten Kobalt-III-penten- und Monoacido-Kobalt-III-penten-Komplexen gibt die Elementaranalyse weitgehend Auskunft über Zusammenhang und Reinheit.

C-, H- und N-Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH (W. Manser) und dem Analytischen Institut "Schoeller" (Kronach/Ofr.) ausgeführt. Perchlorate eignen sich zur Elementaranalyse nicht gut, da sie beim Erhitzen oft heftig verpuffen.

Halogen wurde gewöhnlich durch argentometrische Titration mit potentiometrischer Endpunktanzeige selbst bestimmt. Enthielt der Komplex ionogenes und komplexes Halogen, so wurde das ionogene argentometrisch unter Eiskühlung titriert, dann ein Ueberschuss von Silbernitrat zugefügt, erwärmt, und das überschüssige Silber mit Bromwasserstoff zurückgemessen. Aus der Differenz erhielt man das komplex

gebundene Halogen. Zur Bestimmung des totalen Halogengehaltes wurde eine Lösung des Komplexes mit Natronlauge erwärmt, dann gut gekühlt und mit Salpetersäure angesäuert. Auf diese Weise wird komplexgebundenes Halogen gegen Hydroxyl ausgetauscht und konnte zusammen mit dem schon ursprünglich ionogenen Halogen argentometrisch titriert werden.

Perchlorat wurde im mikroanalytischen Labor nach Aufschluss im Schöniger-Kolben durch Titration mit Quecksilberperchlorat bestimmt. Führt man die Perchlorat-Bestimmung selber aus, so reduzierte man in einer Sodaschmelze im Platiniegel zu Chlorid und titrierte dieses argentometrisch (33).

Zur Kobalt-Analyse schloss man mit Schwefel- oder Perchlorsäure auf und titrierte dann komplexometrisch mit Xylenolorange als Indikator (34).

Zur Bestimmung des Kristallwasser-Gehalts wurde eine lufttrockene Probe während ein bis zwei Tagen bei Zimmertemperatur im Hochvakuum über Phosphor-pentoxid getrocknet.

3. Strukturanalyse

Als Beweise für die Struktur der Kobalt-III-penten- resp. der Monoacido-Kobalt-III-penten-Komplexe wurden im theoretischen Teil angeführt: Elementaranalyse, Salzreihen, Spektren (IR und sichtbar), Umsatz der abstehenden Aminogruppe mit salpetriger Säure zu einem Alkohol, basische und komplexbildende Eigenschaften der abstehenden Aminogruppe.

Bei nicht-kristallisierbaren Monoacido-Kobalt-III-penten-Komplexen fallen Elementaranalysen und Salzreihen als Strukturbeweise weg, doch kann aus den Spektren auf den koordinierten Heteroliganden und aus der Neutralisationskurve auf die vorhandene abstehende Aminogruppe geschlossen werden. Weiter lassen sich durch Titration Monoacido-Kobalt-III-penten-Komplexe von Aquo-Kobalt-III-penten-Komplexen unterscheiden, indem das charakteristische Puffergebiet der abstehenden Aminogruppe auftritt, dasjenige des koordinierten Wassers aber fehlt (vergl. Fig. 15).

a) Titrationen

Sämtliche Titrationen wurden bei ionaler Stärke 0,1 (KNO_3) in einem auf 20°C thermostatierten Gefäß unter Stickstoffspülung durchgeführt. Man titrierte gewöhnlich 100 ml einer 0,001-m Lösung des Komplexes mit 0,1-n Natronlauge oder 0,1-n Salzsäure.

Bei der Bestimmung des pK der abstehenden Aminogruppe ist das Ende des Puffergebietes in Richtung höheren pH's meistens nicht scharf begrenzt, da sämtliche Heteroliganden ausser Nitrit sehr leicht gegen Hydroxyl ausgetauscht werden.

Vom Chloro-Kobalt-III-penten-Trichlorid wurde darum die Neutralisationskurve auch mit einem Titrationsautomaten der Firma "Metrohm" aufgenommen. Da die Aufnahme der ganzen Titrationskurve mit diesem Gerät nur ca. fünf Minuten dauert, konnte auch der nach vollständiger Deprotonierung der abstehenden Ammoniumgruppe auftretende pH-Sprung noch sauber festgestellt werden. Bromo-Kobalt-III-penten-Komplex hingegen hydrolysiert bereits so rasch, dass auch mittels der schnellen automatischen Titration der pH-Sprung am Äquivalenz-Punkt $[\text{Co}(\text{penten})\text{Br}]^{3+} \rightarrow [\text{Co}(\text{penten})\text{Br}]^{2+}$ nicht mehr klar in Erscheinung tritt. Beim Jodo-Kobalt-III-penten-Komplex ist die Hydrolyse schon bei pH 7 so schnell, dass das Puffergebiet der abstehenden Ammoniumgruppe nur mit einer Strömungsapparatur erfasst werden könnte.

Eine zuverlässige Bestimmung der pK der abstehenden Aminogruppe ist nur in den Fällen möglich, in denen durch Einwaage reinen, kristallisierten Komplexsalzes eine Lösung genau bekannter Konzentration herstellbar ist. Von Komplexen, die nicht kristallisiert werden konnten, muss die Konzentration aus der Titrationskurve selbst erhalten werden. Die pH-Sprünge sind aber wegen Verunreinigungen und Hydrolyse (vergl. oben) oft nicht exakt erfassbar.

Der pK von komplexgebundenem Wasser resp. Hydroxyl wurde durch Säuretitration von 0,001-n Lösungen von Hydroxo-Kobalt-III-penten-dijodid bestimmt.

Die Methode der Berechnung von pK-Werten aus Titrationskurven (sog. pH-Methode) sei im folgenden kurz skizziert.

Es wurde kristallisiertes Komplexsalz eingewogen, gelöst und mit einer genau bekannten Menge Salzsäure versetzt. Dann titrierte man mit Natronlauge. Aus Einwaage, Zugaben und gemessenem pH wurden der Neutralisationsgrad a und der Protonierungsgrad p ausgerechnet. Konnte man nicht von einem kristallisierten Komplex ausgehen, so war die Totalkonzentration des Komplexes aus der Einwaage nur ungefähr bekannt und musste aus der Titrationskurve ermittelt werden.

$$a = \frac{[\text{NaOH}] - [\text{HCl}]}{c_{\text{tot}}} - p' \quad (1)$$

$$p = \frac{[\text{HCl}] - [\text{NaOH}] - [\text{H}] + [\text{OH}] + p'c_{\text{tot}}}{c_{\text{tot}}} \quad (2)$$

- c_{tot} : Totalkonzentration des Komplexe
[NaOH] , [HCl] : Totalkonzentration an zugefügter Salzsäure resp. Natronlauge (Bürette).
 p' : Protonierungsgrad (= Zahl der aciden Protonen) des eingesetzten Komplexes.
 $p' = 0$ für $[\text{Co}(\text{penten})\text{X}]^{(3-x)+}$
 $p' = 1$ für $[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{X}]^{(4-x)}$, $[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}]^{3+}$
(x = Ladung des Heteroliganden X).

Unterscheiden sich bei einer n-protonigen Säure die Aciditätskonstanten genügend voneinander, so erfolgt die Protonierung der einzelnen basischen Stellen stufenweise. Im Intervall $0 < p < 1$ gilt dann:

$$\text{pH} = \text{pK}_2 + \log \frac{1 - p}{p}$$

und im Intervall $1 < p < 2$:

$$\text{pH} = \text{pK}_1 + \log \frac{2 - p}{p - 1}$$

Die beiden pK-Werte sind die negativen Logarithmen der auf Seite 55 (Tab. 11) definierten Aciditätskonstanten:

$$\text{pK}_1 = -\log K_1^{\text{H}}$$

$$\text{pK}_2 = -\log K_2^{\text{H}}$$

Tabelle 10 Neutralisationsgrad a und Protonierungsgrad p bei der Titration von $[\text{Co}(\text{penta})\text{OH}]^{2+}$ nach Zugabe von HCl

Beginn: c_{tot} : $0,878 \cdot 10^{-3}$; $[\text{HCl}]$: $2,5 \cdot 10^{-3}$; $p' = 0$
 Ende : $0,851 \cdot 10^{-3}$; $2,425 \cdot 10^{-3}$

$[\text{NaOH}]$ $\cdot 10^3$	pH	$[\text{H}]$ $\cdot 10^3$	$[\text{NaOH}]-[\text{HCl}]$ $\cdot 10^3$	a	p	pK	\overline{pK}
0,000	3,11		-2,500	-2,874			
0,101	3,18		-2,397	-2,733			
0,201	3,25		-2,294	-2,616			
0,302	3,31		-2,191	-2,501			
0,402	3,41		-2,088	-2,386			
0,503	3,54		-1,985	-2,271			
0,603	3,69		-1,882	-2,155			
0,702	3,89	0,129	-1,781	-2,042	1,894	4,816	
0,801	4,09	0,081	-1,679	-1,928	1,835	4,794	
0,901	4,32	0,048	-1,578	-1,813	1,756	4,811	
1,000	4,51	0,030	-1,475	-1,696	1,653	4,785	
1,098	4,70	0,020	-1,375	-1,583	1,539	4,768	
1,196	4,89	0,012	-1,274	-1,469	1,455	4,812	
1,244	4,98	0,010	-1,225	-1,413	1,401	4,805	
1,294	5,09	0,008	-1,174	-1,356	1,344	4,811	
1,343	5,20	0,006	-1,123	-1,298	1,290	4,811	
1,392	5,32	0,004	-1,073	-1,242	1,234	4,805	
1,441	5,47	0,003	-1,023	-1,185	1,178	4,805	
1,490	5,67	0,002	-0,973	-1,130	1,123	4,817	
1,539	6,02	0,001	-0,923	-1,037	1,066	(4,869)	4,803
1,588	6,41		-0,872	-1,115			
1,637	6,77		-0,822	-0,950			
1,686	6,98		-0,772	-0,893	0,895	(7,977)	
1,735	7,15		-0,722	-0,745	0,837	7,860	
1,784	7,30		-0,671	-0,788	0,778	7,845	
1,882	7,55	$[\text{OH}]$	-0,571	-0,683	0,662	7,842	
1,980	7,77		-0,470	-0,559	0,545	7,848	
2,078	7,97	0,001	-0,370	-0,428	0,431	7,849	
2,176	8,18	0,002	-0,269	-0,311	0,315	7,843	
2,274	8,45	0,003	-0,169	-0,200	0,197	7,840	
2,323	8,65	0,004	-0,119	-0,140	0,138	7,855	
2,372	8,89	0,007	-0,068	-0,086	0,087	(7,865)	7,850
2,470	9,65		+0,032	+0,030			
2,568	10,09		+0,133	+0,146			
2,666	10,32		+0,233	+0,260			
2,764	10,46		+0,334	+0,380			
2,862	10,57		+0,434	+0,490			
2,960	10,67		+0,535	+0,595			

Eine zweite, unabhängige Messung ergab die Werte

$$pK_1 = 4,759 \quad \text{und} \quad pK_2 = 7,826$$

Mittelwert der beiden Messungen: $pK_1 = 4,78$; $pK_2 = 7,84$

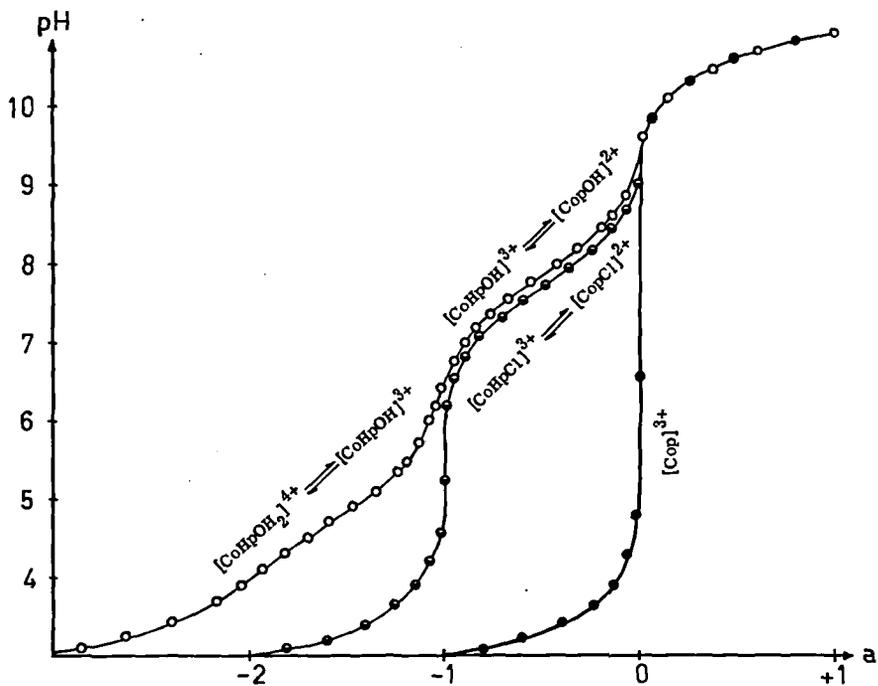


Fig. 15 Neutralisationskurven von Kobalt-III-penten-Komplexen

Die Berechnung von a , p und pK aus einer Titrationskurve ist am Beispiel der Titration von Hydroxo-Kobalt-III-penten-dijodid gezeigt (Tab. 10). Die entsprechende Titrationskurve ist in Fig. 15, die Protonierungskurve in Fig. 9 aufgezeichnet.

Die Neutralisationskurven der verschiedenen hergestellten Komplexe finden sich bei den entsprechenden präparativen Vorschriften.

Fig. 15 illustriert, wie sich auf Grund von Neutralisationskurven die Komplexe $[\text{Co}(\text{penta})]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{penta})\text{X}]^{(3-x)+}$ und $[\text{Co}(\text{penta})\text{OH}]^{2+}$ unterscheiden lassen.

In Tabelle 11 sind die pK -Werte der Monoacido-Kobalt-III-penten-Komplexe zusammengestellt. Der pK der abstehenden Aminogruppe scheint in geringem Masse vom Heteroliganden abzuhängen, doch sind die pK -Unterschiede zu klein, als dass sie mit einiger Sicherheit interpretierbar wären.

Tabelle 11 Die pK-Werte von Monoacido-Kobalt-III-penten-Komplexen

$$\frac{[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{X}] \cdot [\text{H}]}{[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{XH}]} = K_1^{\text{H}} ; \quad \frac{[\text{Co}(\text{penten})\text{X}] \cdot [\text{H}]}{[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{X}]} = K_2^{\text{H}}$$

X	OH ⁻	Oxalat	Sulfat	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻	CNS ⁻
pK ₁	4,78	(3,8)?						
pK ₂	7,84	7,72	7,74	7,65	7,69	7,58	nicht messbar	7,50

X	NO ₂ ⁻	Karbonat	[pCoO ₂ Cop] ⁴⁺	[pCoO ₂ Cop] ⁵⁺
pK ₁				
pK ₂	7,56	nicht messbar	7,4	nicht messbar

Die Komplexbildung der abstehenden Aminogruppe von [Co(penten)OH]²⁺ mit [CH₃Hg]⁺ wurde gemessen, indem man zu einer Lösung von [Co(penten)OH](ClO₄)₂ einen Ueberschuss von [CH₃Hg]OH gab und mit Salpetersäure titrierte. Dabei gelten die folgenden stöchiometrischen Beziehungen:

([Co(penten)OH]²⁺ wird im weitem als B, [Co(Hpenten)OH]³⁺ als HB bezeichnet.)

$$[\text{CH}_3\text{Hg}]_{\text{tot}} = [\text{CH}_3\text{Hg}] + [\text{CH}_3\text{HgOH}] + [\text{CH}_3\text{HgB}] \quad (6)$$

$$[\text{B}]_{\text{tot}} = [\text{B}] + [\text{HB}] + [\text{CH}_3\text{HgB}] \quad (7)$$

$$[\text{HNO}_3] = [\text{HB}] + [\text{CH}_3\text{HgB}] + [\text{CH}_3\text{Hg}] - [\text{OH}] \quad (8)$$

Unter Einbezug der Protonierungsgleichgewichte (9) und (10)

$$\frac{[\text{B}] \cdot [\text{H}]}{[\text{HB}]} = K_2 = 10^{-7,84} \quad (9)$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{HgOH}] \cdot [\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{Hg}]} = K_{\text{CH}_3\text{Hg}} = 10^{-4,59} \quad (\text{Lit. (9)}) \quad (10)$$

gehen (6), (7) und (8) über in (6a), (7a) und (8a).

$$[\text{CH}_3\text{Hg}]_{\text{tot}} = [\text{CH}_3\text{HgOH}] \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}]}{K_{\text{CH}_3\text{Hg}}}\right) + [\text{CH}_3\text{HgB}] \quad (6a)$$

$$[\text{B}]_{\text{tot}} = [\text{B}] \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}]}{K_2}\right) + [\text{CH}_3\text{HgB}] \quad (7a)$$

$$[\text{HNO}_3] = [\text{B}] \cdot [\text{H}] \cdot \frac{1}{K_2} + [\text{CH}_3\text{HgB}] + [\text{CH}_3\text{HgOH}] \cdot [\text{H}] \cdot \frac{1}{K_{\text{CH}_3\text{Hg}}} - [\text{OH}] \quad (8a)$$

In (8a) substituierte man [B] aus (7a) und [CH₃HgOH] aus (6a) und erhält so (8b):

$$[\text{HNO}_3] = \frac{[\text{B}]_{\text{tot}} \cdot [\text{H}]}{K_2 + [\text{H}]} + ([\text{CH}_3\text{HgB}] \cdot \left(1 - \frac{[\text{H}]}{K_2 + [\text{H}]}\right)) + ([\text{CH}_3\text{Hg}]_{\text{tot}} - [\text{CH}_3\text{HgB}]) \cdot \frac{[\text{H}]}{K_{\text{CH}_3\text{Hg}} + [\text{H}]} - [\text{OH}] \quad (8b)$$

(8b) enthält neben den bekannten Grössen K_2 , $K_{\text{CH}_3\text{Hg}}$, $[\text{HNO}_3]$, $[\text{B}]_{\text{tot}}$, $[\text{CH}_3\text{Hg}]_{\text{tot}}$ und den Messgrössen [H] und [OH] als einzige Unbekannte $[\text{CH}_3\text{HgB}]$. Mit $[\text{CH}_3\text{HgB}]$ berechnet man [B] nach (7a) und $[\text{CH}_3\text{HgOH}]$ nach (6a). $[\text{CH}_3\text{Hg}]$ findet man nach (10) aus $[\text{CH}_3\text{HgOH}]$. Damit kennt man alle zur Berechnung von $K_{\text{CH}_3\text{Hg-CopOH}}^{\text{CopOH}}$ nötigen Grössen.

$$K_{\text{CH}_3\text{Hg-CopOH}}^{\text{CopOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{Hg-CopOH}]}{[\text{CH}_3] \cdot [\text{CopOH}]} = (3 \pm 0,4) \cdot 10^5 = 10^{5,48}$$

Tabelle 12 Die Komplexbildung von $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$ mit $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]^{2+}$

$$[\text{CH}_3\text{Hg}]_{\text{tot}} = 5,41 \cdot 10^{-3}; [\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]_{\text{tot}} = 1,013 \cdot 10^{-3}. I = 0,1 (\text{KNO}_3)$$

[HNO ₃] · 10 ³	pH	[H] · 10 ⁹	[OH] · 10 ³	[H]	[H]	[CH ₃ HgB] · 10 ³	[B] · 10 ³	[CH ₃ Hg] · 10 ⁶	K · 10 ⁻⁵
				K ₂ + [H]	K _{CH₃Hg} + [H]				
0,101	8,98	1,047	0,0105	0,0675	4,07·10 ⁻⁵	0,0460	0,900	0,208	2,46
0,202	8,71	1,95	0,006	0,1205	7,59·10 ⁻⁵	0,1087	0,797	0,403	3,38
0,303	8,49	3,24	0,003	0,1855	1,26·10 ⁻⁴	0,1467	0,707	0,662	3,14
0,404	8,31	4,90	0,002	0,257	1,86·10 ⁻⁴	0,1982	0,609	0,970	3,36
0,505	8,12	7,60	0,002	0,349	2,95·10 ⁻⁴	0,238	0,508	1,525	3,07
0,606	7,94	11,49	0,001	0,450	4,47·10 ⁻⁴	0,278	0,410	2,30	2,95
0,707	7,72	19,07		0,577	7,42·10 ⁻⁴	0,293	0,310	3,80	2,49
0,808	7,46	34,7		0,716	1,35·10 ⁻³	0,276	0,217	6,92	(1,84)
0,909	7,11	77,6		0,855	3,01·10 ⁻³	0,248	0,120	15,55	(1,33)

b) Spektren

Die Spektren der Kobalt-III-penten-Komplexe wurden mit einem automatischen Spektrophotometer "OPTICA" aufgenommen. Als Vergleichslösung diente jeweils das entsprechende Lösungsmittel.

Im allgemeinen stellen die Spektren Mittelwerte aus vier Messungen dar: Man nahm zuerst von zwei ähnlich konzentrierten Lösungen (ca. 3 mM) das Spektrum bei einer Schichtdicke von 1 cm auf, verdünnte dann 1:1 mit Wasser und mass bei einer Schichtdicke von 2 cm.

Anionisches Bromid und Jodid, welche schon im nahen UV absorbieren, wurden mittels eines Ionentauschers durch Chlorid ersetzt. Zur Aufnahme des Spektrums des Karbonato-Kobalt-III-penten-Komplexes wurde Hydroxo-Kobalt-III-penten-Perchlorat in 1-n Natriumbikarbonat-Lösung gelöst. Das Spektrum von $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]^{2+}$ wurde in verdünnter Natronlauge, das von $[(\text{Hpenten})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{Hpenten})]^{7+}$ in verdünnter Perchlorsäure aufgenommen.

Bzüglich der Extinktionskoeffizienten kann nur von den Spektren derjenigen Komplexe eine gute Genauigkeit erwartet werden, die kristallin sind, und von denen man durch Einwaage eine Lösung genau bekannter Konzentration herstellen kann. Von den nichtkristallinen Komplexen wurde ein aliquoter Teil der spektrophotometrierten Lösung titriert und aus dem Puffergebiet der abstehenden Aminogruppe auf die Kon-

zentration des Komplexes geschlossen. Diese Konzentrationsbestimmung ist aber nur dann richtig, wenn die Lösung keinerlei puffernde aber nicht absorbierende Verunreinigungen und auch keine absorbierenden aber nicht puffernden Bestandteile (z. B. $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$) enthält.

In Tabelle 13 sowie in den Figuren 16 und 17 sind die Ergebnisse der spektrophotometrischen Messungen zusammengestellt. Vergleichende Spektren der Kobalt-III-penten- und der Kobalt-III-Ammoniak-Komplexe finden sich bei den präparativen Vorschriften der entsprechenden Kobalt-III-penten-Komplexe.

Tabelle 13 Die Spektren von Kobalt-III-penten- und Kobalt-III-Ammoniak-Komplexen.

Substanz	m μ	log ϵ	m μ	log ϵ	m μ	log ϵ	Ref.
CoA ₅			475	1,78	339	1,47	18
Cop			488	2,345	345	2,233	
CoA ₅ F			514	1,70	353	1,63	18
CoHpF (?)			496	2,37	349	2,31	
CoA ₅ Cl			534	1,71	364	1,72	18
CoHpCl			535	2,25	368	2,18	
CoA ₅ Br			548	1,77	überdeckt		18
CoHpBr			549	2,27	überdeckt		
CoA ₅ J			580	1,90	383	3,43	18
CoHpJ			579	2,27	389	3,41	
CoA ₅ NCS			495	2,27	überdeckt		36
CoHpNCS			507	2,59	überdeckt		
CoA ₅ NO ₂			459	1,98	überdeckt		36
CopNO ₂			470	2,33	überdeckt		
CoA ₅ OH			503	1,80	370	1,85 (Schulter)	35
CopOH			515	2,22	378	2,06 (Schulter)	
					354	2,10 (Peak)	
CoA ₅ OH ₂			490	1,68	345	1,65	35
CoHpOH ₂			510	2,17	356	2,10	
CoA ₅ Oxalat							-
CoHpOxalat (?)			509	2,33	überdeckt		
CoA ₅ SO ₄			515	/ 526 / 535;	keine log ϵ !	37 / 38 / 39	
CoHpSO ₄ (?)			518	2,28			
CoA ₅ CO ₃			507	1,92	überdeckt		35
CopCo ₃			518	2,35	überdeckt		
A ₅ CoO ₂ CoA ₅ ⁵⁺	670	2,62	482	2,12	297	4,06	14
HpCoO ₂ CopH ⁷⁺	715	3,19	485	2,89	320	4,30	

Zeichen: A = NH₃; p = Penten; Hp = monoprotoniertes Penten.

(?) = Konzentration der spektrophotometrierten Lösung nur aus Titration bekannt und darum möglicherweise fehlerhaft (vergl. S. 57/58).

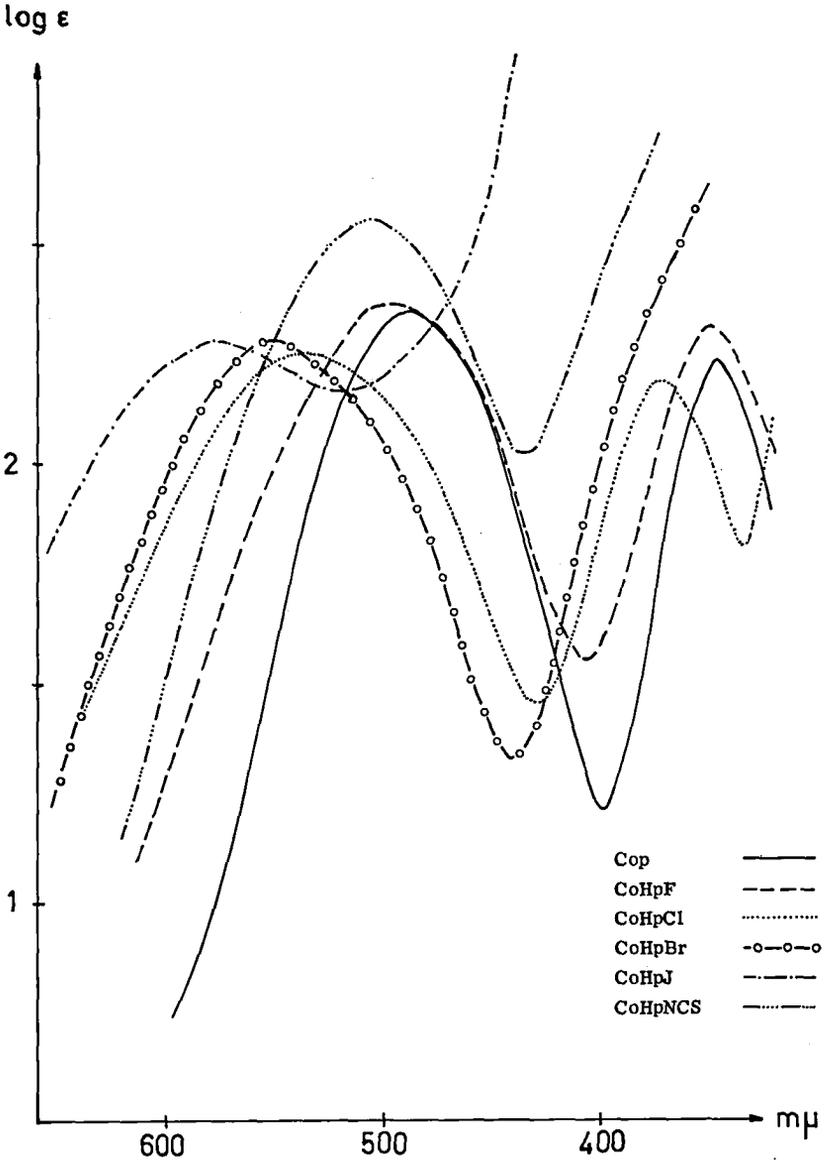


Fig. 16 Spektren von Kobalt-III-penten-Komplexen

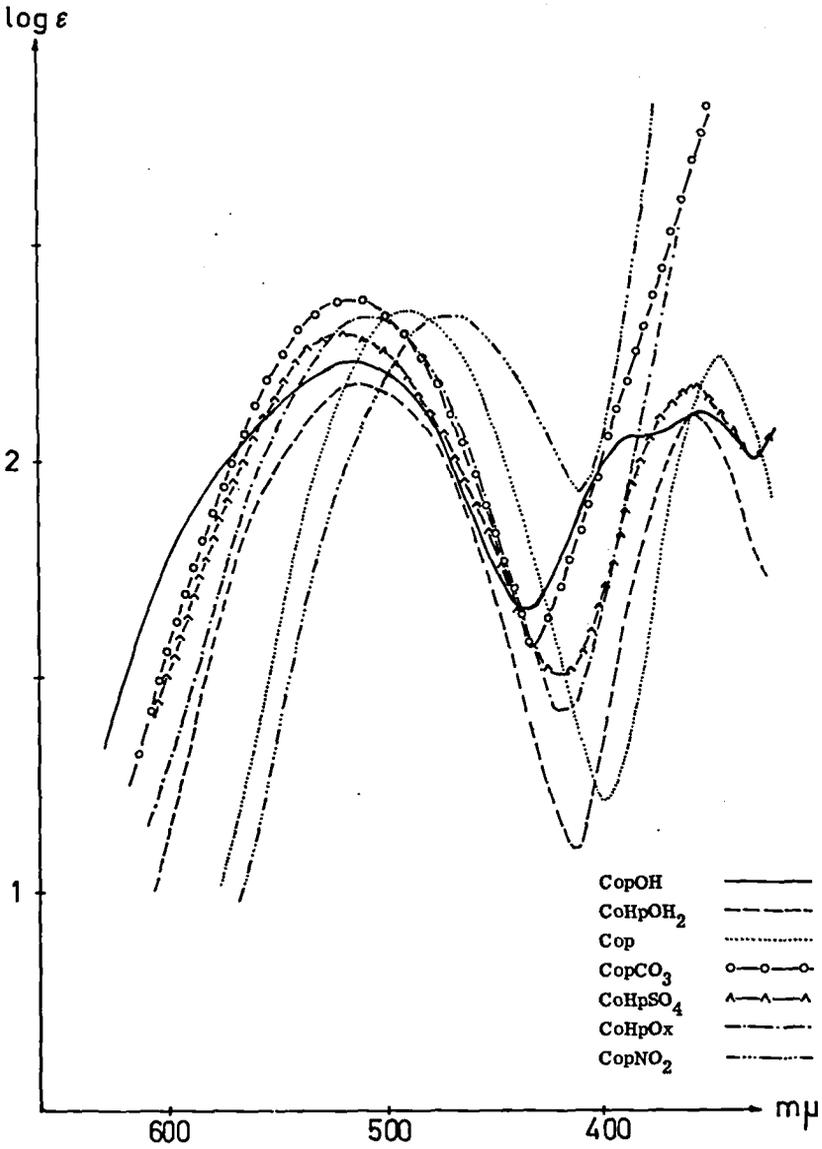


Fig. 17 Spektren von Kobalt-III-penten-Komplexen

4. Penten als sechszähliger Ligand

Kobalt-III-penten-trijodid

54,4 g (0,1 Mol) Kobalt-III-hexammin-trijodid wurden in einem Rundkolben mit 1,25 l Wasser, 23,3 g (0,1 Mol) Penten und 3 g Aktivkohle gut vermischt und unter Durchleiten von Stickstoff in einem Oelbad erhitzt (Badtemperatur = 110°). Verdampftes Wasser wurde von Zeit zu Zeit ersetzt. Nach ca. 30 Stunden entwich kein Ammoniak mehr. Die Lösung wurde hierauf heiss filtriert und im Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft. Der Filtrerrückstand (Aktivkohle) wurde mit ca. 100 ml Wasser eine Stunde erhitzt und das Filtrat im Rotationsverdampfer ebenfalls zur Trockne eingedampft. Die vereinigten Rückstände wurden aus ca. der doppelten Menge Wasser umkristallisiert. Das luttrockene Produkt enthält zwei Kristallwasser (MG: 708,0). Nach Trocknen im Hochvakuum erhielt man 44,2 g (0,66 Mol = 66% d. Th.) Kobalt-III-penten-trijodid.

Zur Analyse kristallisierte man vier Mal aus Wasser um und trocknete im Hochvakuum über Phosphorperoxyd.

$C_{10}H_{28}N_6J_3Co$	Ber. : C: 17,87%	H: 4,20%	N: 12,51%	J: 56,65%	Co: 8,78%
(672,0)	Gef. : 17,58%	4,21%	12,25%	56,80%	8,84%

Kobalt-III-penten-Perchlorat

5 g Kobalt-III-penten-trijodid (0,075 Mol) wurden in ca. 100 ml Wasser unter leichtem Erwärmen gelöst und zur Lösung unter gutem Rühren drei Äquivalente Silberperchlorat in Form einer ca. 1-n Lösung zugetropft. Man verfolgte den Umsatz potentiometrisch. Das ausgefallene Silberjodid wurde abfiltriert und gut ausgewaschen. Das Filtrat dampfte man im Rotationsverdampfer stark ein, erwärmte auf dem Wasserbad und versetzte bis zur ersten bleibenden Trübung mit Alkohol. Nach Abkühlen erhielt man 2,6 g und nach Einengen der Mutterlauge weiter 0,55 g Kobalt-III-penten-Perchlorat (3,15 g = 0,065 Mol = 85% d. Th.).

Zur Analyse kristallisierte man zweimal aus Wasser/Ethanol um und trocknete im Hochvakuum über Phosphorperoxyd.

$C_{10}H_{28}N_6O_{12}Cl_3Co$	Ber. : Co: 10,00%	Cl: 18,05%
(589,6)	Gef. : 9,97%	17,71%

C, H und N-Analysen konnten nicht ausgeführt werden, da das Salz beim Erwärmen explosiv zerfällt.

Kobalt-III-penten-Perchlorat konnte auch durch Oxydation von Kobalt-II-penten-Perchlorat erhalten werden:

Zur Lösung von 1 g (2 mMol) Kobalt-II-penten-Perchlorat (Herstellung siehe S. 74) in 15 ml Wasser gab man 100 mg Aktivkohle und leitete unter Rühren während vier Stunden einen kräftigen Luftstrom durch. Danach neutralisierte man mit 3 ml 0,62-n Perchlorsäure und setzte Rühren und Luftfeinleiten eine weitere Stunde fort. Nach Abzentrifugieren der Aktivkohle filtrierte man, versetzte das Filtrat mit 1 ml 60-proz. Perchlorsäure und erwärmte es während einer halben Stunde im Wasserbad auf ca. 90°. Hierauf engte man im Rotationsverdampfer stark ein und tropfte in der Wärme bis zur ersten Trübung Ethanol zu. Nach langsamem Abkühlen erhielt man teilweise kristallines Kobalt-III-penten-Perchlorat, welches man durch Umkristallisieren aus Wasser/Alkohol reinigte.

Ausbeute: 0,75 g = 62 % der Theorie.

Kobalt-Analyse und Spektrum dieses Produkts entsprechen dem aus $[\text{Co}(\text{penten})]\text{J}_3 + \text{AgClO}_4$ hergestellten.

Kobalt-penten-nitrat

336 mg Kobalt-penten-trijodid (0,5 mMol) wurden in ca. 5 ml Wasser auf dem Wasserbad gelöst und unter gutem Rühren mit 15 ml 0,1-n Silbernitrat versetzt. Das Silberjodid wurde abzentrifugiert, die überstehende Lösung durch ein Filter dekantiert und im Rotationsverdampfer auf wenige ml eingeeengt. Auf dem Wasserbad versetzte man bis zur ersten bleibenden Trübung mit Methanol und liess dann zuerst bei Zimmertemperatur und dann im Eisschrank abkühlen. Man erhielt so 183 mg Kobalt-III-penten-trinitrat (0,385 mMol = 77% d. Th.).

Zur Analyse kristallisierte man zweimal aus Wasser/Methanol um und trocknete im Hochvakuum über Phosphorpenoxyd.

$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_9\text{O}_9\text{Co}$	Ber.:	C: 25,16%	H: 5,91%	Co: 12,36%
	Gef.:	25,21%	5,89%	12,31%

Kobalt-III-penten-tribromid

336 mg Kobalt-III-penten-trijodid (0,5 mMol) wurden ca. 90 Minuten mit frisch gefälltem Silberbromid (aus 0,85 g Silbernitrat = 5 mMol + Bromwasserstoff; neutral gewaschen) gerührt. Man zentrifugierte die Silberhalogenide ab, dekantierte die Lösung durch ein Filter und engte im Rotationsverdampfer auf wenige ml ein. Auf dem Wasser-

bad tropfte man bis zur bleibenden Trübung Alkohol zu und liess dann zuerst bei Zimmertemperatur und später im Eisschrank erkalten. Man erhielt so 194 mg Kobalt-III-penten-tribromid (0,365 mMol = 73% d. Th.). Zur Analyse kristallisierte man zweimal aus Wasser/Alkohol um und trocknete im Hochvakuum über Phosphorpentoxid.

$C_{10}H_{28}N_6Br_3Co$	Ber.:	C: 22,61%	H: 5,31%	N: 15,82%	Co: 11,10%
(531,0)	Gef.:	22,67%	5,29%	15,82%	11,13%

Kobalt-III-penten-trichlorid

Das Kobalt-III-penten-trichlorid wurde in gleicher Weise hergestellt wie das Tribromid der Reihe. Beim Ausfällen des Salzes mit Alkohol musste sehr vorsichtig vorgegangen werden, da man sonst kein kristallines Produkt erhielt.

Ausbeute: 48 % d. Th.

$C_{10}H_{28}N_6Cl_3Co$	Ber.:	C: 30,20%	H: 7,10%	N: 21,13%	Co: 14,88%	Cl: 26,75%
(397,6)	Gef.:	30,27%	6,94%	21,02%	14,81%	26,68%

5. Penten als fünfzähliger Ligand

a) Kristallisierbare Monoacido-Kobalt-III-penten-Komplexe

Hydroxo-Kobalt-III-penten-dijodid



33,6 g (0,05 Mol) Kobalt-III-penten-trijodid wurden in der äquivalenten Menge 0,1-n Natronlauge (500 ml) unter Durchleiten von Stickstoff auf dem Wasserbad gelöst. Darauf liess man die Lösung zwei Tage unter Stickstoff bei Zimmertemperatur stehen. Eine erste kristalline Fraktion von 12 g (0,021 Mol) wurde nun abgemutscht und mit Ethanol gewaschen. Die Mutterlauge wurde nun im Rotationsverdampfer bei 30° eingengt, worauf man eine weitere kristalline Fraktion von 12,9 g (0,023 Mol) erhielt. Die Mutterlauge ergab nach weiterem Einengen noch einmal 4 g Komplex.

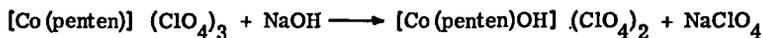
Ausbeute 24,9 g (0,044 Mol = 88% d. Th.)

Der Komplex fällt nach dieser Herstellungsmethode schon sehr rein in dunkelvioioletten Kristallbrocken (ohne Kristallwasser) an. Zur Analyse wurde eine Probe zweimal aus heissem Wasser (Wasserbad) umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Da sich $[Co(penten)OH]^{2+}$ in wässriger Lösung, insbesondere beim Er-

wärmen in $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$ umwandelt, ist beim Umkristallisieren Vorsicht am Platz (vergl. Kinetik S. 25 ff).

$\text{C}_{10}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{O}_2\text{Co}$ Ber.: C: 21,36% H: 5,20% N: 14,95% J: 45,15% Co: 10,48%
 (562,0) Gef.: 21,26% 5,41% 14,66% 45,49% 10,41%

Hydroxo-Kobalt-III-penten-Perchlorat



589,5 mg (1 mMol) Kobalt-III-penten-Perchlorat wurden in der Wärme in 1,5 ml Wasser gelöst und die Lösung mit 1 ml 1-n-Natronlauge versetzt. Man verschloss den Kolben mit einem Stopfen und liess zwei Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Dann versetzte man die nun violette Lösung unter Rühren langsam mit 20 ml Alkohol. Nach einiger Zeit bildeten sich an der Wand feine violette Nadeln. Zur vollständigeren Ausfällung stellte man die Lösung schliesslich drei Stunden in den Kühlschrank. Man filtrierte die Kristalle ab und wusch sie mit Alkohol.

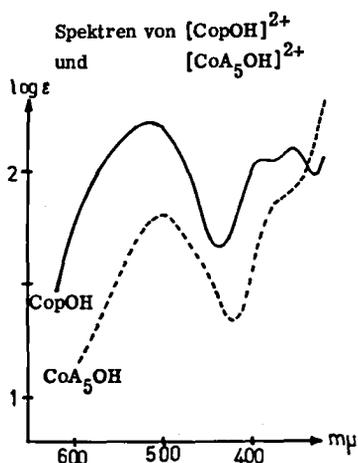
Der lufttrockene Komplex enthält kein Kristallwasser.

Ausbeute: 420 mg (0,83 mMol = 83% d. Th.)

Zur Analyse wurde eine Probe in sehr wenig Wasser gelöst, aus der konz. Lösung mit Alkohol vorsichtig gefällt und im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

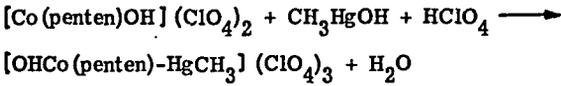
$\text{C}_{10}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{O}_9\text{Cl}_2\text{Co}$ Ber.: C: 23,90% H: 5,73% N: 16,60% Cl: 14,0% Co: 11,62%
 (507,2) Gef.: 24,69% 6,20% 16,04% 14,28% 11,55%

Hydroxo-Kobalt-III-penten-Perchlorat mit protonierter absteherender Aminogruppe ($[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}] (\text{ClO}_4)_3$) erhielt man durch Zugeben von genau einem Mol Perchlorsäure (0,1-n) zu $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}] (\text{ClO}_4)_2$. Man engte die Lösung im Rotationsverdampfer bei Zimmertemperatur stark ein und liess im Kühlschrank auskristallisieren. Die abfiltrierten violetten Kristalle wurden zuerst mit viel Methanol und dann mit Ethanol gewaschen und im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd während 24 Stunden getrocknet.



$C_{10}H_{30}N_6O_{13}Cl_3Co$ (607,6)	Ber. : C: 19,75% H: 4,78% Cl: 17,55% Co: 9,72%
	Gef. : 19,37% 5,29% 17,40% 9,72%

(Hydroxo-Kobalt-III-penten)-(Methylquecksilber)-Perchlorat

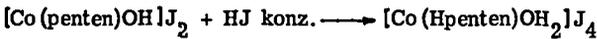


253 mg (0,5 mMol) Hydroxo-Kobalt-III-penten-Perchlorat wurden in 3,15 ml 0,159-n Methylquecksilberhydroxyd-Lösung (0,5 mMol) gelöst und die Lösung mit 5 ml 0,1-n Perchlorsäure "neutralisiert". Man engte im Rotationsverdampfer bei Zimmertemperatur stark ein und liess im Kühlschrank auskristallisieren. Die violetten Kristalle wurden abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

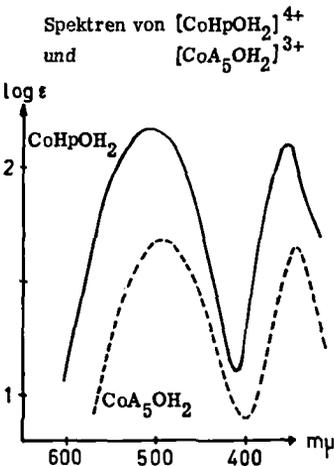
Zur Analyse wurde im Bombenrohr mit konz. Salpetersäure aufgeschlossen. Das Quecksilber bestimmte man elektrolytisch, das Kobalt komplexometrisch nach Maskierung des Quecksilbers mit Iodid.

$C_{11}H_{32}N_6O_{13}Cl_3CoHg$ (822,3)	Ber. : Co: 7,17% Hg: 24,37%
	Gef. : 7,21% 24,03%

Aquo-Kobalt-III-penten-tetraiodid



100 mg Hydroxo-Kobalt-III-penten-dijodid wurden unter leichtem Erwärmen

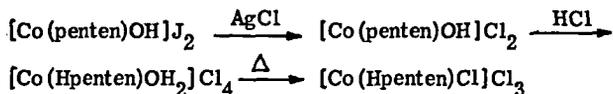


in ca. 2 ml 57-proz. Jodwasserstoff gelöst und bis zum Auftreten einer Trübung tropfenweise mit Ethanol versetzt. Nachdem sich die ersten Kristalle gebildet hatten, setzte man weiter vorsichtig Alkohol zu. Die ausgefallenen rot-braunen Kristalle wurden abfiltriert und mit reichlich Ethanol gewaschen.

Der Komplex kann nicht umkristallisiert und nicht im Vakuum getrocknet werden, da er dabei in $[Co(Hpenten)J]J_3$ übergeht. Die Präparate enthielten darum wechselnde Mengen Wasser und überschüssigen Jodwasserstoff.

$C_{10}H_{31}N_6OJ_4Co$ (817,9)	Ber.:	N: 10,27%	J: 62,06%	Co: 7,21%
	Gef.:	10,00%	61,84%	6,78%

Chloro-Kobalt-III-penten-trichlorid



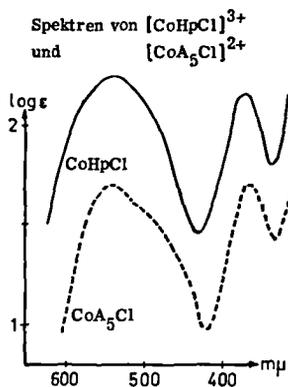
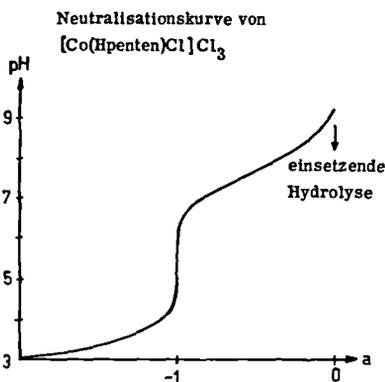
5,7 g (0,01 Mol) Hydroxo-Kobalt-III-penten-dijodid wurden mit ca. 14 g (0,1 Mol) frisch bereitetem Silberchlorid eine Stunde lang bei Zimmertemperatur gerührt. Darauf wurde mit 2 ml konz. Salzsäure angesäuert und nach kurzem Rühren die Silberhalogenide abfiltriert. Das Filtrat dampfte man im Rotationsverdampfer bis fast zur Trockene ein und löste dann auf dem Wasserbad in wenig konz. Salzsäure. Man belies zwei Stunden bei 80°. Nach langsamem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden die ausgefallenen Kristalle abfiltriert und mit Alkohol gewaschen.

Ausbeute: 3,5 g (0,081 Mol = 81% d. Th.)

Zum Umkristallisieren wurde in ganz wenig Wasser gelöst, hierauf Methanol zugegeben und schliesslich in der Wärme bis zur ersten bleibenden Trübung Ethanol zugesetzt. Nach langsamem Abkühlen erhielt man so feine, hellviolette Nadeln, welche man im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd trocknete.

$C_{10}H_{29}N_6Cl_4Co$ (434,2)	Ber.:	C: 27,66%	H: 6,73%	N: 19,27%	Co: 13,60%
	Gef.:	27,75%	7,40%	19,24%	13,59%
	Ber.:	$Cl_{ionogen}$: 24,5%	$Cl_{komplex}$: 8,17%	Cl_{tot} : 32,67%	
	Gef.:	24,4%	7,80%	32,20%	

Man erhielt den Komplex ebenfalls, wenn man statt von $[(Co(penten)OH)Cl_2]$ von $[Co(penten)OH](ClO_4)_2$ ausging.



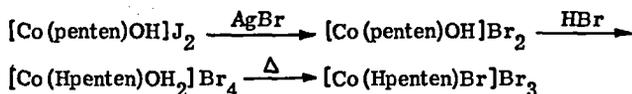
Chloro-Kobalt-III-penten-hexacyanokobaltat

Da dieses Salz kein anionisches Halogen enthält, eignet es sich zur analytischen Erfassung des komplex gebundenen Halogens.

100 mg Chloro-Kobalt-III-penten-trichlorid wurden in ca. 3 ml Wasser gelöst und mit einigen Tropfen einer frisch bereiteten, konzentrierten Lösung von reinem Kalium-hexacyanokobaltat versetzt. Nach einigen Minuten begannen sich feine violette Nadeln von Chloro-Kobalt-III-penten-hexacyanokobaltat abzuscheiden. Man liess einige Stunden stehen, filtrierte die Kristalle ab und wusch sie zuerst mit wenig Eiswasser, dann mit viel Methanol.

$C_{16}H_{29}N_{12}ClCo_2$	Ber: Cl: 6,53%
(541,8)	Gef: 6,96%

Bromo-Kobalt-III-penten-tribromid



5,7 g (0,01 Mol) Hydroxo-Kobalt-III-penten-dijodid wurden mit ca. 18,8 g (0,1 Mol) frisch vorbereitetem Silberbromid eine Stunde lang bei Zimmertemperatur gerührt. Darauf säuerte man mit 3,5 ml konz. Bromwasserstoff an, rührte einige Minuten und filtrierte dann die Silberhalogenide ab. Das Filtrat wurde im Rotationsverdampfer bis fast zur Trockene eingeengt und dann auf dem Wasserbad mit wenig konz. Bromwasserstoff wieder gelöst. Man belies die Lösung zwei Stunden bei 80°. Nach langsamem Abkühlen auf Zimmertemperatur nutschte man die violetten Kristalle des Bromo-Kobalt-III-penten-tribromids ab und wusch sie mit viel Alkohol.

Ausbeute: 4,4 g (0,072 Mol = 72% d. Th.)

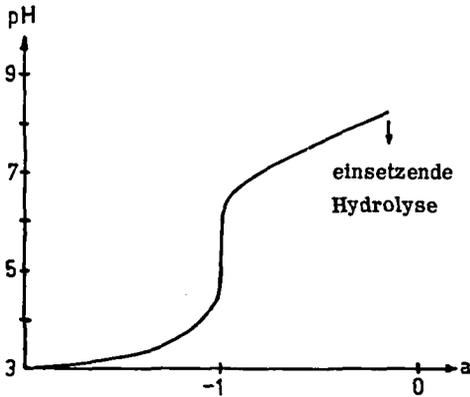
Der Komplex wurde in gleicher Weise wie das Chloro-Kobalt-III-penten-trichlorid umkristallisiert und im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

$C_{10}H_{29}N_6Br_4Co$	Ber: C: 19,61%	H: 4,78%	N: 13,74%	Co: 9,65%
(612,0)	Gef: 19,33%	5,53%	13,19%	9,62%

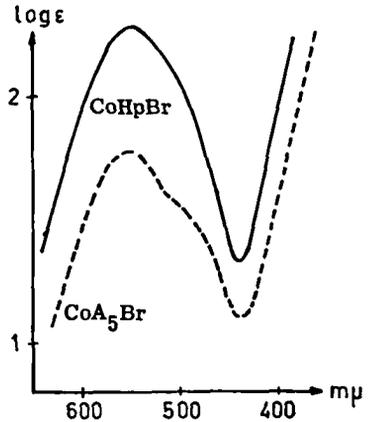
Ber: Br_{tot} : 52,12%	$Br_{ionogen}$: 39,18%	$Br_{komplex}$: 12,94%
Gef: 51,9%	39,5%	12,3%

Man erhielt den Komplex auch aus $[Co(penten)OH](ClO_4)_2$ plus konz. Bromwasserstoff.

Neutralisationskurve von
[Co(Hpnten)Br] Br₃



Spektren von [CoHpBr]³⁺
und [CoA₅Br]²⁺



Bromo-Kobalt-III-penten-Hexacyanokobaltat

Die Herstellung ist gleich wie beim Chloro-Kobalt-III-penten-Hexacyanokobaltat.

$C_{16}H_{29}N_{12}BrCo_2$	Ber:	Br: 13,63%
(586, 2)	Gef:	13,64%

Jodo-Kobalt-III-penten-dijodid



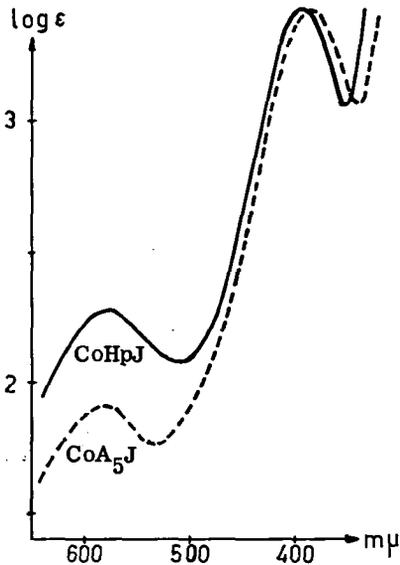
Aquo-Kobalt-III-penten-tetrajodid (siehe S. 66) wurde während 13 Stunden bei Zimmertemperatur und dann während 6 Stunden bei 40° im Hochvakuum über Phosphorpenoxyd entwässert, wobei grünschwarze Kristalle entstanden, die sich in Wasser mit grüner Farbe lösten.

Der Komplex konnte nicht umkristallisiert werden. Die Präparate enthielten stets etwas überschüssigen Jodwasserstoff, und da sie äusserst hygroskopisch sind, auch etwas Wasser.

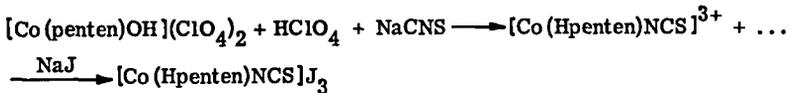
$C_{10}H_{29}N_6J_4Co$	Ber:	C: 15,01%	H: 3,62%	Co: 7,37%	J: 63,5%
(799, 9)					

$C_{10}H_{29}N_6J_4Co \cdot 0,5HJ \cdot H_2O$	Ber:	C: 13,50%	H: 3,54%	Co: 6,63%	J: 65,3%
(890, 8)	Gef:	13,35%	3,75%	6,68%	65,8%

Spektren von $[\text{CoHpJ}]^{3+}$
und $[\text{CoA}_5\text{J}]^{2+}$



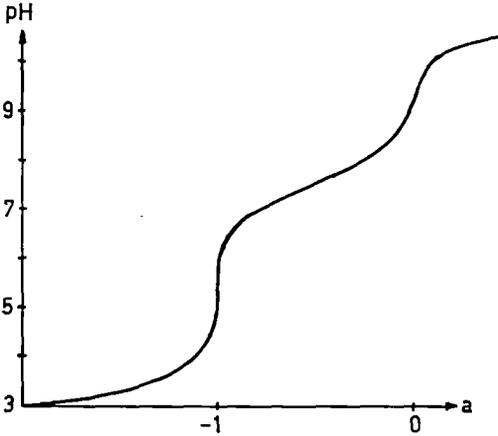
Rhodano-Kobalt-III-penten-trijodid



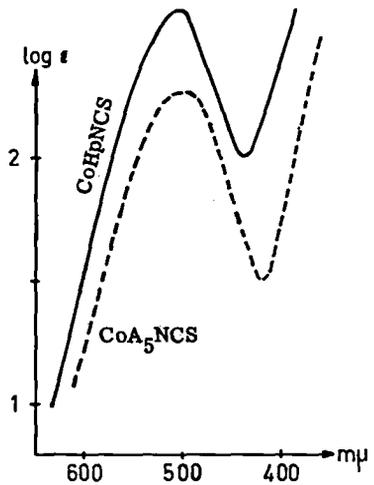
0,9 ml 0,62-n Perchlorsäure (0,55 mMol) wurden mit festem Natriumrhodanid gesättigt und in die Lösung 254 mg Hydroxo-Kobalt-III-penten-Perchlorat (0,5 mMol) eingetragen. Man erwärmte während 45 Minuten auf 60° und liess dann auf Zimmertemperatur abkühlen. Nach Ansäuern mit einigen Tropfen konz. Jodwasserstoff fällte man durch Zutropfen von 5 ml konz. alkoholischer Natriumjodid-Lösung. Man filtrierte und wusch den Filtrerrückstand zuerst mit Methanol, nachher mit Ethanol; dann löste man ihn in ganz wenig Wasser, gab etwas Natriumjodid sowie einen Tropfen konz. Jodwasserstoff zu und filtrierte. Aus dem Filtrat schieden sich beim langsamen Zutropfen von Alkohol rote Kristalle von Rhodano-Kobalt-III-penten-trijodid ab, welche man fünfmal aus Wasser/Alkohol umkristallisierte.

$\text{C}_{11}\text{H}_{29}\text{N}_7\text{S}_3\text{J}_3\text{Co}$	Ber: Co: 8,06%	C: 18,07%	H: 4,00%	J: 52,08%	N: 13,41%
(731,1)	Gef: 8,12%	18,30%	4,09%	52,40%	13,55%

Neutralisationskurve von
[Co(Hpnten)NCS]J₃



Spektren von [CoHpNCS]³⁺
und [CoA₅NCS]²⁺



Rhodano-Kobalt-III-penten-Hexacyanokobaltat

Die Herstellung ist gleich wie beim Chloro-Kobalt-III-penten-Hexacyanokobaltat.

C ₁₇ H ₂₉ N ₁₃ SCo ₂	Ber:	C: 36,11%	H: 5,17%	N: 32,20%
(565, 5)	Gef:	35,97%	5,42%	31,92%

Nitro-Kobalt-III-penten-dijodid

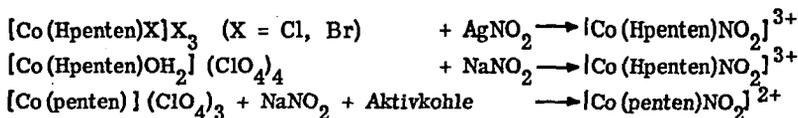


In eine Lösung von 250 mg Penten (1,08 mMol) in 4 ml 0,25-n Perchlorsäure trug man portionenweise 405 mg Na₃ [Co(NO₂)₆] ein, wobei man mittels Durchleiten von Stickstoff rührte. Nach zwei Stunden filtrierte man und engte im Rotationsverdampfer stark ein. Zur konzentrierten Lösung gab man 1 ml konz. wässrige Natriumjodid-Lösung und fällte mit Ethanol in der Wärme. Nach Abkühlen filtrierte man die gelben Kristalle ab und wusch sie mit Methanol.

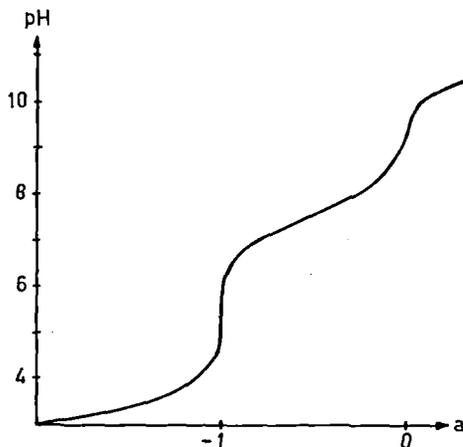
Zur Analyse kristallisierte man zweimal aus Wasser/Alkohol um und trocknete im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd.

C ₁₀ H ₂₈ N ₇ O ₂ J ₂ Co	Ber:	C: 20,32%	H: 4,77%	N: 16,59%	J: 42,94%	Co: 9,98%
(591, 1)	Gef:	20,36%	4,87%	16,65%	42,80%	9,95%

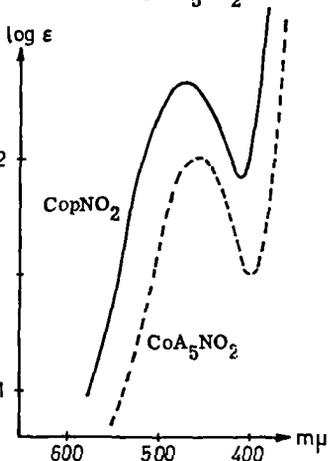
Der Komplex entstand neben nicht abtrennbaren Verunreinigungen auch nach folgenden Reaktionen:



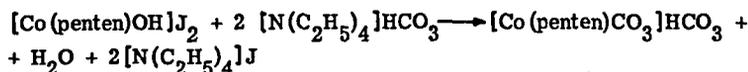
Neutralisationskurve von
[Co(Hpenten)NO₂]₃J₃



Spektrien von [CoNO₂]²⁺
und [CoA₅NO₂]²⁺



Karbonato-Kobalt-III-penten-Bikarbonat



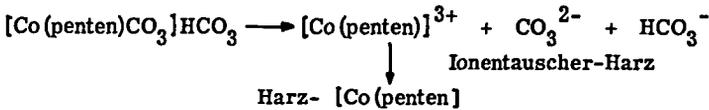
281 mg Hydroxo-Kobalt-III-penten-dijodid wurden mit 2 ml einer 32-proz. Lösung von Tetraäthylammoniumbikarbonat versetzt und die Mischung mit einem Magnetrührer gerührt, bis alles gelöst war (ca. 1/2 Std.). Die Lösung liess man einen Tag bei Zimmertemperatur stehen, kühlte sie dann auf ca. 4° und filtrierte das dabei ausfallende Tetraäthylammoniumjodid ab. Das Filtrat versetzte man vorsichtig mit Ethanol. Bei der ersten bleibenden Trübung gab man Impfkristalle hinzu und setzte die Zugabe von Ethanol (insgesamt 10 ml) erst fort, nachdem entsprechend der Alkoholkonzentration alles [Co(penten)CO₃]HCO₃ ausgefallen war. (Beim ersten Ansatz waren natürlich keine Impfkristalle vorhanden; der Komplex fiel als Oel aus, welches nach ca. einer Woche zu kristallisieren begann.)

Zur Reinigung löste man das $[\text{Co}(\text{penten})\text{CO}_3]\text{HCO}_3$ in ganz wenig Wasser und fällte es aus der konzentrierten Lösung sofort wieder durch Zufügen von Alkohol in Form kleiner roter Kristalle.

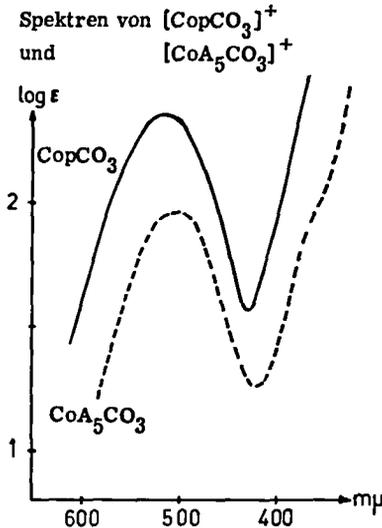
Der Karbonat-Kobalt-III-penten-Komplex ist nur neben einer hohen freien Karbonat- resp. Bikarbonat-Konzentration bestandfähig. In wässriger Lösung geht er ziemlich schnell in den Kobalt-III-penten-Komplex (Luteo) über. Das $[\text{Co}(\text{penten})\text{CO}_3]\text{HClO}_3$ kann darum nicht durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt werden.

$\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{O}_6\text{Co}$	Ber:	C: 34,95%	H: 7,09%	N: 20,38%	Co: 14,53%
(412,3)	Gef:	35,68%	7,15%	19,05%	14,38%
	Ber:	CO_3 : 14,55%	HCO_3 : 14,80%		
	Gef:	14,58%	14,42%		

Der Gehalt an Karbonat und Bikarbonat wurde bestimmt, indem man eine Lösung des Komplexes mehrmals durch einen Kationentauscher fließen liess, wobei folgende Reaktion stattfand:



Das auf diese Weise freigesetzte Karbonat und Bikarbonat wurde acidimetrisch titriert.



Binukleare-Kobalt-III-penten-Komplexe, bei denen die Kobaltatome durch eine Sauerstoffbrücke zusammengehalten werden, wurden ausgehend von Kobalt-II-penten-Perchlorat hergestellt.

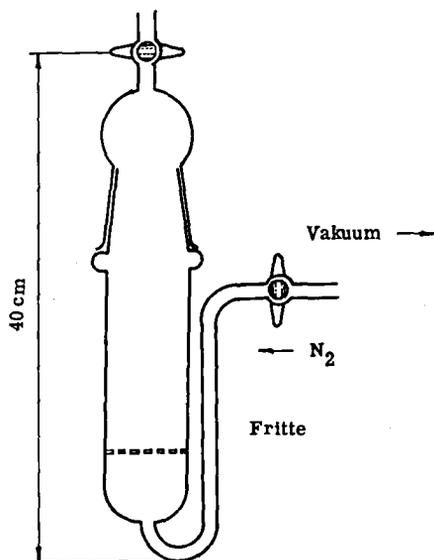
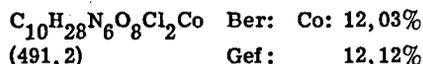


Fig. 18

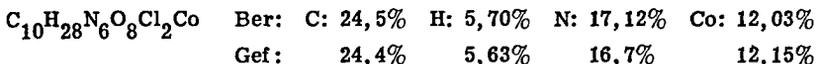
Kobalt-II-penten-Perchlorat

384 mg Penten (1,65 mMol) in 10 ml Alkohol wurden in der Apparatur der Figur 18 im Stickstoff-Gegenstrom mit 500 mg $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,36 mMol) in 5 ml Alkohol tropfenweise versetzt, wobei Kobalt-II-penten-Perchlorat als weißes Pulver ausfiel. Man schlämmte mehrmals mit frischem Alkohol auf, bis sich darin mit Cu^{2+} nur noch Spuren von Amin feststellen ließen. Das im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknete Kobalt-II-penten-Perchlorat konnte ohne sichtbare Veränderung tagelang an der Luft aufbewahrt werden.

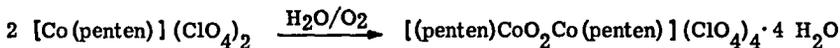


Kobalt-II-penten-Perchlorat wurde auch erhalten, indem man Kobalt-III-penten-

Perchlorat durch Erwärmen mit Ammoniak einem Bombenrohr reduzierte (siehe S. 44).



Peroxo-Kobalt-III-penten-Perchlorat Tetrahydrat



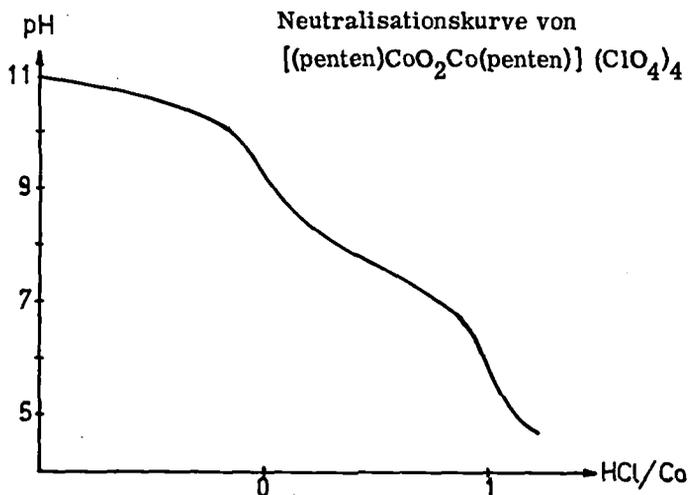
1,25 g Kobalt-II-penten-Perchlorat (1,23 mMol) wurden mit 40 ml Wasser übergossen und durch die entstandene Aufschlämmung unter gutem Rühren während einer Viertelstunde ein kräftiger Sauerstoffstrom geblasen, wobei man eine tiefgrüne Lösung erhielt. Man filtrierte, versetzte das Filtrat mit 400 ml Alkohol und leitete weitere

fünf Minuten Sauerstoff ein. Zur Kristallisation stellte man über Nacht in den Kühlschrank. Die dunkelgrünen Kristalle wurden abfiltriert und mit viel Methanol gewaschen.

Ausbeute: 1,05 g = 77 % d. Th.

$C_{20}H_{64}N_{12}O_{22}Cl_4Co_2$ Ber: C: 22,20% H: 5,18% Cl: 13,08% Co: 11,86%
(1084,4) Gef: 22,04% 5,22% 13,37% 11,22%

Das Kation $[(\text{penten})CoO_2Co(\text{penten})]^{4+}$ zersetzt sich unterhalb pH 6 schnell in $[Co(\text{penten})]^{2+}$ und Sauerstoff; die grüne Lösung wird farblos und es bilden sich Gasbläschen. Die abstehenden Aminogruppen von $[(\text{penten})CoO_2Co(\text{penten})]^{4+}$ sind aber mittels schneller automatischer Titration ("Metrohm") titrierbar; sie haben innerhalb der Messgenauigkeit denselben pK.



Superoxo-Kobalt-III-penten-Perchlorat Tetrahydrat

800 mg $[(\text{penten})CoO_2Co(\text{penten})](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ (0,74 mMol) wurden in 40 ml Wasser gelöst und durch die Lösung während zehn Minuten Sauerstoff geleitet. Man filtrierte, gab zum Filtrat 800 mg PbO_2 und rührte während 10 Minuten. Die grüne Farbe der Lösung änderte sich dabei wenig. Man säuerte mit 2 ml 60-proz. Perchlorsäure an und rührte weitere fünf Minuten. Hierauf filtrierte man vom PbO_2 ab und wusch es mit 2 ml Wasser. Das gesamte Filtrat wurde mit 2 ml 60-proz. Perchlorsäure und dann bis zur ersten bleibenden Trübung mit ca. 0,1-n alkoholischer Per-

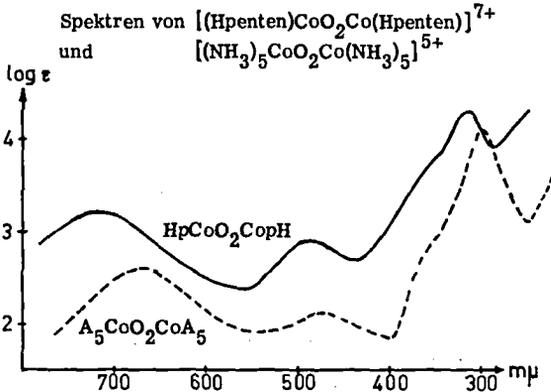
chlorsäure versetzt. Man kratzte mit einem Glasstab und fügte dann weitere alkoholische Perchlorsäure zu (insgesamt 300 ml). Ueber Nacht beließ man im Kühlschrank und filtrierte dann die grünschwarzen Kristalle von $[(\text{Hpenten})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{pentenH})](\text{ClO}_4)_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ab. Man wusch sie zuerst mit Ethanol, dann mit Methanol.

Ausbeute: 390 mg = 40 % d. Th.

Zur Analyse wurde eine Probe aus 0,5-n Perchlorsäure umkristallisiert und im Hochvakuum über Phosphorperoxyd getrocknet.

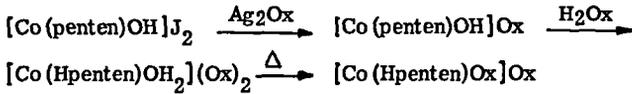
$\text{C}_{20}\text{H}_{58}\text{N}_{12}\text{O}_{30}\text{Cl}_7\text{Co}_2$ (1312,7)	Ber: C: 18,30% Gef: 18,22%	Co: 8,99% 8,96%	Cl: 18,91% 18,21%
--	-------------------------------	--------------------	----------------------

Im Gegensatz zu Peroxo-Kobalt-III-penten-Komplex, welcher unterhalb pH 6 in elementaren Sauerstoff und Kobalt-II-penten-Komplex zerfällt (reversibel), ist der Superoxo-Kobalt-III-penten-Komplex nur in saurer Lösung unterhalb pH 6 beständig und zersetzt sich bei höheren pH sehr schnell, wobei sich irreversibel (zum Teil?) $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$ resp. $[\text{Co}(\text{pentenOH})]^{2+}$ bildet. Das Puffergebiet der abstehenden Aminogruppen von Superoxo-Kobalt-III-penten-Komplex kann auch mittels schneller automatischer Titration nicht gemessen werden.



b) Nicht kristallisierbare Monoacido-Kobalt-III-penten-Komplexe

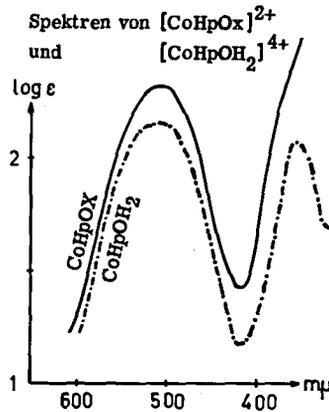
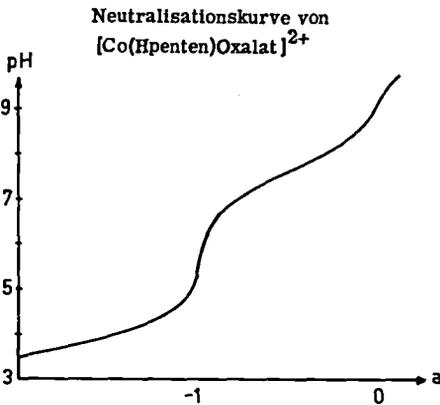
Oxalato-Kobalt-III-penten-Oxalat



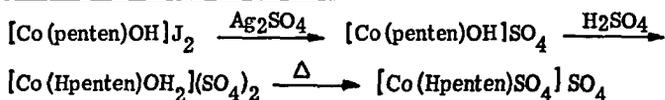
285 mg Hydroxo-Kobalt-III-penten-dijodid (0,5 mMol) wurden mit ca. der zehnfachen Menge Silberoxalat (1,5 g) eine Stunde lang gerührt. Nachdem man die Lösung mit 95 mg Oxalsäure (0,75 mMol) angesäuert hatte, filtrierte man die Silberhalogenide ab und engte das Filtrat im Rotationsverdampfer bei 40° zur Trockene ein. Den glasigen roten Rückstand beließ man während vier Stunden bei 90° unter Wasserstrahlvakuum und trocknete ihn schliesslich einen Tag lang bei 50° im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd.

Die Neutralisationskurve des Produkts sowie der Vergleich seines Spektrums mit dem Spektrum des Edukts ($[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2]^{4+}$) zeigen, dass sich der Oxalato-Kobalt-III-penten-Komplex gebildet hat.

Zur Titration wurde das anionische Oxalat mittels eines Ionentauschers durch Perchlorat ersetzt.



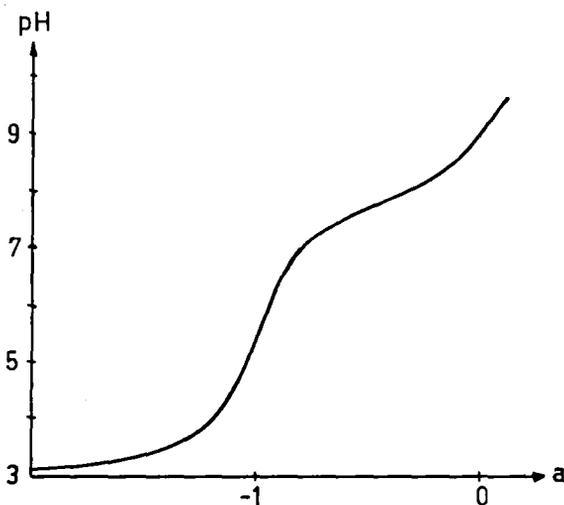
Sulfato-Kobalt-III-penten-Sulfat



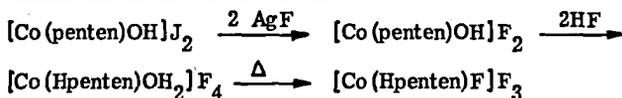
285 mg Hydroxo-Kobalt-III-penten-jodid wurden in 20 ml 0,1-n Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit der äquivalenten Menge Silbersulfat (156 mg) versetzt. Man filtrierte das ausgefallene Silberjodid ab und engte das Filtrat im Rotationsverdampfer zur Trockne ein. Das erhaltene rote Glas entwässerte man während fünfzehn Stunden bei 75° im Hochvakuum über Phosphorpenoxyd.

Die Neutralisationskurve zeigt, dass sich der Sulfato-Komplex gebildet haben muss.

Neutralisationskurve von
 $[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{SO}_4]^{2+}$



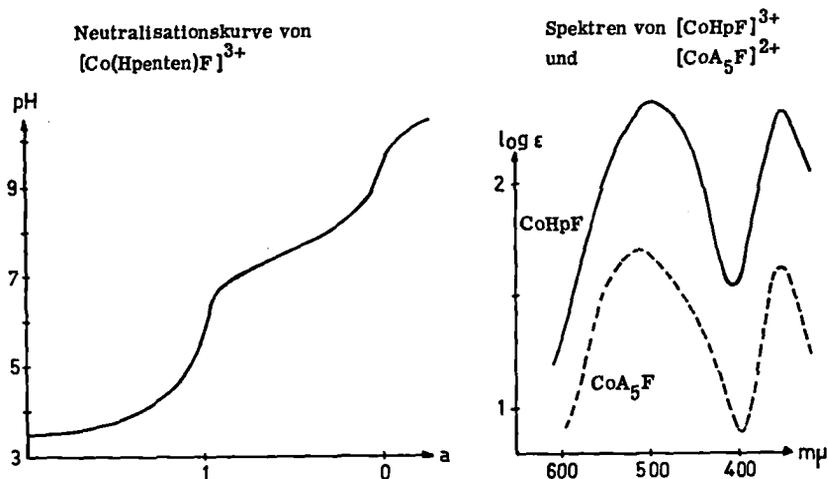
Fluoro-Kobalt-III-penten-Fluorid



285 mg Hydroxo-Kobalt-III-penten-dijodid wurden in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit der äquivalenten Menge Silberfluorid-Lösung versetzt. Nachdem man mit Flussäure bis pH ca. 3 angesäuert hatte, filtrierte man das ausgefallene Silberjodid ab und engte das Filtrat im Rotationsverdampfer zur Trockne ein. Das komplex-

gebundene Wasser wurde durch Erwärmen auf 70° im Hochvakuum entfernt, resp. durch Fluorid ersetzt, wobei man ein rotes Glas erhielt.

Die Existenz des Fluoro-Kobalt-III-penten-Komplexes ist durch Spektrum und Neutralisationskurve bewiesen.



c) Nicht herstellbare Monoacido-Kobalt-III-penten-Komplexe

Cyano-Kobalt-III-penten-Komplex

Beim Umsatz von Kalium-Hexacyanokobaltat mit Penten unter verschiedenen Reaktionsbedingungen erhielt man keine identifizierbaren Produkte.

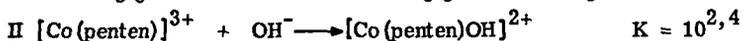
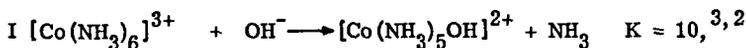
Beim Umsatz von Kobalt-III-penten-trijodid oder Hydroxo-Kobalt-III-penten-dijodid mit Kaliumcyanid bildete sich schwerlösliches Kobalt-III-penten-Hexacyanokobaltat.

Von den Kobalt-III-Amminen sind die komplexen Kationen $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}(\text{CN})]^{(2-x)+}$ und $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{CN})_2]^+$ bekannt, doch kann ihre Herstellung nur ausgehend vom Sulfito- oder Thiosulfato-Komplex erfolgen (44); der Umsatz von Hexammin-Kobalt-III-trichlorid mit Kaliumcyanid führt zu Hexammin-Kobalt-III-Hexacyanokobaltat (42).

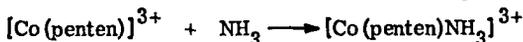
Ammin-Kobalt-III-penten-Komplex

Belässt man Kobalt-III-penten-Komplex mehrere Stunden mit konz. Ammoniak in einem verschlossenen Rohr bei 80°, so tritt Reduktion zu zweiwertigem Kobalt ein (vergl. S. 44). Wenn man nicht erwärmt, bildet sich teilweise Hydroxo-Kobalt-III-penten, und es erfolgt auch mit Aktivkohle-Katalysator kein Eintritt von Ammoniak in die Koordinationssphäre.

Folgende Ueberlegung zeigt, dass $[\text{Co}(\text{penten})\text{NH}_3]^{3+}$ gegenüber $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$ sehr wahrscheinlich unbeständig ist, und die direkte Aufspaltung eines Chelatringes in normalem Kobalt-III-penten-Komplex mit Ammoniak darum unmöglich sein dürfte: Die Reaktion I hat eine Gleichgewichtskonstante von etwa $10^{3,2}$



und die Reaktion II eine solche von $10^{2,4}$, was zeigt, dass wegen des Chelateffekts ein Heteroligand in $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$ schwerer eingeführt werden kann als in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Das muss auch gelten für die Einführung von NH_3 , so dass die Reaktion



endergonisch sein muss, was durch die Versuche bestätigt wird.

In 4-n Ammonium/Ammoniak-Puffer von pH 9,5 reagiert Hydroxo-Kobalt-III-penten zu Kobalt-III-penten-Komplex (vergl. S. 29), d. h. das koordinierte OH^- wird durch die abstehende Aminogruppe von Penten ersetzt und es tritt kein Ammoniak von aussen ein.

Der Umsatz von $\text{K}[\text{Co}(\text{CO}_3)_2(\text{NH}_3)_2]$ (43) mit $\text{H}_4\text{penten}(\text{ClO}_4)_4$ oder $\text{H}_5\text{penten}(\text{ClO}_4)_5$ liefert den normalen Kobalt-Komplex des sechsfach koordinierenden Pentens. Da bei diesem Versuch zuerst die beiden Karbonatgruppen direkt oder indirekt durch die basischen N-Atome des Penten ersetzt werden, sollte intermediär der gesuchte Komplex $[\text{Co}(\text{penten})\text{NH}_3]^{3+}$ entstehen; dass man nur $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$ fassen kann, weist darauf hin, dass er nicht bestandfähig ist.

Thio-Kobalt-III-penten-Komplex

Versetzte man Kobalt-III-penten-trijodid, Bromo-Kobalt-III-penten-tribromid oder Hydroxo-Kobalt-III-penten-diperchlorat mit der äquivalenten Menge einer 0,12-n Natriumhydrogensulfid-Lösung, so bildete sich in jedem Fall nach einigen Sekunden Kobaltsulfid.

Thioglykol als organisches Sulfid reagierte analog, doch bildeten sich die Niederschläge langsamer und waren erst mit Ueberschüssen von Thioglykol quantitativ.

Phosphato-Kobalt-III-penten



Die obige Reaktionsfolge lieferte keine identifizierbaren Produkte.

6. Optisch aktive Kobalt-III-penten-Komplexe

Aus einer gemessenen Drehung α erhält man die Molekularrotation $[M]_{\lambda}^t$ nach folgender Formel:

$$[M]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{d \cdot c} \cdot M$$

d: Schichtdicke in dm

c: Konzentration in g/100 ml

M: Molekulargewicht

t: Messtemperatur (=20°C)

Die im folgenden angegebenen Drehwerte wurden mit einem lichtelektrischen Polarimeter der Firma ZEISS gemessen. Die Ablesegenauigkeit betrug 0,005°. Die Reproduzierbarkeit der Drehwertmessungen wurde geprüft, indem man eine fünfprozentige Weinsäurelösung zu verschiedenen Zeiten bei allen Wellenlängen neunmal mass. Dabei fand man folgende maximale Abweichungen Δ vom Mittelwert:

λ	578	546	436	405
Δ	0,015°	0,02°	0,035°	0,055°
Δ %	2%	2,5%	3,5%	6,5%

Optisch aktives Kobalt-III-penten-trijodid

708 mg $[\text{Co}(\text{penten})]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 mMol) in 20 ml Wasser wurden bei Zimmertemperatur unter Rühren mit einer frischen Lösung von 300 mg 1-K₃ [Co(Ox)₃] (0,5 mMol + 20% Ueberschuss) in 5 ml Wasser versetzt, wobei sich Penteno-Kobalt-III-Oxalatokobaltat auszuscheiden begann. Man kühlte die Lösung möglichst schnell auf 5° und filtrierte durch eine Glasfilternutsche. Das Filtrat enthielt das L- [Co(penten)]J₃ sowie das überschüssige 1-K₃ [Co(Ox)₃], während auf dem Filter das D- [Co(penten)] 1- [Co(Ox)₃] zurückblieb.

Im Filtrat fällte man das überschüssige $l\text{-K}_3[\text{Co}(\text{Ox})_3]$, mit 5 ml 0,1-m BaJ_2 -Lösung aus. Die auf 5° gekühlte Lösung wurde filtriert und hierauf im Rotationsverdampfer bei 40° zur Trockne eingengt. Den Rückstand löste man unter leichtem Erwärmen in 2 ml Wasser, tropfte in die warme Lösung solange Alkohol als gerade noch kein $[\text{Co}(\text{penten})]\text{J}_3$ ausfiel und filtrierte warm. Im Filtrat kristallisierte $l\text{-}[\text{Co}(\text{penten})]\text{J}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in feinen Nadeln. Man kristallisierte zweimal aus Wasser/Alkohol um und trocknete im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd.

Ausbeute an $l\text{-}[\text{Co}(\text{penten})]\text{J}_3$: 180 mg = 51% d. Th.

Eine 0,0935-proz. Lösung ergab folgende Drehwerte:

λ	578	546	436	405
α	$-0,462^\circ$	$-0,793^\circ$	$+0,421^\circ$	$+0,295^\circ$
[M]	-3320°	-5710°	$+3030^\circ$	$+2122^\circ$

Den Filtrerrückstand, $D\text{-}[\text{Co}(\text{penten})]l\text{-}[\text{Co}(\text{Ox})_3]$, wusch man zweimal mit Eiswasser und schlemmte ihn dann in 15 ml 1-m BaJ_2 -Lösung + 10 ml Wasser auf. Die Suspension wurde während einer halben Stunde gerührt. Man filtrierte und engte das Filtrat im Rotationsverdampfer bei 40° zur Trockne ein. Den Rückstand löste man wieder unter leichtem Erwärmen in 2 ml Wasser, tropfte in die warme Lösung solange Alkohol ein, als gerade noch kein $[\text{Co}(\text{penten})]\text{J}_3$ ausfiel und filtrierte warm. Im Filtrat kristallisierte $D\text{-}[\text{Co}(\text{penten})]\text{J}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in feinen Nadeln. Man kristallisierte zweimal aus Wasser/Alkohol um und trocknete im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd.

Ausbeute an $D\text{-}[\text{Co}(\text{penten})]\text{J}_3$: 125 mg = 35% d. Th.

Eine 0,090-proz. Lösung ergab folgende Drehwerte:

λ	578	546	436	405
α	$+0,440^\circ$	$+0,755^\circ$	$-0,395^\circ$	$-0,275^\circ$
[M]	$+3290^\circ$	$+5650^\circ$	-2960°	-2060°

Das Drehvermögen änderte sich innerhalb der Messgenauigkeit weder beim weitem Umkristallisieren, noch dadurch, dass man die einzelnen Antipoden noch einmal dem Trennungsgang unterzog. Gleiche Drehwerte erhielt man auch, wenn man $d,1\text{-}[\text{Co}(\text{penten})]\text{J}_3$ mittels $d\text{-K}_3[(\text{Co}(\text{Ox})_3)]$ aufspaltete.

Optisch aktives Kobalt-III-penten-Perchlorat

Optisch aktives Kobalt-III-penten-Perchlorat erhielt man durch Umsatz des Jodids mit Silberperchlorat (vergl. S. 62). Die Molekularrotation ist selbstverständlich die gleiche wie die des Jodids.

Eine 1,030-proz. Lösung ergab folgende Drehwerte:

λ	578	546	436	405
α	-0,585 ^o	-0,995 ^o	+0,525 ^o	+0,370 ^o
[M]	-3350 ^o	-5700 ^o	+3010 ^o	+2120 ^o

Optisch aktive Kobalt-III-penten-Komplexe mit Heteroligand

Diese wurden in Analogie zu den Vorschriften S. 64ff in Lösung hergestellt aber nicht isoliert.

D- [Co(penten)OH]²⁺

9,0 mg D- [Co(penten)]J₃ wurden in 10 ml Wasser gelöst und durch Zugabe von etwas fester Natronlauge in D- [Co(penten)OH]²⁺ übergeführt.

λ	578	546	436	405
α	+0,045 ^o	+0,150 ^o	-0,185 ^o	-0,100 ^o
[M]	+336 ^o	+1120 ^o	-1380 ^o	-746 ^o

L- [Co(penten)OH]²⁺

8,2 mg L- [Co(penten)] (ClO₄)₃ wurden in 10 ml Wasser gelöst. Zur Lösung gab man etwas feste Natronlauge, erwärmte kurz im Wasserbad und liess dann bei Zimmertemperatur stehen.

λ	578	546	436	405
α nach 5 Std.	-0,035 ^o	-0,145 ^o	-0,200 ^o	+0,110 ^o
[M] "	-252 ^o	-1043 ^o	+1440 ^o	+792 ^o
α nach 3 Tagen	-0,040 ^o	-0,140 ^o	+0,190 ^o	+0,100 ^o
[M] "	-288 ^o	-1006 ^o	+1365 ^o	+720 ^o

Die optische Aktivität von [Co(penten)OH]²⁺ bleibt also während dreier Tage innerhalb der Messgenauigkeit konstant.

L- [Co (Hpenten)OH₂]⁴⁺

8, 2 mg l- [Co (penten)] (ClO₄)₃ in 5 ml Wasser wurden mit 1 ml 1-n Natronlauge versetzt und die Lösung auf dem Wasserbad kurz erwärmt. Man liess einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, säuerte dann mit 1 ml 60-proz. Perchlorsäure an und füllte auf 10 ml auf.

λ	578	546	436	405
α	-0,140 ⁰	-0,116 ⁰	+0,158 ⁰	+0,160 ⁰
[M]	-1006 ⁰	-835 ⁰	+1135 ⁰	+762 ⁰

Innerhalb 24 Stunden konnte keine Razemisierung festgestellt werden.

L- [Co (Hpenten)Br]³⁺

8, 2 mg L- [Co (penten)] (ClO₄)₃ in 5 ml Wasser wurden mit 1 ml 1-n Natronlauge versetzt und die Lösung nach kurzem Erwärmen einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf gab man 1 ml konz. Bromwasserstoff zu und erwärmte während 15 Minuten im Wasserbad auf 80⁰. Die abgekühlte Lösung wurde auf 10 ml verdünnt.

λ	578	546	436	405
α	-0,020 ⁰	-0,160 ⁰	+0,110 ⁰	+0,030 ⁰
[M]	-144 ⁰	-1150 ⁰	+790 ⁰	+210 ⁰

L- [Co (Hpenten)Cl]³⁺

Herstellung genau gleich wie bei L- [Co (Hpenten)Br]³⁺

λ	578	546	436	405
α	-0,153 ⁰	-0,175 ⁰	+0,180 ⁰	+0,120 ⁰
[M]	1100 ⁰	-1258 ⁰	+1292 ⁰	+862 ⁰

Rückführung von L- [Co (Hpenten)Cl]³⁺ in L- [Co (penten)OH]²⁺

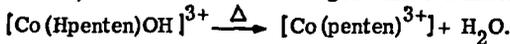
Man machte die Lösung von L- [Co (Hpenten)Cl]³⁺ mit etwas fester Natronlauge stark alkalisch und mass die Drehung des entstandenen L- [Co (penten)OH]²⁺ nach 3 Tagen.

λ	578	546	436	405
α	-0,045 ⁰	-0,160 ⁰	+0,195 ⁰	+0,110 ⁰
[M]	-324 ⁰	-1150 ⁰	+1420 ⁰	+792 ⁰

Diese Drehwerte stimmen innerhalb der Messgenauigkeit überein mit den Drehwerten von L- $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]^{2+}$, welches direkt aus L- $[\text{Co}(\text{penten})](\text{ClO}_4)_3$ und Natronlauge hergestellt wurde.

Rückführung von optisch aktivem $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]^{2+}$ in optisch aktives $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$

9,4 mg D- $[\text{Co}(\text{penten})]_3\text{J}_3$ wurden in 1 ml 0,1-n Natronlauge gelöst und die Lösung im Wasserbad kurz erwärmt. Man liess 5 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, neutralisierte dann mit 1 ml 0,1-n HClO_4 und dampfte die Lösung im Rotationsverdampfer zur Trockne ein. Hierauf erwärmte man im Hochvakuum während 90 Minuten auf 80° , wobei das koordinativ gebundene Wasser abgespalten wurde:



Man löste in 10 ml Wasser auf und mass die Drehung.

λ	578	546	436	405
α	+0,435 $^\circ$	+0,745 $^\circ$	-0,390 $^\circ$	-0,280 $^\circ$
[M]	+3120 $^\circ$	+5340 $^\circ$	-2800 $^\circ$	-2010 $^\circ$
Drehverlust	6,4%	6,4%	6,6%	4,3%

8,2 mg L- $[\text{Co}(\text{penten})](\text{ClO}_4)_3$ in 5 ml Wasser wurden durch Zugeben von 1 ml 0,1-n Natronlauge in L- $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]^{2+}$ übergeführt. Man neutralisierte mit 1 ml 0,1-n HClO_4 und erwärmte die Lösung während einer halben Stunde im Wasserbad auf 95° , wobei sich das L- $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$ zurückbildete. Nach Verdünnen auf 10 ml mass man die Drehung.

λ	578	546	436	405
α	-0,145 $^\circ$	-0,700 $^\circ$	+0,375 $^\circ$	+0,265 $^\circ$
[M]	-2980 $^\circ$	-5030 $^\circ$	+2690	+1900 $^\circ$
Drehverlust	10,3%	11,6%	11,2%	11,0%

Zusammenfassung

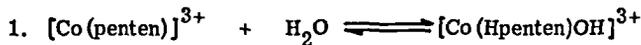
Die Synthese des Hexamins N-N'-N''-Tetrakis-(β -aminoäthyl)-äthylendiamin (= Penten) wurde verbessert, so dass davon ausreichende Mengen für präparative Zwecke zugänglich wurden.

Es wurden folgende kristallisierte Salze mit dem Kation $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$ hergestellt: Jodid, Bromid, Chlorid, Nitrat und Perchlorat.

In alkalischer Lösung wird in der Koordinationssphäre des Kobalt eine Aminogruppe von Penten durch Hydroxyl verdrängt. Das so entstehende $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]^{2+}$ ist eine zweiprotonige Base, deren pK gemessen wurden:

$$\frac{[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}] \cdot [\text{H}]}{[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}]} = 10^{-7,84}; \quad \frac{[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}] \cdot [\text{H}]}{[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2]} = 10^{-4,78}$$

Von den folgenden Reaktionen wurden die Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten sowie deren Abhängigkeit von pH und Temperatur gemessen (die Zahlen gelten für 20° und $I = 0,1$):



$$K_1 = 2 \cdot 10^{-4}$$

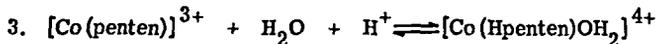
\vec{k} , \overleftarrow{k} : Dieses Gleichgewicht stellt sich sehr langsam ein gegenüber demjenigen der folgenden Reaktion.



$$K_2 = 260$$

Hinreaktion: $\vec{k} = 0,22 \text{ Min.}^{-1} \text{ Liter Mol}^{-1}$; $E_a = 25 \text{ Kcal/Mol}$

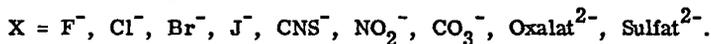
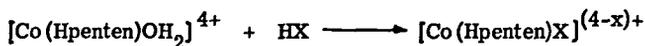
Rückreaktion: $\overleftarrow{k} = 0,87 \cdot 10^{-3} \text{ Min.}^{-1}$; $E_a = 28 \text{ Kcal/Mol}$



$$K_3 = 12$$

\vec{k} , \overleftarrow{k} : Bei Zimmertemperatur und ohne Katalysator ist das Gleichgewicht selbst nach Monaten noch nicht erreicht.

In $[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2]^{4+}$ konnte das koordinativ gebundene Wasser durch andere Heteroliganden ersetzt werden:



Die Spektren dieser Komplexe wurden ermittelt und mit denen der entsprechenden Acido-pentammin-Kobalt-III-Komplexe verglichen.

Die Komplexe mit Heteroligand haben natürlich eine freie, nicht-koordinierte Aminogruppe, die auf Grund ihrer basischen Eigenschaften, durch IR-Spektroskopie, durch ihre Reaktion mit Nitrit (\longrightarrow Alkohol) sowie durch ihre Komplexbildung mit Methylquecksilber nachgewiesen wurde.

Penten reagierte gegenüber dreiwertigem Kobalt auch dann als hexa- oder pentadentater Ligand, wenn der Heteroligand bidentat war: es gelang nicht, Kobalt-III-penten-Komplexe mit tetradentatem Penten herzustellen.

Ebenso misslang die Einführung der Heteroliganden Phosphat, Cyanid, Ammoniak, Sulfid oder Hydrogensulfid sowie Thioglykol.

Das Kation $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$ existiert in zwei optischen Antipoden. Diese wurden getrennt und daraus optisch aktive Komplexe mit Heteroligand hergestellt.

Ausgehend von Kobalt-II-penten Perchlorat wurden die binuklearen Komplexe $[(\text{penten})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{penten})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $[(\text{Hpenten})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{Hpenten})](\text{ClO}_4)_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ erhalten.

Literaturverzeichnis

- 1) G. Schwarzenbach, H. Ackermann, *Helv.*, 30, 1798 (1947).
- 2) F. P. Dwyer, F. Lions, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1545 (1950).
- 3) L. Gauss, P. Moser, G. Schwarzenbach, *Helv.*, 35, 2359 (1952).
- 4) G. Schwarzenbach, P. Moser, *Helv.*, 36, 581 (1953).
- 5) G. Schwarzenbach, *Helv.*, 32, 839 (1949).
- 6) F. P. Dwyer, F. L. Garvan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 4480 (1958).
- 7) H. A. Weakliem, J. L. Hoard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 549 (1959).
- 8) J. C. Bailar, J. B. Work, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 176 (1945).
- 9) M. Schellenberg, Dissertation ETH, Nr. 3408 Zürich 1963.
- 10) G. Vortmann, *Mh. Chem.*, 6, 404 (1885).
- 11) E. Feytis, *C.r.hebd. Séances Acad. Sci.*, 152, 710 (1911).
- 12) A. Vleck, *Cöll. Cz.*, 25, 3036 (1960).
- 13) P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, Seite 225, London 1956.
- 14) M. Linhard, M. Weigl, *Z. anorg. allg. Chem.*, 308, 254 (1961).
- 15) I. Bernal, E. A. V. Ebsworth, J. A. Weil, *Proc. Chem. Soc.* 57, (1959).
E. A. V. Ebsworth, J. A. Weil, *J. phys. Chem.* 63, 1890 (1959).
- 16) J. Selbin, J. C. Bailar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1524 (1960).
- 17) L. E. Orgel, *An Introduction to Transitions-Metal Chemistry Ligand-field theory*, Seite 92, London 1960.
- 18) M. Linhard, M. Weigl, *Z. anorg. allg. Chem.*, 266, 49 (1951).
- 19) F. Basolo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 4395 (1950).
- 20) M. Linhard, M. Weigl, *Z. Elektrochem.*, 50, 224 (1944).
- 21) *Inorganic Syntheses*, 1, 37 (1959).
- 22) F. Dwyer, A. Sargeson, *J. phys. Chem.*, 60, 1331 (1956).
F. Dwyer, E. Gyarfás, *J. Proc. Royal Soc. NSW*, 83, 232 (1950).
- 23) Y. Saito, K. Nakatsu, M. Shiro, H. Kuroya, *Bull. Chem. Soc. Jap.*,
30, 795 (1957).
- 24) D. W. Cook, D. H. Busch Yong Ae Im, *Inorg. Chem.*, 1, 13 (1962).
- 25) J. Bjerrum, *Metallaminformation in Solution*, Seite 294 (1941).
- 26) F. O. Rossini et al., *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*,
National Bureau of Standards, Washington (1952).
- 27) R. W. Gurney, *Ionic Processes in Solution*, 125, London (1953).

- 28) J. Jordan, WM. H. Dumbaugh, Anal. Chem. 31, 210 (1959).
- 29) L. Sacconi, P. Paoletti, M. Ciampolini, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3831 (1960).
- 30) Stability Constants, Part I, Chem. Soc. London (1957).
- 31) F. P. Dwyer, A. M. Sargeson, J. Amer. Chem. Soc., 81, 5269 (1959).
- 32) Th. Bürer, Helv., 46, 242 (1963).
- 33) J. C. Schumacher, Perchlorates, Seite 110, New York 1960.
- 34) R. Pribil, Komplexometrie, Leipzig 1960.
- 35) A. v. Kiss, D. v. Czeglédy, Z. anorg. allg. Chem., 235, 407 (1938).
- 36) M. Linhard, M. Weigl, Z. anorg. allg. Chem., 278, 287 (1955).
- 37) H. Taube, F. A. Posey, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1463 (1953).
- 38) P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, 18, 523 (1959).
- 39) B. Adell, Z. anorg. allg. Chem., 249, 251 (1942).
- 40) D. BenIshai, A. Berger, J. organ. Chem., 17, 1564 (1952).
- 41) Organic Syntheses, 23, 13 (1943).
- 42) B. P. Block, J. inorg. Nucl. Chem., 14, 294 (1960).
- 43) M. Mori, M. Shibata, E. Kyuno, T. Adachi, Bull Chem. Soc. Jap., 29, 883 (1956).
- 44) S. C. Chan, M. L. Tobe, J. Chem. Soc., 966, (1963).

Lebenslauf

Am 16. September 1935 wurde ich als Sohn des Franz Emmenegger und der Anna, geb. Schneider, in Luzern geboren. Ich besuchte die Primarschule und das Gymnasium meines Geburtsorts. Im Sommer 1955 bestand ich die Maturitätsprüfung (Typus A) und begann im Herbst desselben Jahres das Studium der Naturwissenschaften (chemisch-physikalische Richtung) an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Im Herbst 1959 erhielt ich das Diplom als Naturwissenschaftler. Seit November 1959 arbeitete ich im Laboratorium für anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Schwarzenbach an der vorliegenden Promotionsarbeit und war gleichzeitig als Unterrichtsassistent tätig.

Zürich, im April 1963

Franzpeter Emmenegger