

REINHARD NAST, HELMUT BIER und JOACHIM GREMM

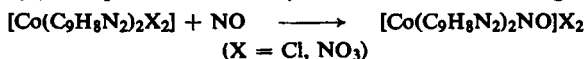
Nitrosyl-bis-[8-amino-chinolin]-Komplexe von Kobalt¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 29. November 1960)

Professor Dr. Dr. h. c. Walter Hieber zum 65. Geburtstag gewidmet

Durch Umsetzung methanolischer Lösungen von Diacido-bis-[8-amino-chinolin]-kobalt(II)-Komplexen mit Stickoxyd wird nach der Gleichung



blaues Nitrosyl-bis-[8-amino-chinolin]-kobalt-dichlorid bzw. -dinitrat rein dargestellt. Leitfähigkeitsmessungen an den wäßrigen Lösungen dieser Verbindungen beweisen deren dreiiönige Elektrolytnatur, salzkryoskopische Untersuchungen am Nitrat die einkernige Struktur und damit die Koordinationszahl 5 des komplexen Kations. Auch ein schwarzblaues, schwerlösliches Reineckeat, $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, wurde erhalten. Nach magnetischen Messungen und IR-spektroskopischen Untersuchungen handelt es sich um Kobalt(III)-Komplexe, in denen das NO als Acidoligand NO^\ominus am Zentralatom koordinativ fixiert ist.

Kürzlich wurde durch direkte Addition von NO an Kobalt(II)-acetylacetonat ein blaues Nitrosyl-kobalt-bis-acetylacetonat $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{NO}]$ isoliert²⁾. Die Existenz dieses 5-fach koordinierten Nichtelektrolyten veranlaßte uns, weitere Chelatkomplexe von Kobalt(II) auf ihr Verhalten gegenüber Stickoxyd zu untersuchen. Zunächst wurde die Reaktionsfähigkeit der neuerdings isolierten Diacido-bis-[8-amino-chinolin]-kobalt(II)-Verbindungen³⁾ des Typs $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{X}_2]$ (X = Cl, NO₂) gegenüber NO geprüft.

1. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON NITROSYL-BIS-[8-AMINO-CHINOLIN]-KOBALT-KOMPLEXEN

Vorversuche ergaben, daß gelbe, methanolische Lösungen von $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cl}_2]$ bzw. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{NO}_2)_2]$ mit gasförmigem NO rasch unter Bildung blauvioletter Lösungen reagieren. Ein quantitativer Versuch an einer äthanolischen Lösung des Dichlorids zeigte, daß innerhalb von 40 Min. 1 Mol. NO/g-Atom Co unter Violettfärbung aufgenommen wird und erst nach 12 Stdn. ein zweites, schließlich nach 30 Stdn. ein drittes Mol. NO absorbiert wird, wobei jedoch das violette Primärprodukt unter Braunfärbung der Lösung oxydativ zersetzt wird.

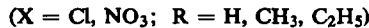
¹⁾ Über Teilergebnisse dieser Untersuchungen wurde schon kurz berichtet: R. NAST, *Angew. Chem.* **72**, 585 [1960].

²⁾ R. NAST und H. BIER, *Chem. Ber.* **92**, 1858 [1959].

³⁾ R. NAST, H. BIER und J. GREMM, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

Aus methanolischen Lösungen des Dichlorids und Dinitrats konnten nun nach Behandeln mit NO bei Raumtemperatur bis zur Violettffärbung und anschließendem weitgehenden Ersatz des Methanols durch Äthanol mit Petroläther dunkelblaue, kristalline Produkte gefällt werden, die analytisch als Nitrosyl-bis-[8-amino-chinolin]-kobalt-dichlorid bzw. -dinitrat identifiziert wurden.

Die Befunde früherer Untersuchungen³⁾ machen es wahrscheinlich, daß die Bildung dieser Komplexe gemäß



über solvatisierte, salzartige Zwischenprodukte erfolgt.

In wäßrigen Lösungen zeigen die blauen Nitrosyl-bis-[8-amino-chinolin]-kobalt-Komplexe sofort und ohne Verzögerung die molaren Leitfähigkeiten drei-ioniger Elektrolyte.

Die Koordinationszahl 5 im komplexen Kation konnte schließlich durch salzkryoskopische Messung des $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}](\text{NO}_3)_2$ im schmelzenden KNO_3/Eis -Eutektikum nachgewiesen werden. Diese ergab für das in diesem Lösungsmittel allein kryoskopisch wirksame Kation einwandfrei eine *monomere* Struktur.

Die kristallinen Komplexe $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}]\text{X}_2$ sind überraschend stabil und im Gegensatz zu ihren Ausgangsprodukten $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{X}_2]$ völlig luftbeständig. Von verdünnten Mineralsäuren werden sie quantitativ im Sinne der Gleichung



zersetzt, wobei jedoch das entbundene Gasgemisch überwiegend N_2 neben kleineren Mengen NO und N_2O enthält. Offenbar erfolgt bei dieser, auch gasanalytisch verwertbaren Reaktion eine teilweise Oxydation der organischen Komponente durch das NO .

Wäßrige Lösungen des $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}]\text{Cl}_2$ sind durch eine Reihe von Anionen (Br^- , J^- , CN^- , SCN^- , ClO_3^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ und $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$) in Form dunkel gefärbter Niederschläge fällbar. Die schwarze, mit Reinecke-Salz erhaltene Fällung wurde näher untersucht und analytisch als



identifiziert.

2. ZUR STRUKTUR DER NITROSYL-BIS-[8-AMINO-CHINOLIN]-KOBALT-KOMPLEXE

Magnetische Messungen ergaben für die beiden Verbindungen $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}]\text{Cl}_2$ und $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}](\text{NO}_3)_2$ im untersuchten Temperaturbereich (90–293°K) die Gültigkeit des Curie-Weißschen Gesetzes und einen Paramagnetismus von 3.45 bzw. 2.94 BM, entsprechend dem Vorliegen von *zwei* ungepaarten Elektronen. Die Messung des Reineckeats $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ führte mit einem Gesamtmoment von 5.85 BM⁴⁾ zum gleichen Ergebnis.

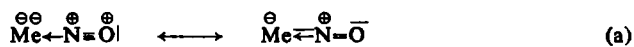
⁴⁾ Beteiligen sich am Gesamtmoment des Reineckeats das kationische Co mit einem Spinmoment von 2 ungepaarten Elektronen (2.83 BM) und das anionische Cr^{III} mit 3 ungepaarten Elektronen (3.87 BM) unabhängig voneinander, so errechnet sich dieses nach der Beziehung

$$\mu_{\text{gesamt}}^2 = \mu_{\text{Kation}}^2 + 2\mu_{\text{Anion}}^2$$

zu 6.16 BM, in befriedigender Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert.

Bekanntlich kann sich die NO-Molekel an der Metall—NO-Bindung mit drei, zwei oder einem Elektron beteiligen. Eine nähere Betrachtung zeigt, daß sich nun bei *jeder* der drei Möglichkeiten für das zentrale Kobaltatom Elektronenverteilungsschemata aufstellen lassen, die der magnetisch nachgewiesenen Existenz von zwei ungepaarten Elektronen in diesen Verbindungen gerecht werden. Somit lassen die magnetischen Befunde allein noch keine sicheren Rückschlüsse auf die Art der Metall—NO-Bindung zu.

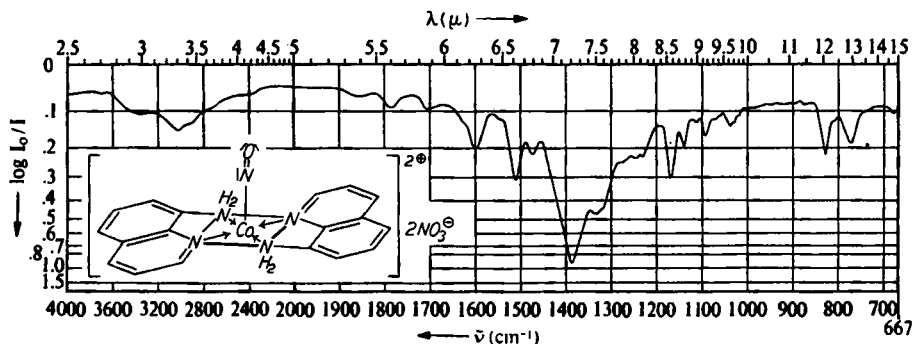
In den letzten Jahren konnte gezeigt werden, daß die Lage der ν_{NO} -Frequenz im IR-Spektrum stickoxydhaltiger Komplexe über die Art der Metall—NO-Bindung Aufschluß gibt, da hiervon der Bindungsgrad der N—O-Bindung abhängig ist. Die bisherigen experimentellen Befunde ergaben, daß das mit *drei* Elektronen gemäß



an das Metall fixierte NO je nach der formalen Ladung des Zentralatoms eine ν_{NO} -Frequenz im Bereich von 1950—1410/cm zeigt⁵⁻⁷⁾, während das entsprechend den mesomeren Grenzstrukturen



mit *einem* Elektron gebundene NO zwischen 1120 und 1070/cm absorbiert⁶⁾. Ein Vergleich des Spektrums von $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}](\text{NO}_3)_2$ (Abbild. 1) mit dem des früher vermessenen³⁾ $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{NO}_3)_2]$ zeigt beim Stickoxydkomplex nur *eine* zu-



Abbild. 1. IR-Spektrum von Nitrosyl-bis-[8-amino-chinolin]-kobalt-dinitrat, gepreßt in KBr

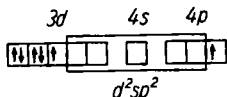
sätzliche Bande bei 1170/cm. Die gleiche Frequenz ist auch im Spektrum des $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}]\text{Cl}_2$ zu beobachten, wo sie sich in der Verstärkung einer schon im Ausgangsprodukt vorhandenen Bande äußert. Die Lage der ν_{NO} -Frequenz zeigt nun eindeutig, daß in beiden stickoxydhaltigen Komplexen das NO als Acidoligand NO^\ominus gemäß (b) koordinativ gebunden ist und somit dem zentralen Kobaltatom die Oxydationszahl +3 zukommt. Hierdurch erklärt sich zwanglos die Stabilität und Luftbeständigkeit dieser Verbindungen.

5) W. HIEBER und A. JAHN, Z. Naturforsch. 13b, 195 [1958].

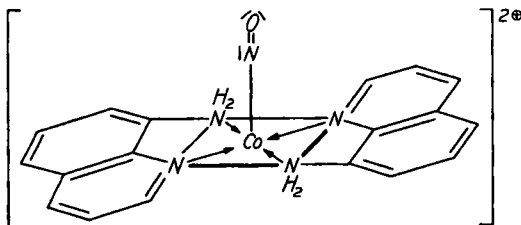
6) J. LEWIS, R. J. IRWING und G. WILKINSON, J. inorg. nucl. Chem. 7, 32 [1958].

7) A. JAHN, Z. anorg. allg. Chem. 301, 301 [1959].

Bezüglich der noch ungeklärten Struktur des komplexen Kations ergeben sich die schon früher diskutierten Möglichkeiten²⁾. Bei einer Elektronenverteilung



für das zentrale $\text{Co}^{3\oplus}$ wäre eine tetragonal-pyramidale d^2sp^2 -Hybridisierung und eine *trans*-Struktur nach folgender Formel denkbar:



Ein Vergleich der magnetischen und IR-spektroskopischen Befunde am Nitrosyl-kobalt-bis-acetylacetonat²⁾ einerseits und den Nitrosyl-bis-[8-amino-chinolin]-kobalt-(III)-Komplexen andererseits zeigt, daß die Art der Kobalt-NO-Bindung und damit die Oxydationszahl des Zentralatoms von der Natur der Chelatliganden abhängig ist. In den hier erstmals beschriebenen Kobalt(III)-Komplexen der Koordinationszahl 5 liegen zwei ungepaarte Elektronen vor, während fast alle *sechsfach* koordinierten Kobalt(III)-Verbindungen *spingepaarte* diamagnetische Komplexe sind⁸⁾.

Für die Förderung dieser Arbeit sind wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sowie der BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Nitrosyl-bis-[8-amino-chinolin]-kobalt-dichlorid: 100 ccm einer bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre bereiteten gesättigten methanolischen Lösung von *Bis-[8-amino-chinolin]-kobalt-dichlorid*³⁾ werden unter Luftausschluß in einem Frittengefäß etwa 30 Min. lang mit gasförmigem, NO_2 -freiem *NO* durchspült. Hierbei färbt sich die zunächst gelbe Lösung intensiv rotviolett. Man dampft nun i. Vak. bei etwa 30° auf ein Drittel des Volumens ein, versetzt mit dem gleichen Volumen 96-proz. Äthanol und drückt die konzentrierte Lösung unter Stickstoffatmosphäre durch eine Fritte in 750 ccm Petroläther (Sdp. 40°). Der ausgefallene, tiefblaue Niederschlag wird unter Stickstoff abgesaugt und 2–3 Stdn. an der Ölpumpe trockengesaugt. Ausb. 70–80% d. Th.

Die tiefblaue, feinkristalline Substanz ist in trockenem Zustand völlig luftbeständig und zersetzt sich erst oberhalb von 200° , ohne zu schmelzen. In Wasser und Methanol ist sie mit rotvioletter, in Äthanol mit blauer Farbe leicht löslich. Sie ist unlöslich in Äther und Petroläther.

$[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}]\text{Cl}_2$ (448.6) Ber. Co 13.15 Cl 15.81 NO 6.70 Gef. Co 13.3 Cl 15.6 NO 6.7

⁸⁾ Nur $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$ zeigt den für freie $\text{Co}^{3\oplus}$ -Ionen charakteristischen Paramagnetismus von 4 ungepaarten Elektronen: W. KLEMM, *Angew. Chem.* **66**, 468 [1954]; R. HOPPE, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **75**, 569 [1956].

Nitrosyl-bis-[8-amino-chinolin]-kobalt-dinitrat: Im Stickstoffgegenstrom werden etwa 2 g von festem *Bis-[8-amino-chinolin]-kobalt(II)-nitrat*³⁾ mit etwa 120 ccm Methanol versetzt, worin sich etwa die Hälfte der Substanz löst. Diese Suspension wird so lange mit NO durchspült, bis die Lösung intensiv violett, der feste Anteil rotbraun bis violett gefärbt ist. Nach Verdrängen des NO durch N₂ und Erwärmen auf 50° wird in ein zweites Frittengefäß abfiltriert und die violette Lösung bei 40–45° unter NO-Atmosphäre so lange eingeeengt, bis die Fällung des Komplexes beginnt. Nach Spülen mit Stickstoff wird mit dem gleichen Volumen Äthanol versetzt und diese Lösung in die mindestens 5fache Menge Petroläther gedrückt. Dabei fällt der stickoxydhaltige Komplex als fast schwarzer Niederschlag aus, wobei die darüberstehende Lösung fast farblos sein soll. Nach 2stdg. Stehenlassen wird unter Stickstoff über eine Fritte abfiltriert und die Fällung 2–3 Stdn. an der Ölpumpe getrocknet. Ausb. 75 bis 80% d. Th. Der schwarzblaue, luftbeständige kristalline Komplex gleicht in allen Eigenschaften dem Dichlorid.

[Co(C₉H₈N₂)₂NO](NO₃)₂ (501.9) Ber. C 43.20 H 3.22 Co 11.77 NO₃ 24.78
Gef. C 43.75 H 4.10 Co 11.6 NO₃ 24.6

Nitrosyl-bis-[8-amino-chinolin]-kobalt-bis-[tetrakisrhodanodiamminchromat(III)]: Eine bei Raumtemperatur gesättigte wäßrige Lösung von 0.2 g [Co(C₉H₈N₂)₂NO]Cl₂ wird tropfenweise mit einer Lösung von 0.4 g NH₄[Cr(NCS)₄(NH₃)₂]·H₂O in 10–15 ccm Wasser versetzt. Die dunkelblaue, fast schwarze Fällung wird unter Stickstoff abgesaugt, dreimal mit je 5 ccm Wasser gewaschen und an der Ölpumpe 5–6 Stdn. getrocknet. Ausb. ca. 60% d. Th. Die dunkelblaue, fast schwarze Substanz ist luftbeständig und in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich.

[Co(C₉H₈N₂)₂NO][Cr(NCS)₄(NH₃)₂]·H₂O (1053.5) Ber. Co 5.59 Cr 9.65 N 22.72
Gef. Co 5.5 Cr 9.7 N 21.83

Analyse: Zur Bestimmung von Kobalt bzw. Chrom wurden die Komplexe mit konz. H₂SO₄ + H₂O₂ abgeraucht und in der gebildeten Lösung Kobalt komplexometrisch gegen Murexid titriert. Chrom wurde von Kobalt nach der Nitritmethode getrennt und als Cr₂O₃ bestimmt. Die Bestimmung von NO[⊖] erfolgte gravimetrisch mit Nitron, die Chlorbestimmung durch potentiometrische Titration mit 0.1 n AgNO₃. C, H und N wurden durch Mikroelementaranalyse ermittelt. Für die gasanalytische Bestimmung von NO wurde die Substanz mit siedender verd. Schwefelsäure (2:1) in luftfreier CO₂-Atmosphäre nach Gl. (2) zersetzt und das mit CO₂ übertriebene Gasmisch in bekannter Weise auf NO, N₂O und N₂ analysiert.

Die Bestimmung des Kationengewichts von [Co(C₉H₈N₂)₂NO](NO₃)₂ wurde in einer eutektischen Schmelze von Kaliumnitrat/Eis nach K. F. JAHR und Mitarbb.⁹⁾ unter Verwendung von 25 ccm Wasser und 5 g KNO₃ durchgeführt. Der Komplex ist in der gesättigten KNO₃-Lösung mit brauner Farbe nur mäßig löslich, wobei nur die komplexen Kationen kryoskopisch wirksam sind. In Tab. 1 sind die bei den verwendeten Konzentrationen *c* (in g-Atomen Kobalt pro 1000 g Lösungsmittel) gemessenen Gefrierpunktsdepressionen Δ*t* sowie die sich aus der Beziehung $K/n = \Delta t/c$ ergebenden Quotienten *K/n* (*K* = molare Depression; *n* = Zahl der Co-Atome im Kation) aufgeführt¹⁰⁾.

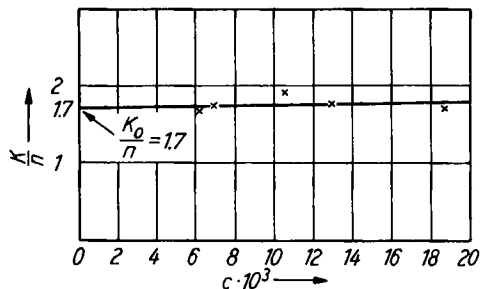
Tab. 1

<i>c</i> · 10 ³	6.12	6.9	10.5	12.9	18.7
Δ <i>t</i> · 10 ²	1.1	1.2	2.0	2.3	3.2
<i>K/n</i>	1.680	1.735	1.905	1.760	1.710

⁹⁾ K. F. JAHR, A. BRECHLIN, M. BLANKE und R. KUBENS, Z. anorg. allg. Chem. 270, 240 [1952].

¹⁰⁾ R. NAST und W. PFAB, Z. Naturforsch. 12b, 122 [1957].

Durch Extrapolation der K/n -Werte (Abbild. 2) auf unendliche Verdünnung ($c = 0$) ergibt sich $K_0/n = 1.70$. Unter Verwendung des Literaturwertes für $K_0 = 1.68^9,^{11)}$ erhält man für die Zahl der Kobaltatome im-komplexen Kation den Wert $n = 1.68/1.70 = 0.98 \sim 1$.



Abbild. 2. Extrapolation der K/n -Werte auf unendliche Verdünnung

Leitfähigkeitsmessungen in wäßrigen Lösungen wurden mit dem Leitfähigkeitsmesser Typ LBR der „Wissenschaftlich-technischen Werkstätte Weilheim“ bei den Verdünnungen 1000 und 2000 durchgeführt. Für die molaren Leitfähigkeiten ergab sich:

$$[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}]\text{Cl}_2: \lambda_{1000} = 222.3; \lambda_{2000} = 231.8 \Omega^{-1}\text{cm}^2$$

$$[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}](\text{NO}_3)_2: \lambda_{1000} = 225.1; \lambda_{2000} = 240.0 \Omega^{-1}\text{cm}^2$$

Die *IR-Spektren* der Komplexe wurden als KBr-Preßlinge (Einwaage 3–4 mg) mit einem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 21, im NaCl-Bereich aufgenommen.

Die *magnetischen Messungen* wurden an den frisch dargestellten, analysenreinen Substanzen i. Hochvak. nach der Zylindermethode durchgeführt. Die Grammsuszeptibilitäten wurden bei drei verschiedenen Temperaturen unter Variierung der Feldstärken von 2280–5300 Gauß gemessen. Sie erwiesen sich als unabhängig von der Feldstärke (Tab. 2).

Tab. 2. Magnetische Messungen

		$[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}]\text{Cl}_2$	$[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}](\text{NO}_3)_2$	$[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\chi_g \cdot 10^6$	293°K	10.9	7.5	13.0
	195°K	15.6	11.2	19.7
	90°K	33.3	21.0	37.5
Diamagnet. Korr.		$-125 \cdot 10^{-6}$	$-83 \cdot 10^{-6}$	$-388 \cdot 10^{-6}$
Θ		-10	-27.5	-17.5
$\mu_{\text{eff.}} (\text{BM})$		3.45 3.45 3.45	2.86 3.00 2.98	5.82 5.89 5.85

¹¹⁾ G. JANDER und D. ERTEL, J. inorg. nucl. Chem. 3, 149 [1956].