

Hans Siebert und Helga Feuerhake

μ -Hydroxo-bis(pentamminkobalt(III))-Komplexe

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 13. März 1969)

Darstellung, Eigenschaften, chemisches Verhalten und Spektren von 7 Salzen mit dem Kation $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{OH}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ werden beschrieben.

μ -Hydroxo-bis(pentamminchrom(III))-Komplexe **1** („Rhodochromkomplexe“)



wurden schon vor über 80 Jahren von *Jørgensen*¹⁾ beschrieben und seitdem noch mehrfach untersucht²⁻⁵⁾. Dagegen sind die analogen Kobalt(III)-Verbindungen **2** bisher nicht bekannt. Dies erscheint insofern bemerkenswert, als Mehrkernkomplexe des Kobalts(III), die außer OH noch weitere Brückenliganden wie OH, NO₂, NH₂ und CH₃CO₂ enthalten, in großer Zahl hergestellt wurden.

Die von uns jetzt dargestellten μ -Hydroxo-bis(pentamminkobalt(III))-Komplexe **2** unterscheiden sich von den entsprechenden Chromkomplexen **1** insbesondere durch ihre größere Zersetzlichkeit, worauf es beruhen mag, daß sie bisher der Isolierung entgingen.

Darstellung und Eigenschaften der Salze

μ -Hydroxo-bis(pentamminkobalt(III))-Komplexe **2** sind aus dem μ -Nitro- μ -hydroxo-bis(chlorotriamminkobalt(III))-chlorid (**5**) durch Umsetzung mit flüssigem Ammoniak erhältlich.

Der Komplex **5** ist schon von *Werner* et al.⁶⁾ beschrieben worden. Seine Darstellung läßt sich in folgender Weise verbessern: Tri- μ -hydroxo-bis(triamminkobalt(III))-Salze tauschen bei Umsetzung mit Natriumnitrit und verd. Säuren leicht eine μ -Hydroxo- gegen eine μ -Nitrogruppe aus⁷⁾. Wir erhielten aus dem leicht zugänglichen Tri- μ -hydroxo-perchlorat **3**⁸⁾ das bisher nicht beschriebene μ -Nitro-di- μ -hydroxo-perchlorat **4** in 95proz. Ausbeute:

1) S. M. Jørgensen, J. prakt. Chem. [2] **25**, 321 (1882).

2) W. K. Wilmarth, H. Graff und S. T. Gustin, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2683 (1956).

3) M. Linhard und M. Weigel, Z. anorg. allg. Chem. **299**, 15 (1959).

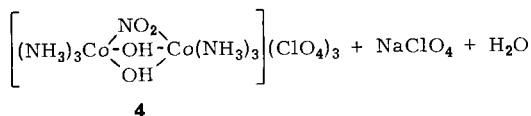
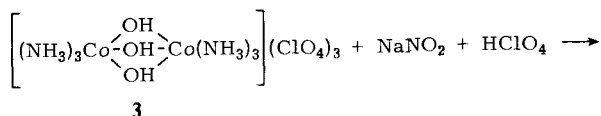
4) T. B. Joyner und W. K. Wilmarth, J. Amer. chem. Soc. **83**, 516 (1961).

5) G. Schwarzenbach und B. Magyar, Helv. chim. Acta **45**, 1425 (1962).

6) A. Werner, E. Bindschedler und E. Welti, Liebigs Ann. Chem. **375**, 124 (1910).

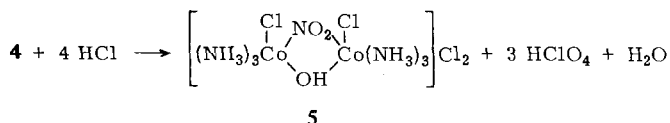
7) A. Werner, A. Grün und E. Bindschedler, Liebigs Ann. Chem. **375**, 121 (1910).

8) M. Linhard und H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. **364**, 24 (1969).



Die Konstitution dieses Komplexes ergibt sich aus seinem IR-Spektrum: Frequenzen bei 1178 und 1509/cm beweisen die μ -Nitrogruppe^{9,10}.

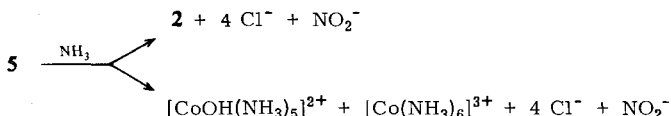
Das Salz **4** löst sich verhältnismäßig leicht in konz. Salpetersäure. Beim Erwärmen der Lösung mit konz. Salzsäure erhält man in 85proz. Ausbeute den Komplex **5**:



Dieses Salz wurde von *Werner* et al.⁶⁾ durch Erhitzen von μ -Nitro-di- μ -hydroxo-bis(triammincobalt(III))-chlorid mit halbkonz. Salzsäure erhalten. Die hier gegebene Vorschrift liefert ein reineres Produkt und bessere Ausbeuten, da die Umsetzung bei niedrigerer Temperatur und in Lösung verläuft.

Im IR-Spektrum von **5** treten ebenfalls die Frequenzen des μ -Nitroliganden bei 1185 und 1485/cm auf, ferner eine Deformationsschwingung der Hydroxobrücke bei 1134/cm, so daß die Konstitution gesichert ist.

Beim Eintragen des schwarzvioletten Salzes **5** in flüssiges Ammoniak tritt sofort Reaktion ein unter Verfärbung nach Rot. Nach Abdampfen des Ammoniaks bleibt ein violetter Rückstand, der kein komplex gebundenes Nitrit mehr enthält, sondern Nitrit-Ionen, wie das IR-Spektrum ausweist (Bande bei 1273/cm). Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes zeigt, daß etwa zur Hälfte der μ -Hydroxo-bis(pentammincobalt(III))-Komplex **2** gebildet worden ist. Daneben ist Aufspaltung in Einkernkomplexe eingetreten; nachgewiesen wurden Hydroxopentammincobalt(III) und Hexammincobalt(III).

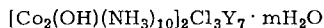
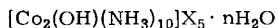


Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich der Zweikernkomplex **2** wegen der Schwerlöslichkeit seiner Salze leicht isolieren. Man löst in kalter, sehr verd. Essigsäure und fällt z. B. mit Ammoniumchloridlösung das Chlorid **6** mit einer Ausbeute von 44%.

⁹⁾ K. Nakamoto, J. Fujita und H. Murata, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4817 (1958).

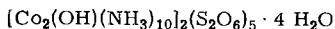
¹⁰⁾ J. Chatt, L. A. Duncanson, B. M. Gatehouse, J. Lewis, R. S. Nyholm, M. L. Tobe, P. F. Todd und L. M. Venanzi, J. chem. Soc. [London] **1959**, 4073.

Die Konstitution von **6** folgt neben der Analyse aus der Tatsache, daß es in wäßriger Lösung neutral reagiert. Ferner weisen IR- und UV-Spektren auf brückengebundenes OH hin (s. w. u.). Schließlich geht der Komplex beim Erwärmen mit verd. Salzsäure fast quantitativ in Chloropentamminkobalt(III)-chlorid $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ über.



	X	n
6	Cl	1
7	Br	1
8	NO ₃	0

	Y	m
9	ClO ₄	1
10	J	0
11	NO ₃	3



12

Aus dem Chlorid **6** lassen sich durch Umsetzung mit entsprechenden Alkalisalzen in schwach saurer Lösung Komplexe mit anderen Anionen gewinnen (**7–12**). Diese zeigen in Zusammensetzung und Kristallform große Ähnlichkeit mit den analogen Chromkomplexen **1**. Besonders auffällig ist die Bildung chloridhaltiger Doppelsalze **9–11**. Das Chloridperchlorat **9** ändert seine Zusammensetzung beim Umfällen mit Natriumperchloratlösung nicht. Eine ganz analoge Zusammensetzung hat der entsprechende Chromkomplex³⁾. Chloridfreies 2-Perchlorat und -Jodid sind aus dem Nitrat **8** zugänglich, lassen sich jedoch wegen ihrer großen Zersetzlichkeit nicht rein gewinnen.

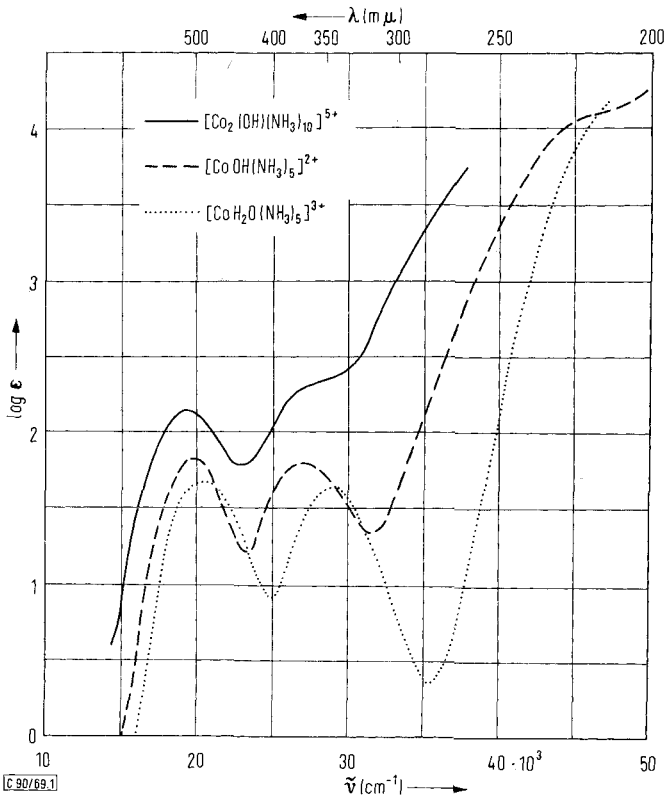
Die Farbe der festen Salze variiert je nach Form und Größe der Kristalle zwischen blaßviolett und intensiv rotviolett. Das Chloridjodid **10** ist dagegen braun; in der Durchsicht unter dem Mikroskop erscheint es aber auch rotviolett. Alle Salze lösen sich mit leuchtend rotvioletter Farbe in Wasser. Die Mehrzahl der festen Salze – ausgenommen **9** und **10** – sind unbegrenzt haltbar.

Spektren

Die IR-Spektren der von **2** abgeleiteten Salze weisen neben den bekannten Banden aller Kobalt(III)-ammine [etwa bei 320 (m), 470 (w, mehrfach), 830 (ms), 1320 (s), 1610 (ms, b), 3150 (vs, Sch) + 3250/cm (vs)] Banden bei etwa 530 (m), 1190 (w) und 3450/cm (s) auf. Letztere ist unzweifelhaft die OH-Valenzschwingung der brückengebundenen Hydroxogruppe, da sie schmaler ist als die bekannte Kristallwasserbande im gleichen Spektralbereich. Die Bande um 1190/cm ist einer Deformationschwingung der Hydroxogruppe, die bei 530/cm einer CoO-Valenzschwingung zuzuordnen. Entsprechende Frequenzen wurden in den IR-Spektren anderer μ -Hydroxokomplexe gefunden^{8,11)}.

¹¹⁾ H. Siebert und R. Schiedermaier, Z. anorg. allg. Chem. **361**, 169 (1968).

Das Lichtabsorptionsspektrum des Komplexes **2** im Sichtbaren und Ultraviolett konnte wegen der Zersetzlichkeit der Substanzen nicht an der wäßrigen Lösung gemessen werden. Die Lösung des Chloridperchlorates **9** in Dimethylsulfoxid ist haltbarer; wegen der Eigenabsorption des Lösungsmittels konnte aber das Spektrum nur im Bereich 11 500 bis 38 000/cm registriert werden. In der Abbild. ist das gemessene Spektrum zusammen mit denen der vergleichbaren Substanzen $[\text{CoH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_3$ und $[\text{CoOH}(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_2$ dargestellt; Zahlenwerte der Absorptionsmaxima finden sich in Tab. 1. Die beiden beobachteten Maxima sind den Zentralionenbanden I und II zuzuordnen. Der Anstieg der Absorption von etwa 29 000/cm an rührt offenbar von einer Ligandenbande des brückengebundenen OH her, deren Maximum nicht mehr erfaßt werden konnte. Diese Ligandenbande wurde in den Spektren anderer μ -Hydroxokomplexe im Bereich 32 000 bis 40 000/cm beobachtet^{12,13,11,8}.



Lichtabsorption im Sichtbaren und Ultraviolett.

— $[\text{Co}_2(\text{OH})(\text{NH}_3)_{10}]\text{Cl}_3(\text{ClO}_4)_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**9**) in Dimethylsulfoxid;
 - - - $[\text{CoOH}(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_2$ in Wasser; ····· $[\text{CoH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_3$ in Wasser

¹²⁾ Y. Inamura und Y. Kondo, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi] **74**, 627 (1953), C. 1950/54, 2973.

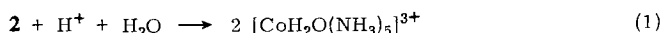
¹³⁾ S. F. Mason und J. W. Wood, Chem. Commun. **1967**, 209.

Tab. 1. Absorptionsmaxima im Sichtbaren und Ultraviolett

Komplex	Bande I		Bande II	
	$\tilde{\nu}_{\max}$ (cm^{-1})	$\log \epsilon_{\max}$	$\tilde{\nu}_{\max}$ (cm^{-1})	$\log \epsilon_{\max}$
$[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{OH})\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$	18 900	2.24	$\approx 27\ 000$	2.45
$[\text{CoH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$	20 400	1.67	29 000	1.65
$[\text{CoOH}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	19 800	1.83	26 900	1.80

Hydrolyse

Die auffälligste Reaktion der neuen Komplexe **2** in wäßriger Lösung ist ihre leichte Spaltung in einkernige Kobalt(III)-pentammine. In saurer Lösung erfolgt Übergang in den Aquopentamminkobalt(III)-Komplex:



da aus gealterten sauren Lösungen mittels konz. Perchlorsäure Aquopentamminkobalt(III)-perchlorat $[\text{CoH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_3$ fällt. Neutrale und alkalische Lösungen von **2** verfärben sich schnell nach Braun. Nach kurzer Zeit läßt sich aus solchen Lösungen mit Natriumperchlorat und Äthanol Hydroxopentamminkobalt(III)-perchlorat $[\text{CoOH}(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_2$ fällen. Nach längerem Stehenlassen der Reaktionslösung scheidet sich braunes Kobalt(III)-hydroxid ab. Anhaltspunkte für eine Deprotonierungsreaktion, wie sie bei den analogen Chromkomplexen bekannt ist (Bildung von $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ 1-5) fanden sich nicht.

Die *Kinetik* der Hydrolyse in saurem Medium wurde an Hand der zeitlichen Änderung der Lichtabsorption im UV-Bereich verfolgt, wo große Extinktionsunterschiede zwischen Ausgangs- und Endprodukt bestehen (vgl. Abbild.).

Gemessen wurde an Lösungen des Chloridperchlorates **9**, die $5 \cdot 10^{-4}$ molar an dem komplexen Kation **2** waren, in 1 cm Schichtdicke bei 15.0° . Als Lösungsmittel diente Perchlorsäure verschiedener Konzentration. Durch Zusatz von Natriumperchlorat wurden die Lösungen auf die Ionenstärke 0.2 gebracht.

Trägt man $\log[(E_0 - E_\infty)/(E_t - E_\infty)]$ gegen t auf, so liegen die Meßpunkte mit befriedigender Genauigkeit auf Geraden. Dies bedeutet, daß die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion von 1. Ordnung ist. Insbesondere ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der H^+ -Ionenkonzentration, sie gehorcht also der Gleichung

$$-\frac{dc_K}{dt} = k c_K,$$

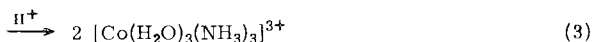
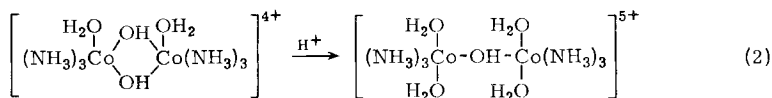
wobei c_K die Konzentration des komplexen Kations **2** ist. Die berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k = \frac{1}{t} \ln \frac{(E_0 - E_\infty)}{(E_t - E_\infty)}$ für 15.0°

Versuch	$[\text{HClO}_4]$	$[\text{NaClO}_4]$	Meßwellenzahl (cm^{-1})	k (min^{-1})
1	$5 \cdot 10^{-2}$	$3.75 \cdot 10^{-2}$	37 500	0.044
2	$5 \cdot 10^{-3}$	$8.75 \cdot 10^{-2}$	37 500	0.036
3	$5 \cdot 10^{-4}$	$9.20 \cdot 10^{-2}$	37 500	0.037
4	$5 \cdot 10^{-4}$	$9.20 \cdot 10^{-2}$	40 000	0.039

Über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion läßt sich nur soviel aussagen, daß er wegen der Unabhängigkeit von der H^+ -Konzentration nicht in der Anlagerung eines Protons an die Brücken-hydroxogruppe besteht. Der vorliegende Kobaltkomplex **2** verhält sich also völlig analog dem entsprechenden Chromkomplex **1**¹⁴⁾. Die Hydrolyse des Kobaltkomplexes erfolgt dagegen unter gleichen Bedingungen etwa 300mal schneller als die des Chromkomplexes ($k = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ bei 16° ¹⁴⁾). Dies ist insofern bemerkenswert, als erfahrungsgemäß im allgemeinen Chromkomplexe schneller reagieren als die entsprechenden Kobaltkomplexe.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen einen Schluß auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktionsfolge (2) und (3) zu, welcher aus den kinetischen Daten

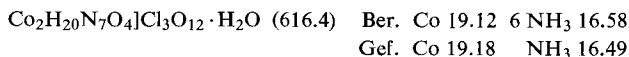


nicht ersichtlich war⁸⁾. Diese Reaktionsfolge ist abhängig von der H^+ -Konzentration und verläuft größenordnungsmäßig langsamer als die Reaktion (1). Beide Tatsachen deuten darauf hin, daß (2) geschwindigkeitsbestimmend (langsam) ist, während (3) schnell erfolgt, wie es seinerzeit auch vermutet wurde⁸⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

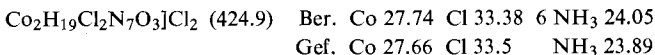
μ -Nitro-di- μ -hydroxo-bis(triamminkobalt(III))-perchlorat-monohydrat, $[\text{Co}_2\{\text{NO}_2(\text{OH})_2\}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4** · H_2O): 100.0 g (0.165 Mol) $[\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3** · $2\text{H}_2\text{O}$)⁸⁾ werden in 1 l Wasser aufgeschlämmt, 13.5 g Natriumnitrit zugegeben und unter Eiskühlung mit 250 ccm *n*-HClO₄ angesäuert. Anschließend wird 1/2 Stde. auf 40° erwärmt, worauf sich alles mit orangeroter Farbe löst. Die noch warme Lösung wird mit 300 ccm gesätt. Natriumperchlorat-Lösung versetzt und 2 Stdn. in Eis gekühlt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit Äthanol und Äther gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Ausb. 96.7 g (95 %). Umfällen aus 1300 ccm 1proz. Essigsäure mit 250 ccm gesätt. Natriumperchlorat-Lösung. Orangefarbene, glänzende Blättchen.



μ -Nitro- μ -hydroxo-bis(chlorotriamminkobalt(III))-chlorid, $[\text{Co}_2(\text{NO}_2, \text{OH})\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (**5**): 50.0 g (81.1 mMol) **4** werden mit 500 ccm konz. Salpetersäure und 750 ccm konz. Salzsäure übergossen und das Gemisch auf dem Dampfbad unter gelegentlichem Umschwenken erwärmt, wobei die Temperatur sich etwa auf 40° hält. Nach wenigen Min. geht alles in

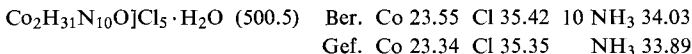
¹⁴⁾ L. Mähler, Dissertat., Bergakademie Clausthal 1962.

Lösung; bald darauf beginnt die Ausscheidung von **5**. Nach 20 Min. wird abgekühlt, der Niederschlag abgesaugt, mit Äthanol und Äther gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Ausb. 29.5 g (85%) schwarzviolette Quader mit abgeschrägten Ecken.



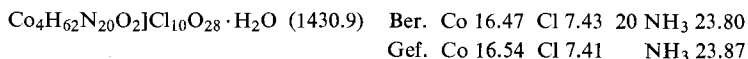
μ -Hydroxo-bis(pentamminkobalt(III))-chlorid-monohydrat, $[\text{Co}_2(\text{OH})(\text{NH}_3)_{10}]_2\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**6**): 15.0 g (35.3 mMol) **5** werden unter Ausschluß von feuchter Luft in 40 ccm trockenes flüssiges Ammoniak eingetragen. Es erfolgt sofort Ausscheidung eines violettrotten Niederschlages. Die Mischung wird über Nacht im Glasautoklaven bei Raumtemp. stehengelassen. Nach erneuter Abkühlung auf etwa -40° wird das Ammoniak i. Vak. abgedampft, der Rückstand dann zerkleinert und das noch anhaftende Ammoniak i. Vak. sorgfältig entfernt. Das Reaktionsprodukt darf bei der weiteren Aufarbeitung nicht mehr nach Ammoniak riechen, da sonst die Ausb. erheblich vermindert wird.

Der Rückstand wird in 2000 ccm 1proz. Essigsäure von 0° gelöst, schnell filtriert und das Filtrat mit 250 ccm gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung in Anteilen versetzt. Nach $1/2$ stdg. Stehenlassen in Eis werden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Äthanol und Äther gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Ausb. 7.8 g (44%). Nach Umfällen aus 1200 ccm 1proz. Essigsäure von 0° mit 120 ccm gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung blaßviolette, sehr kleine, nadelförmige Prismen, meist verwachsen.



Reaktionen: Beim Erhitzen von **6** mit verd. Salzsäure bilden sich langsam die charakteristischen rotvioletten Oktaeder von Chloropentamminkobalt(III)-chlorid, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$. Die Mutterlauge entfärbt sich fast vollständig, was darauf hinweist, daß die Reaktion annähernd quantitativ verläuft. Die Lösung von **6** in sehr verd. Perchlorsäure liefert nach mehrstdg. Stehenlassen bei Raumtemp. mit konz. Perchlorsäure einen Niederschlag, dessen Farbe und Kristallform (orangefarbene Oktaeder) charakteristisch für Aquopentamminkobalt(III)-perchlorat, $[\text{CoH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_3$ sind. Die Lösung von **6** in sehr verd. Ammoniak-Lösung verfärbt sich bei Raumtemp. innerhalb 1 Min. nach Braun. Nach 10 min. Stehenlassen fallen aus dieser Lösung beim Versetzen mit gesätt. Natriumperchlorat-Lösung und Äthanol rote Kristalle, die als Hydroxopentamminkobalt(III)-perchlorat, $[\text{CoOH}(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_2$, identifiziert wurden (alkalische Reaktion in wäbr. Lösung, IR-Spektrum).

Bis[μ -hydroxo-bis(pentamminkobalt(III))]-trichlorid-heptaperchlorat-monohydrat, $[\text{Co}_2(\text{OH})(\text{NH}_3)_{10}]_2\text{Cl}_3(\text{ClO}_4)_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**9**): 4.0 g (8.0 mMol) **6** werden in 650 ccm 1proz. Essigsäure von 0° gelöst, filtriert und das Filtrat mit 80 ccm gesätt. Natriumperchlorat-Lösung versetzt. Nach 5 Min. Stehenlassen in Eis werden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Äthanol und Äther gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Das Rohprodukt (4.9 g) wird aus 700 ccm 1proz. Essigsäure mit 150 ccm gesätt. NaClO_4 -Lösung umgefällt und nach $1/2$ stdg. Stehenlassen in Eis wie oben isoliert. Ausb. 4.75 g (83%) mattes, hell rotviolettes Kristallpulver aus kleinen, flachen Prismen.



Bis[μ -hydroxo-bis(pentamminkobalt(III))]-trichlorid-heptajodid, $[\text{Co}_2(\text{OH})(\text{NH}_3)_{10}]_2\text{Cl}_3\text{J}_7$ (**10**): 2.0 g (4.0 mMol) **6** in 300 ccm 1proz. Essigsäure werden anteilweise mit einer Lösung von 4.0 g Natriumjodid in 100 ccm Wasser versetzt. Nach $1/2$ stdg. Stehenlassen werden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und im

Luftstrom getrocknet. Ausb. 2.7 g (84%) goldbraune, glänzende Blättchen, in der Durchsicht rotviolett. Sehr schwer löslich in Wasser.

$\text{Co}_4\text{H}_{62}\text{N}_{20}\text{O}_2\text{Cl}_3\text{J}_7$ (1605.1) Ber. Co 14.69 Cl 6.63 J 55.35 20 NH_3 21.22
Gef. Co 14.56 Cl 6.92 J 51.9 NH_3 21.22

Bis[μ -hydroxo-bis(pentamminkobalt(III))-trichlorid-heptanitrat-trihydrat, [$\text{Co}_2(\text{OH})(\text{NH}_3)_{10}\text{J}_2\text{Cl}_3(\text{NO}_3)_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (11): 5.0 g (10.0 mMol) **6** werden in 1500 ccm 1 proz. Essigsäure von 0° gelöst. Das Filtrat wird mit 60 ccm halbkonz. Natriumnitrat-Lösung in kleinen Anteilen versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Stehenlassen bei 0° werden die Kristalle abgesaugt, mit Äthanol und Äther gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Ausb. 5.5 g (91%) kleine, flache, schief abgeschnittene rotviolette Prismen.

$\text{Co}_4\text{H}_{62}\text{N}_{20}\text{O}_2\text{Cl}_3\text{N}_7\text{O}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1204.8) Ber. Co 19.57 Cl 8.83 20 NH_3 28.27
Gef. Co 20.15 Cl 8.83 NH_3 28.34

μ -Hydroxo-bis(pentamminkobalt(III))-nitrat, [$\text{Co}_2(\text{OH})(\text{NH}_3)_{10}(\text{NO}_3)_5$ (8): 2.0 g (1.7 mMol) **11** werden zweimal aus je 1000 ccm 1 proz. Essigsäure mit 100 ccm halbkonz. Natriumnitrat-Lösung umgefällt und, wie bei **11** angegeben, isoliert. Ausb. 1.5 g (75%) intensiv rotviolette Oktaeder.

$\text{Co}_2\text{H}_{31}\text{N}_{10}\text{O}]\text{N}_5\text{O}_{15}$ (615.2) Ber. Co 19.16 10 NH_3 27.68
Gef. Co 19.12 NH_3 27.71

μ -Hydroxo-bis(pentamminkobalt(III))-bromid-monohydrat, [$\text{Co}_2(\text{OH})(\text{NH}_3)_{10}\text{Br}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7): 2.0 g (3.3 mMol) **8** werden in 1300 ccm 1 proz. Essigsäure von 0° gelöst und 30 ccm gesätt. Natriumbromid-Lösung anteilmäßig zugegeben. Der sofort ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit Äthanol und Äther gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Ausb. 2.1 g (89%). Nach Umfällen aus 1400 ccm 1 proz. Essigsäure von 0° durch Eintropfen von 100 ccm gesätt. Natriumbromid-Lösung violette, flache Prismen.

$\text{Co}_2\text{H}_{31}\text{N}_{10}\text{O}]\text{Br}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (722.7) Ber. Co 16.31 Br 55.28 10 NH_3 23.56
Gef. Co 16.45 Br 55.5 NH_3 23.58

Bis[μ -hydroxo-bis(pentamminkobalt(III))-pentakis(dithionat)-tetrahydrat, [$\text{Co}_2(\text{OH})(\text{NH}_3)_{10}\text{J}_2(\text{S}_2\text{O}_6)_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (12): 2.0 g (4.0 mMol) **6** werden in 600 ccm 1 proz. Essigsäure von 0° gelöst und eine Lösung von 5.0 g Natriumdithionat-dihydrat in 100 ccm Wasser anteilmäßig zugegeben. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Stehenlassen bei 0° werden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Ausb. 2.7 g (91%) rotviolette, kleine kurze Prismen; fast unlöslich in Wasser.

$\text{Co}_4\text{H}_{62}\text{N}_{20}\text{O}_2\text{S}_{10}\text{O}_{30} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1483.0) Ber. Co 15.90 S 21.62 20 NH_3 22.97
Gef. Co 16.09 S 20.88 NH_3 22.99

Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer 621 im Bereich 250 bis 4000/cm vermessen. Die Substanzen wurden in Kaliumbromid oder Kaliumjodid gepreßt oder in Paraffinöl suspendiert.

Die Messungen der Lichtabsorption wurden mit einem Leitz-Unicam-Spektralphotometer SP 800 durchgeführt. Zur Konstanthaltung der Temperatur bei der kinetischen Untersuchung diente ein Ultrathermostat nach Höppler.