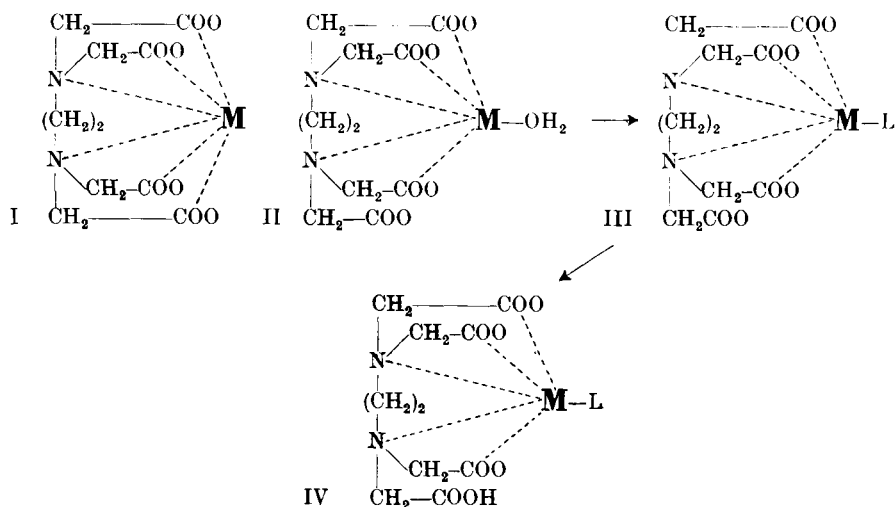


### 108. Komplexe XIII. Chelatkomplexe des Kobalts mit und ohne Fremdliganden

von G. Schwarzenbach.

(29. XII. 48.)

Das Anion der Äthylendiamin-tetraessigsäure ( $H_4Y$ ) bildet mit fast sämtlichen Metallen stabile Komplexe, welche die einfache Zusammensetzung  $[MY]^{z-4}$  haben, wenn wir vom Wassergehalt absehen<sup>1)</sup>. Da dieses Anion zwei basische N-Atome und 4 Carboxylatgruppen trägt, dem Metallion  $M^z$  also 6 Gruppen als Koordinationspartner zur Verfügung stellen kann, erwartet man, dass das Metall in diesen Komplexen gemäss Strukturformel I koordinativ gesättigt ist. Wir haben nun aber gefunden, dass dies keineswegs immer der Fall ist. Offenbar ist die Bildung der 5 Chelatrings bei den meisten Metallen doch nicht völlig spannungsfrei möglich, so dass am Metall noch Koordinationslücken durch  $H_2O$  ausgefüllt sind, wie es die Formel II verdeutlicht.



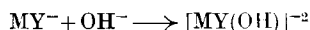
Man kann die Struktur II entweder dadurch nachweisen, dass man mit Hilfe eines Fremdliganden L eine Koordinationslücke am Metall aufzeigt (II  $\rightarrow$  III), oder dadurch, dass man die schwach basischen Eigenschaften des Komplexes  $[MY]^{z-4}$  zu finden sucht, die wegen der freien Carboxylatgruppe in II vorhanden sein müssen, da man diese

<sup>1)</sup> Schwarzenbach und Ackermann, Helv. 31, 1029 (1948).

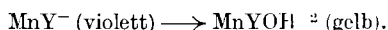
in die Carboxylgruppe überführen können muss (II→IV). Das erste dieser beiden Verfahren ist leichter anzuwenden, während wir die Komplexsäuren IV nur bei den robusten Cr<sup>III</sup>- und Co<sup>III</sup>-Verbindungen haben fassen können.

### 1. Farbreaktionen der Chelatkomplexe [MY]<sup>z-4</sup>.

Auf die schwache koordinative Ungesättigtheit der Zentralatome in den MY-Komplexen wurden wir zuerst durch deren saure Natur aufmerksam. Die Komplexe dreiwertiger Metalle, AlY<sup>-</sup>, FeY<sup>-</sup>, CrY<sup>-</sup> und MnY<sup>-</sup> verbrauchen im p<sub>H</sub>-Gebiet 5—9 ein Hydroxylion, wobei Hydroxokomplexe entstehen<sup>1)</sup>:



Dasselbe tun auch die Komplexe zweiwertiger Metalle MY<sup>-2</sup>, dies allerdings erst im p<sub>H</sub>-Gebiet über 11<sup>2)</sup>. Dass das Metall bei dieser Reaktion seine Koordinationssphäre ändert, wird durch die dabei auftretenden Farbwechsel dargetan:



Ähnliche Farberscheinungen können nun dazu dienen, auch die Aufnahme anderer Fremdliganden als OH<sup>-</sup> durch den Chelatkomplex zu demonstrieren. So erzeugt Zugabe von Alkalirhodanid die folgenden Effekte: bei FeY<sup>-</sup>: blassbraun → citronengelb; bei CoY<sup>-2</sup>: blassviolett → tiefviolett. Einen gleichen Farbwechsel wie mit Rhodanid zeigt die Lösung des Co<sup>II</sup>-Komplexes auch bei Zugabe von NH<sub>3</sub>. Eine Zugabe von Äthylendiamin macht die hellblauen Lösungen von NiY<sup>-2</sup> violettblau, die ebenfalls hellblauen Lösungen von CuY<sup>-2</sup> tiefblau-rotstichig und die blassvioletten Lösungen von CoY<sup>-2</sup> braun. Schliesslich kann man auch das Cyanion als Fremdliganden einführen, denn Zugabe von {KCN} bewirkt bei NiY<sup>-2</sup> einen Umschlag in dunkelviolett, bei CuY<sup>-2</sup> einen in dunkelgrünblau und bei CoY<sup>-2</sup> in violett-braun.

Dass diesen Reaktionen nicht einfach eine völlige Zerstörung der Äthylendiamin-tetraacetatkomplexe zugrunde liegt, ist ohne weiteres klar, da ganz andere Farbtönungen entstehen müssten, wenn sich die gewöhnlichen Ammin-, en-, Rhodano- oder Cyanokomplexe bilden würden. Auch sind die Bildungskonstanten der Y-Komplexe viel zu gross, als dass Y durch NH<sub>3</sub>, en oder CNS<sup>-</sup> völlig verdrängt werden könnte. Einzig ein Überschuss von Cyanion vermag das Y<sup>-4</sup> vom Metall völlig abzulösen, wobei bei Ni und Co die bekannten Tetra-

<sup>1)</sup> Schwarzenbach und Biedermann, *Helv.* **31**, 463 (1948).

<sup>2)</sup> Schwarzenbach und Ackermann, *Helv.* **30**, 1798 (1947).

cyanokomplexe entstehen und  $\text{Cu}^{\text{II}}$  zu farblosem  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$  reduziert wird. Aber dieser völlige Austausch mit  $\text{CN}^-$  verläuft über eine leicht erkennbare Zwischenstufe von der oben erwähnten Farbe, die nichts anderes als ein Y-Komplex mit  $\text{CN}^-$  als Fremdlinganden sein kann.

Um die Zusammensetzung der bei den erwähnten Farbeffekten entstehenden Komplexe zu finden, haben wir Extinktionskurven aufgenommen in der Art, wie sie wohl zuerst von *Job* beschrieben worden sind<sup>1)</sup>. Als Beispiel wählen wir die Reaktion zwischen dem blaus violetten  $\text{CoY}^{-2}$  und Rhodan, welche zu einem tiefen Violett führt. Neutrale Lösungen von  $\{\text{K}_2\text{CoY}\}$  (hergestellt durch Zugabe von  $\{\text{CoCl}_2\}$  zu einer Lösung von  $\{\text{K}_4\text{Y}\}$ ) und  $\{\text{KCNS}\}$ , von derselben molaren Konzentration  $c$ , wurden im Verhältnis von  $x:(1-x)$  miteinander gemischt und im Stufenphotometer „Leifo“ der Extinktionsmodul  $\varepsilon$  ermittelt. Von  $\varepsilon$  wurde  $\varepsilon'$  in Abzug gebracht, nämlich die Extinktion welche das Gemisch zeigen würde, wenn keine Reaktion einträte, und im Gemisch der einfache Komplex  $\text{CoY}^{-2}$  mit der Konzentration  $c \cdot x$  vorhanden wäre. Schliesslich wurde  $\varepsilon^* = (\varepsilon - \varepsilon')$  gegen  $x$  aufgetragen und die Kurven der Fig. 1 erhalten.

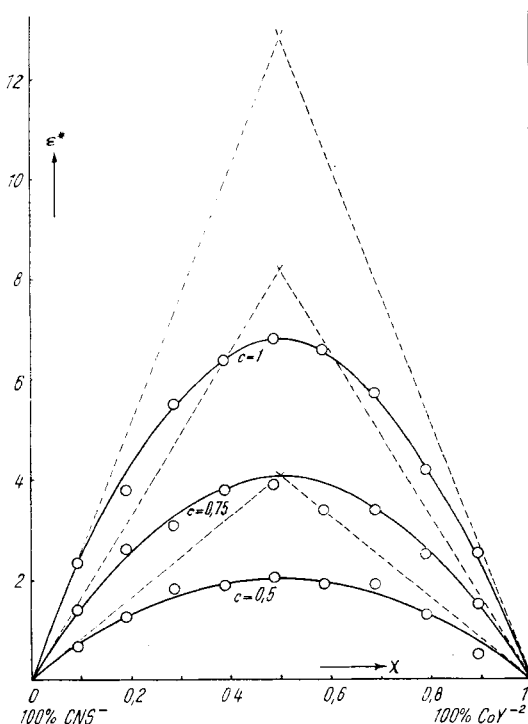
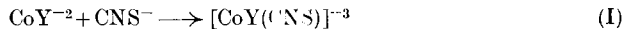


Fig. 1.

<sup>1)</sup> *Job*, Ann. chim. [10] **9**, 113 (1928); [11] **6**, 97 (1935).

Die drei Kurven für  $c = 1$ ,  $c = 0,75$  und  $c = 0,5$  gehen bei  $x = 0,5$  über ein Maximum, was beweist, dass die beiden Reaktionspartner beim Farbeffekt im Verhältnis 1:1 zusammentreten:



Für solch einfache Molverhältnisse ist die Methode von *Job* besonders zweckmässig, während bei Verhältnissen von 1:2, 1:3 usw. sich deshalb Schwierigkeiten ergeben<sup>1)</sup>, weil nicht nur ein einziges farbiges Assoziat am Gleichgewicht teilnimmt, da mehrere Liganden im allgemeinen stufenweise in einen Komplex eintreten.

Von *W. D. Treadwell* ist letzthin gezeigt worden<sup>2)</sup>, dass man aus derartigen *Job*-Kurven auch die Gleichgewichtskonstante der betreffenden Reaktion gewinnen kann. Bei den von ihm behandelten Beispielen sind aber die Kurven dazu insofern besser geeignet, als sie linear bis etwa  $x = 0,4$  ansteigen, dann umbiegen und zwischen  $x = 0,6$  und 1 wieder linear abfallen. *Treadwell* hat diese linearen Äste nach oben verlängert und die Extinktion beim Schnittpunkt ( $x = 0,5$ ) gleich der Extinktion des Assoziates von der Konzentration  $c/2$  gesetzt, die man zur Berechnung seiner Konzentration im Gleichgewichtsgemisch benötigt.

Die Kurven der Fig. 1 besitzen keine derartigen linearen Äste, und es ist deshalb notwendig, die exakten Beziehungen zwischen der Neigung  $d\varepsilon^*/dx$  der Kurve und der Gleichgewichtskonstanten  $k$  zu finden. Wir wollen mit A den ersten Reaktionspartner mit dem molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_1$  und mit B den zweiten mit  $\varepsilon_2$  bezeichnen. Das Assoziat soll den Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_a$  haben. Dann gilt:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= [\text{A}] \cdot \varepsilon_1 + [\text{B}] \cdot \varepsilon_2 + [\text{AB}] \cdot \varepsilon_a \\ [\text{A}] &= c \cdot x - [\text{AB}] \\ [\text{B}] &= c \cdot (1 - x) - [\text{AB}]. \end{aligned}$$

Mit Hilfe der beiden Definitionsgleichungen:

$$\begin{aligned} \varepsilon^* &\equiv \varepsilon - \varepsilon_1 \cdot c \cdot x - \varepsilon_2 \cdot c \cdot (1 - x) \\ \varepsilon_m &\equiv (\varepsilon_a - \varepsilon_1 - \varepsilon_2) \end{aligned}$$

finden wir:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_m \cdot [\text{AB}]$$

und der Massenwirkungsausdruck:

$$[\text{AB}] = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]$$

führt zu:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_m \left[ \frac{c + 1/k}{2} - \sqrt{\left( \frac{c + 1/k}{2} \right)^2 - c^2 \cdot x \cdot (1 - x)} \right] \quad (\text{I})$$

<sup>1)</sup> *Vosburgh* und *Cooper*, Am. Soc. **63**, 437 (1941).

<sup>2)</sup> *Schäppi* und *Treadwell*, Helv. **31**, 577 (1948).

als Gleichung für die *Job*-Kurve, deren Neigung wir durch differenzieren gewinnen:

$$\frac{d\varepsilon^*}{dx} = \frac{\varepsilon_m \cdot k \cdot c^2 \cdot (1 - 2x)}{[(k \cdot c + 1)^2 - 4k^2 \cdot c^2 \cdot x \cdot (1 - x)]^{1/2}} \quad (2)$$

Dieser Differentialquotient wird natürlich für  $x = 0,5$  null, da die Kurve dort ein Maximum besitzt. Von besonderem Interesse für uns ist die Neigung bei  $x = 0$  und  $x = 1$ , für die wir erhalten:

$$\left(\frac{d\varepsilon^*}{dx}\right)_{x=0} = - \left(\frac{d\varepsilon^*}{dx}\right)_{x=1} = \frac{\varepsilon_m \cdot k \cdot c^2}{k \cdot c + 1} \quad (3)$$

Diese Gleichung (3) geht bei grosser Bildungskonstanten  $k$  und genügender Konzentration  $c$ , d. h. wenn  $k \cdot c \gg 1$ , in die einfache Form (3a) über:

$$\left(\frac{d\varepsilon^*}{dx}\right)_{x=0} = - \left(\frac{d\varepsilon^*}{dx}\right)_{x=1} = \varepsilon_m \cdot c. \quad (3a)$$

Für grosse Bildungskonstanten bekommt man also einen linearen Anstieg und Abstieg aus dem man  $\varepsilon_m$  leicht ermitteln kann, wie es von *Treadwell* gemacht worden ist. Aber auch wenn diese Bedingung  $k \cdot c \gg 1$  nicht erfüllt ist, wie bei unserem Beispiel, so kann man aus der Neigung bei  $x = 0$  bzw. 1 und dem Extinktionswert  $\varepsilon^*$  bei  $x = 0,5$  mit Hilfe der Gleichungen (3) und (1) die beiden Unbekannten  $\varepsilon_m$  und  $k$  berechnen. Aus den in die Figur eingezeichneten Tangenten finden wir für die Bildungskonstante des Rhodanokomplexes:

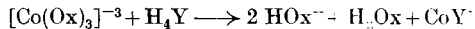
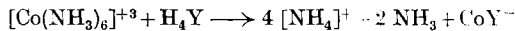
$$k = \frac{[\text{CoY}(\text{CNS})^{-3}]}{[\text{CoY}] \cdot [\text{CNS}^{-}]} = 0,7.$$

Unser Assoziat  $[\text{CoY}(\text{CNS})]^{-3}$  ist also ein sehr instabiler Komplex. Aber auch der blau gefärbte Tetrarhodanokobalt(II)-Komplex, mit dem man Co nachzuweisen pflegt, ist sehr instabil und kann nur bei Gegenwart einer grossen Rhodankonzentration erhalten werden. Man kann also sagen, dass das CNS-Ion mit etwa derselben Leichtigkeit an das Zentralatom im CoY-Komplex herantritt, mit der es sich mit dem einfachen  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Ion verbindet. Aus dieser Ähnlichkeit der freien Energie dürfen wir schliessen, dass es sich in beiden Fällen um den Ersatz von  $\text{H}_2\text{O}$  durch  $\text{CNS}^-$  handelt, d. h. dass dem  $\text{CoY}^{-2}$ -Ion die Struktur II zukommt.

## 2. Kobalt<sup>III</sup>-Komplexe und ihre präparative Darstellung.

Anders als beim  $\text{Co}^{\text{II}}$ - steht es beim  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex  $\text{CoY}^-$ , dem die Struktur I ohne  $\text{H}_2\text{O}$  als Fremdligand zukommt. Man kann das daraus entnehmen, dass das tief gefärbte Anion keinen sauren Charakter zeigt, und sich die Farbe seiner Lösungen bei Zusatz von Stoffen, die als Fremdliganden eintreten könnten, nicht verändert. Weiter

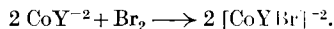
kann das Ion  $\text{CoY}^-$  durch Substitution der Liganden aus verschiedenen bekannten  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexen erzeugt werden, ohne dass einer dieser Liganden die Tendenz zeigen würde, als Fremdligand im Komplex zu bleiben. So wurden die folgenden Umsätze bewerkstelligt:



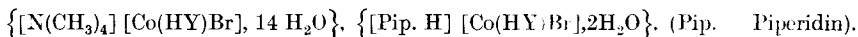
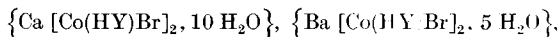
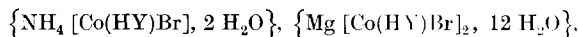
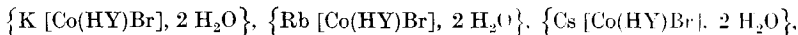
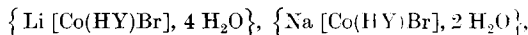
indem Hexamminkobalt(III)-chlorid, cis- und trans-Bis-äthylendiammin-dichloro-kobalt(III)-chlorid und Trioxalato-kobaltat in der Siedehitze mit fester Äthylendiammin-tetraessigsäure unter Zusatz von etwas Pd-Kohle als Katalysator behandelt wurden. Aus den Reaktionsprodukten konnten die Salze  $\{\text{NH}_4\text{CoY}, 2\text{H}_2\text{O}\}$ ,  $\{(\text{enH}_2)(\text{CoY})_2, 3\text{H}_2\text{O}\}$ , und  $\{\text{KCoY}, 2\text{H}_2\text{O}\}$  isoliert werden, während alle Bemühungen, ein Zwischenprodukt nachzuweisen, vergeblich waren.

Den klaren Beweis, dass das tief violette  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Y-Ion die Struktur I hat, und keine Wassermolekel als Fremdliganden enthält, liefern nun  $[\text{CoYL}]$ -Komplexe, die mir ebenfalls in die Hand gelangten, und die sich in der Tat als thermodynamisch instabil erwiesen. Sie entstehen als Zwischenstufen, wenn man den  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Y-Komplex mit Brom, nitrosen Gasen oder Wasserstoffperoxyd oxydiert, während die Oxydation mit Chlor oder  $\{\text{PbO}_2\}$  direkt zu dem bereits beschriebenen violetten  $\text{CoY}^-$  führt.

a) Bromkomplexe: Bei der Oxydation von  $\text{CoY}^{-2}$  mit  $\text{Br}_2$  in der Kälte und in schwach saurer Lösung entsteht ein Produkt von tiefgrüner Farbe, das sich als ein Bromkomplex erwies. Um das Zentralatom zu oxydieren, muss das Brom offenbar bis zu diesem vordringen und bleibt dann dort als Fremdligand zunächst hängen:



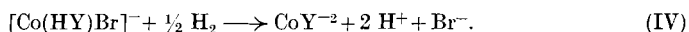
Säuert man nun bis auf etwa  $p_{\text{H}} = 1$ , so fällt ein gut krystalliner Niederschlag aus, der das Anion  $[\text{Co}(\text{HY})\text{Br}]^-$  enthält. Ich konnte derart die folgenden Salze in ausgezeichnet krystallisiertem Zustande erhalten:



Beim Prozess des Ansäuerns geht das Ion  $[\text{CoYBr}]^{-2}$  in das Ion  $[\text{Co}(\text{HY})\text{Br}]^-$  über, wobei das Proton an die freie abstehende Carboxylatgruppe tritt (III  $\rightarrow$  IV). Die erhaltenen, krystallisierten Salze

sind also Carbonsäuren mit einer stark acidifizierten Carboxylgruppe vom  $p_K$ -Wert von etwa 3. Es ist interessant, dass die Salze mit verschiedenen Kationen keine grossen Löslichkeitsunterschiede zeigen. In einer schwach HCl-haltigen Lösung (0,05 Mol HCl im Liter) lösen sich bei  $0^{\circ} 2-4 \cdot 10^{-2}$  Formelgewichte Salz pro Liter, ganz unabhängig davon, ob es sich um das Na-, K-, Ba- oder Tetramethylammoniumsalz handelt. Offenbar wird der Gitterverband durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten, und das Kation spielt für dessen Stabilität nur eine untergeordnete Rolle. Natürlich lösen sich diese grünen Salze sofort, sobald man den  $p_H$ -Wert etwas erhöht. Sie sind schon in reinem Wasser wesentlich löslicher als in verdünnter Salzsäure. Vollständig lösen sie sich, wenn man etwas Natriumacetat zugibt. Dabei wird die frei abstehende Carboxylgruppe neutralisiert, was sich aber auf die Farbe der Lösung in keiner Weise auswirkt, da der Neutralisationsprozess das für die Farbe verantwortliche Zentralatom nicht berührt.

Es ist klar, dass man die grünen Salze mit dem Anion  $[\text{Co}(\text{HY})\text{Br}]^-$  als starke Säuren scharf titrieren kann. Man darf aber zur potentiometrischen Verfolgung des  $p_H$  dabei keine Wasserstoffelektrode verwenden, da das Co an dieser zur II. Wertigkeitsstufe reduziert wird. Diese Reduktionsmöglichkeit kann man zu einer gasvolumetrischen Bestimmung der betreffenden Salze verwenden, indem in der Hydrierapparatur bei Gegenwart von Pd-Kohle pro Co 1 Atom Wasserstoff aufgenommen wird:



Eine dritte Bestimmungsmöglichkeit besteht darin, die bei der Reduktion entstehenden beiden Wasserstoffionen alkalimetrisch zu titrieren.

Die grünen Komplexionen  $[\text{CoYBr}]^{-2}$  und  $[\text{CoHYBr}]^-$  sind thermodynamisch instabil in wässriger Lösung und verlieren in der Kälte langsam, in der Hitze rascher den Fremdliganden  $\text{Br}^-$ , wobei das bereits erwähnte violette Ion  $\text{CoY}^-$  entsteht:

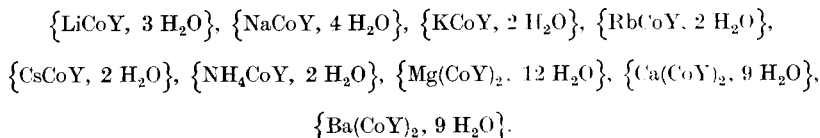


Besonders schnell verläuft die Reaktion, wenn ein Stoff zugegeben wird, der das Bromion abfängt, wie  $\text{Ag}^+$  oder  $\text{Hg}^{+2}$ . Es kommt dann zu einem scharfen Farbumschlag von grün nach violett. Man kann deshalb das Brom im Komplex direkt mit Silbernitrat als Masslösung potentiometrisch titrieren und erhält derart eine vierte Analysenmethode für diese grünen Komplexsalze.

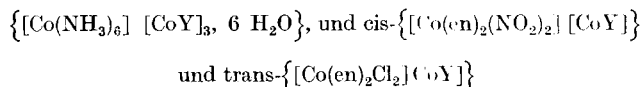
b)  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe ohne Fremdligand. Es hat sich gezeigt, dass man die Salze mit dem violetten Anion  $\text{CoY}^-$ , die zuerst von *Brintzinger* beschrieben worden sind<sup>1)</sup>, am besten über die schwer-

<sup>1)</sup> *Brintzinger, Thiele und Müller, Z. anorg. Ch.* **251**, 287 (1943).

löslichen Bromkomplexe mit Hilfe der Reaktion (V) darstellt. Zum Salz mit dem Anion  $[\text{Co}(\text{HY})\text{Br}]^-$  wird ein Mol Silberoxyd oder Silberacetat gegeben, mit wenig Wasser kurz aufgeköcht, vom  $\{\text{AgBr}\}$  abfiltriert und die Lösung konzentriert. Derart wurden die folgenden Salze krystallin erhalten:



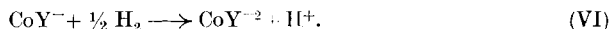
Alle diese Salze sind von einer ausserordentlich grossen Löslichkeit. Es scheint kein Fällungsmittel für das Anion  $\text{CoY}^-$  zu geben. Auch das Silber, Quecksilber und Bleisalz ist leicht löslich. Ebenso entstehen leicht lösliche Salze, wenn das Anion  $\text{CoY}^-$  mit einem voluminösen, komplexen Kation kombiniert wird. Um das zu zeigen, habe ich die drei Salze



präparativ dargestellt.

Das Anion  $\text{CoY}^-$  hat offenbar weder saure noch basische Eigenschaften und ist fast über den ganzen Bereich der  $\text{p}_\text{H}$ -Skala von 0 bis etwa 13 bestandfähig. Erst bei der Zugabe konzentrierter  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tritt Aufspaltung ein. Auch mit starkem Alkali gibt es eine Reaktion, welche aber langsam ist, indem die Lösungen oberhalb  $\text{p}_\text{H} = 13$  allmählich ausbleichen und beim Kochen schwarzes  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Oxydhydrat ausfällt.

Hingegen ist das Anion  $\text{CoY}^-$  ein ziemlich starkes Oxydationsmittel, von etwa dem Oxydationspotential des elementaren Jodes, kann man doch in essigsaurer Lösung den Komplex mit Alkalijodid teilweise reduzieren. Besonders leicht verläuft die Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Pd-Kohle:



Man kann also auch diese violetten Komplexe gasvolumetrisch bestimmen, indem man in der Hydrierapparatur die Wasserstoffaufnahme misst, und anschliessend daran alkalimetrisch die Menge Säure titriert, welche bei der Reduktion entstanden ist.

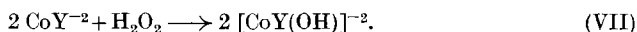
Die oxydierende Eigenschaft des  $\text{CoY}^-$ -Ions bedingt eine gewisse Unstabilität dieser Salze, weil man die Äthylendiamin-tetraessigsäure recht leicht oxydieren kann. Erhitzt man die Alkalisalze mit dem  $\text{CoY}^-$  längere Zeit in konzentrierter Lösung, so nimmt man den Geruch nach Formaldehyd wahr, und man kann nachher aus der er-



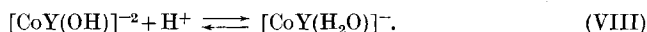
kalteten Lösung lange Nadeln des Kobalt(II)-kobaltates(III)  $\{\text{Co}[\text{CoY}]_2, 10\text{H}_2\text{O}\}$  isolieren. Ein Teil des Kobalts ist also durch die Äthylendiamin-tetraessigsäure reduziert worden.

c)  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{OH}^-$  als Fremdliganden. Alle Versuche, das Br in den unter a beschriebenen, grünen Komplexen durch einen andern Fremdliganden, wie  $\text{NH}_3$ , en, Acetat usw. zu ersetzen, haben fehlgeschlagen. Offenbar ist es so, dass bei der Entfernung des Broms sofort die frei abstehende Carboxylatgruppe als Ligand „einschnappt“, so dass es unmöglich ist, von aussen mit einem neuen Fremdliganden an das Zentralatom heranzukommen.  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Y-Komplexe mit einem Fremdliganden kann man also offenbar nur ausgehend von den  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Y-Komplexen erhalten, wenn man ein Oxydationsmittel verwendet, welches nach Übernahme des Elektrons auch als Ligand dienen kann.

In der Tat kann nun OH als Fremdligand eingeführt werden, wenn man  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxydationsmittel anwendet. Man muss dabei in alkalischer Lösung arbeiten, wobei die Zugabe von Wasserstoffperoxyd ein tiefes Blau erzeugt:



Dieser Hydrokomplex geht beim Ansäuern in den Aquokomplex über, dem die Konstitution II zukommen muss. Es handelt sich dabei um ein ganz normales Aciditätsgleichgewicht, welches sich zwischen  $\text{p}_\text{H}$  7 und 9 abspielt, so dass also der Aquokomplex eine Säure mit der Aciditätskonstante  $10^{-8}$  darstellt, und damit etwa von derselben Acidität ist wie die Y-Komplexe von  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$  und  $\text{Mn}^{\text{III}}$ :



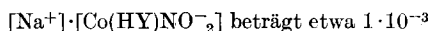
Diesen Aquokomplex kann man in der Farbe kaum vom oben beschriebenen  $\text{CoY}^-$  ohne Fremdliganden unterscheiden. Man kann seine Anwesenheit aber natürlich sehr leicht dadurch erkennen, dass man Alkali zugibt und das tiefe Blau des Hydroxokomplexes erzeugt.

Der Aquokomplex ist ein sehr unstabiles Gebilde und geht beim kurzen Aufkochen in den Komplex ohne Fremdliganden über. Wenn man also die mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxydierten, alkalischen Lösungen mit Essigsäure versetzt, kurz aufwärmt und wieder abkühlt, so kann man beim erneuten Alkalischemachen den Umschlag in Blau nicht mehr erhalten.

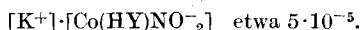
Leider konnten weder der Hydroxokomplex noch der Aquokomplex in fester Form erhalten werden, was mit deren Unbeständigkeit zusammenhängt. Aus den angesäuerten Lösungen von mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  alkalisch oxydierten  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Y-Salzen konnten stets nur die unter b) beschriebenen violetten Salze in fester Form erhalten werden. Solche Lösungen enthalten stets noch grössere Mengen  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Salze, weil die Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei weitem nicht quantitativ verläuft. Über-

schüssig zugegebenes  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird einfach durch das anwesende Co katalytisch zerlegt.

d)  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe mit  $\text{NO}_2$  als Fremdlingand. Versetzt man eine neutrale Lösung von  $\{\text{K}_2[\text{CoY}]\}$  mit Nitrit und säuert dann mit Essigsäure an, so erhält man eine tief rotbraune Lösung, aus der sich mit Mineralsäuren das Salz  $\{\text{K}[\text{Co}(\text{HY})\text{NO}_2]\}$  abscheidet. In entsprechender Weise konnte auch das Natriumsalz  $\{\text{Na}[\text{Co}(\text{HY})\text{NO}_2], \text{H}_2\text{O}\}$  erhalten werden. Diese Salze besitzen genau wie die entsprechenden Bromkomplexe stark saure Anionen mit einer Aciditätskonstante von etwa  $10^{-3}$ . Ebenso sind die Löslichkeiten dieser Salze ähnlich wie diejenigen der Bromkomplexe. Das Löslichkeitsprodukt des Na-Salzes:



und dasjenige des K-Salzes:



Auch diese Salze lösen sich natürlich sofort bei Erhöhen des  $\text{p}_\text{H}$ -Wertes über 3, z. B. bei Zugabe von Na-Acetat oder andern basischen Stoffen.

Wie man es erwartet, haftet aber die  $\text{NO}_2$ -Gruppe als Fremdlingand viel fester als  $\text{Br}^-$ ,  $\text{OH}^-$  oder  $\text{H}_2\text{O}$ . Man kann die Lösungen mit den Anionen  $[\text{Co}(\text{HY})\text{NO}_2]^-$  oder  $[\text{CoYNO}_2]^{2-}$  kochen, ohne dass ein Austausch eintreten würde. Erst bei Zugabe von viel Mineralsäure kann man die Nitrogruppe entfernen, wobei aber zugleich Reduktion des Kobaltes eintritt.

## Experimenteller Teil.

### I. Oxydation des $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexions mit $\{\text{PbO}_2\}$ .

1. Kalium-äthylendiamin-tetraacetat kobaltat (III). Eine Lösung von 12 g  $\{\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}\}$  wurde mit 8 g Soda gefällt, das  $\text{CoCO}_3$  abfiltriert, gewaschen und zusammen mit 15 g fester Äthylendiamin-tetraessigsäure in 100  $\text{cm}^3$  Wasser kochend gelöst. Nach dem Erkalten wurden 15 g  $\{\text{PbO}_2\}$  zugegeben und 10 Stunden auf der Maschine geschüttelt, dann wurde mit 4,45 g  $\{\text{K}_2\text{SO}_4\}$  das Blei gefällt, vom  $\{\text{PbSO}_4\}$  abfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbade eingengt. Beim Erkalten der sehr konzentrierten Lösung kristallisieren tiefviolette, dicke Prismen aus.  $\{\text{K}[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)], 2\text{H}_2\text{O}\}$ ; 423,0. Äquivalentgewicht aus  $\text{H}_2$ -Aufnahme bei der Hydrierung = 430,2; dito aus NaOH-Verbrauch nach Hydrierung = 425. Gewichtsverlust bei 100° im Hochvakuum = 8,3%.

2. Blei-äthylendiamin-tetraacetat kobaltat (III). Wird das obige Reaktionsgemisch nach dem Schütteln nicht mit Kaliumsulfat entbleit, sondern einfach filtriert und im Vakuum eingengt, so entstehen lange Nadeln von der Zusammensetzung  $\{\text{Pb}[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)]_2, 7\text{H}_2\text{O}\}$ ; 1029,0. Äquivalentgewicht aus  $\text{H}_2$ -Aufnahme bei Hydrierung = 515,8.

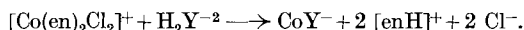
### II. Umsatz von $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexen mit Äthylendiamin-tetraessigsäure.

3. Ammonium-äthylendiamin-tetraacetat kobaltat (III). Eine Lösung von 5,4 g  $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3\}$  in 50  $\text{cm}^3$  Wasser wurde mit 5,8 g fester Äthylendiamin-tetraessigsäure versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 5 Stunden war noch keine Farb-

änderung festzustellen. Nun wurde etwas Pd-Kohle zugefügt, worauf die Farbe rasch rot und violett wurde und die  $H_4Y$  in Lösung ging. Nach einer weitem Stunde auf dem Wasserbad wurde gekühlt und etwas Alkohol zugegeben. Die erste Krystallfraktion bestand aus unverändertem Hexammincobaltchlorid. Bei weiterem Alkoholzusatz entstanden schliesslich tiefviolette Prismen von der Zusammensetzung:  $\{NH_4[Co(C_{10}H_{12}O_8N_2)], 2H_2O\}$ ; 401,9. Äquivalentgewicht aus  $H_2$ -Aufnahme bei Hydrierung = 410, dito aus NaOH-Verbrauch nach Hydrierung = 406,5. Gewichtsverlust bei  $100^\circ$  im Vakuum = 8,96%. Ber.: Co 14,65% Gef. Co 15,00%.

4. Äthylendiammonium-äthylendiamin-tetraacetat kobalt (III). 5,7 g trans- $\{[Co(en)_2Cl_2]Cl\}$  wurden mit 25 cm<sup>3</sup> Wasser und dann mit 5,8 g fester Äthylendiamin-tetraessigsäure versetzt und das Gemisch gekocht. Die Farbe ging dabei rasch in Violett über. Nach 30 Stunden wurde gekühlt. Der  $p_H$ -Wert der klaren Lösung betrug nun 4,0, was beweist, dass das Kation  $[enH_2]^{+2}$  vorhanden ist. Beim längeren Stehen der konzentrierten Lösung bildete sich ein dunkelviolettes Krystallinat von der Zusammensetzung:  $\{[C_2H_{10}N_2][Co(C_{10}H_{12}O_8N_2)_2, 3H_2O]\}$ ; 808,8. Äquivalentgewicht aus  $H_2$ -Aufnahme bei Hydrierung = 405,1, dito aus NaOH-Verbrauch bis  $p_H$  5 = 403. In einem Puffergebiet bei  $p_H$  6,5 wird pro Formelgewicht ein weiteres Mol NaOH ( $enH_2^{+2} \rightarrow enH^+$ ) und in einem Puffergebiet bei  $p_H$  9,5 nochmals ein Mol NaOH aufgenommen ( $enH^+ \rightarrow en$ ).

Der Versuch wurde auch mit cis- $\{[Co(en)_2Cl_2]Cl\}$  ausgeführt und kein Unterschied festgestellt. Weiter wurde dasselbe Salz anstatt mit fester  $H_4Y$  mit dem Dinatriumsalz  $\{Na_2H_2Y, 2H_2O\}$  umgesetzt. Die Endlösung besass nachher einen  $p_H$ -Wert von 8,1, entsprechend dem Vorhandensein des Kations  $[enH]^+$ , so dass folgender Vorgang quantitativ vor sich gegangen ist:



5. Kalium-äthylendiamin-tetraacetat kobalt (III) aus Trioxalat kobalt. 7,0 g  $\{K_3Co(Ox)_3\}$ , und 3,7 g  $\{Na_2H_2Y, 2H_2O\}$  wurden in 10 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und erwärmt. Ein Umsatz tritt dabei erst nach Zugabe von etwas Pd-Kohle ein. Dann wird die Farbe rasch violett. Fraktionierte Fällung durch Zusatz von Alkohol lieferte zunächst K-Oxalat und dann das unter 1 beschriebene Komplexsalz.

### III. Herstellung der Bromkomplexe mit $[Co(HY)Br]^-$ als Anion.

Für die Herstellung dieser grünen Salze wurden 15 g fester Äthylendiamin-tetraessigsäure (=  $\frac{1}{20}$  Mol) durch Zugabe von  $\frac{2}{10}$  Äquivalent Base (= 7,4 g  $LiCO_3$ , 10,6 g Soda, 13,6 g  $K_2CO_3$ , 23 g  $Rb_2CO_3$ , 32,5 g  $Cs_2CO_3$ , 1 cm<sup>3</sup>  $NH_3$  25-proz. der Lösung von  $N(CH_3)_4OH$  aus 22 g Tetramethylammoniumchlorid und 23 g Silberoxyd, und 17 g Piperidin in 50 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Dann wurden 12 g  $\{CoCl_2, 6H_2O\}$  (=  $\frac{1}{20}$  Fg.) in ebenfalls 50 cm<sup>3</sup> Wasser zugefügt, das Gemisch in einer Stopfenflasche in Eis gut gekühlt und mit 4 cm<sup>3</sup> Brom in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt. Nun muss kräftig geschüttelt werden, wobei das Brom langsam aufgenommen wird und die hellviolette Farbe allmählich in blau und blaugrün übergeht. Schliesslich wurden noch 4 cm<sup>3</sup> konz. HCl zugefügt und in die Kälte gestellt. Die Bromkomplexe schieden sich in Form grüner, kurzer Prismen oder schöner Blättchen aus. Ausbeute 40–60% der Theorie. Zur Reinigung wurden die Salze kalt in wenig der zugehörigen Base gelöst, filtriert und wieder mit HCl angesäuert. Schliesslich wurde abgenutscht, mit Eiswasser und Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet.

6. Lithiumhydrogen-äthylendiamin-tetraacetatobromokobaltat (III).  $\{Li[Co(C_{10}H_{13}O_8N_2)Br], 3H_2O\}$ ; 488,9. Äquivalentgewicht aus  $H_2$ -Aufnahme bei Hydrierung = 493, dito aus NaOH-Verbrauch nach Hydrierung = 242, dito aus NaOH-Verbrauch vor der Reduktion = 503.

7. Natriumhydrogen-äthylendiamin-tetraacetatobromokobaltat (III).  $\{Na[Co(C_{10}H_{13}O_8N_2)Br], 3H_2O\}$ ; 505,0. Äquivalentgewicht aus  $H_2$ -Aufnahme bei Hy-

drierung = 504, dito aus NaOH-Verbrauch nach Hydrierung = 251. Beim Lagern über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurden 2 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  abgegeben. Das dabei entstehende Monohydrat lieferte folgende Analysendaten:

Ber. Co	12,6	Na	4,9	Br	17,0	C	25,5	H	3,2	N	5,96%
Gef. „	12,5	„	4,7	„	16,5	„	25,1	„	3,4	„	6,04%

8. Kaliumhydrogen-äthylendiamin-tetraacetatobromokobaltat (III).  $\{\text{K}[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_2)\text{Br}], 2 \text{H}_2\text{O}\}$ ; 503,1. Äquivalentgewicht aus  $\text{H}_2$ -Aufnahme bei Hydrierung = 508, dito aus NaOH-Verbrauch nach Hydrierung = 252.

Ber. Co	11,75	K	7,8	Br	15,9	C	23,9	H	3,38	N	5,6%
Gef. „	11,95	„	7,95	„	15,9	„	24,1	„	3,37	„	6,0%

9. Rubidiumhydrogen-äthylendiamin-tetraacetatobromokobaltat (III).  $\{\text{Rb}[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_2)\text{Br}], 2 \text{H}_2\text{O}\}$ ; 549,5. Äquivalentgewicht aus  $\text{H}_2$ -Aufnahme bei Hydrierung = 546.

Ber. Br	14,56%	Gef. Br	14,68%
---------	--------	---------	--------

10. Cäsiumhydrogen-äthylendiamin-tetraacetatobromokobaltat (III).  $\{\text{Cs}[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_2)\text{Br}], 2 \text{H}_2\text{O}\}$ ; 596,9.

Ber. Br	13,40%	Gef. Br	13,48%
---------	--------	---------	--------

11. Ammoniumhydrogen-äthylendiamin-tetraacetatobromokobaltat (III).  $\{\text{NH}_4[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_2)\text{Br}], 2 \text{H}_2\text{O}\}$ ; 481,9. Äquivalentgewicht aus  $\text{H}_2$ -Aufnahme bei Hydrierung = 481, dito aus NaOH-Verbrauch nach Hydrierung = 237.

Ber. Co	12,2	Br	16,6	C	24,9	H	4,36	N	8,7%
Gef. „	12,3	„	16,7	„	26,1	„	4,61	„	9,1%

12. Tetramethylammonium-hydrogen-äthylendiamin-tetraacetatobromokobaltat (III).  $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4 [\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_2)\text{Br}], 14 \text{H}_2\text{O}\}$ ; 754,0. Äquivalentgewicht aus  $\text{H}_2$ -Aufnahme bei Hydrierung = 753, dito aus NaOH-Verbrauch nach Hydrierung = 414.

Ber. Br	10,58%	Gef. Br	10,56%
---------	--------	---------	--------

13. Piperidiniumhydrogen-äthylendiamin-tetraacetatobromokobaltat (III).  $\{\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_2)\text{Br}], 2 \text{H}_2\text{O}\}$ ; 549,96. Äquivalentgewicht aus  $\text{H}_2$ -Aufnahme bei Hydrierung = 552, dito aus NaOH-Verbrauch nach Hydrierung = 271.

Etwas anders musste bei der Herstellung der Erdalkalisalze vorgegangen werden. 0,1 Mol  $\{\text{MgO}\}$ ,  $\{\text{CaO}\}$  bzw.  $\{\text{Ba}(\text{OH})_2\}$  wurden in 12 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, 12 g  $\{\text{CoCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}\}$  (= 0,1 Mol) zugegeben und 15 g feste Äthylendiamin-tetraessigsäure eingetragen und heiss gelöst, eventuell unter Zugabe von noch etwas mehr Wasser. Beim Abkühlen bleibt die Lösung mit Mg klar, während sich bei den beiden andern Erdalkalien hellviolette Krystalle von  $\{\text{CaCoY}\}$  bzw.  $\{\text{BaCoY}\}$  ausscheiden, was aber nicht weiter stört. Nun werden 4 g Brom zugegeben und geschüttelt. Beim Ca- bzw. Ba-Salz ist die Oxydation recht langsam, weil sich das  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Salz zuerst lösen muss und deshalb sind die Ausbeuten hier auch geringer. Schliesslich wird mit HCl auf  $\text{p}_\text{H} = 1$  angesäuert und zur Krystallisation in die Kälte gestellt. Zur Reinigung der Rohprodukte wurde in etwas Erdalkaliacetat gelöst und wieder mit HCl ausgefällt.

14. Magnesiumhydrogen-äthylendiamin-tetraacetatobromokobaltat (III).  $\{\text{Mg}[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_2)\text{Br}]_2, 12 \text{H}_2\text{O}\}$ ; 1096,2. Äquivalentgewicht aus  $\text{H}_2$ -Aufnahme bei Hydrierung = 545, dito aus NaOH-Verbrauch nach Hydrierung = 276.

Ber. Br	14,58%	Gef. Br	14,62%
---------	--------	---------	--------

15. Calciumhydrogen-äthylendiamin-tetraacetatobromokobaltat (III).  $\{\text{Ca}[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_2)\text{Br}]_2, 10 \text{H}_2\text{O}\}$ ; 1076,0. Äquivalentgewicht aus  $\text{H}_2$ -Aufnahme bei Hydrierung = 537,5, dito aus NaOH-Verbrauch nach Hydrierung = 267.

16. Bariumhydrogen-äthylendiamin-tetraacetatobromokobaltat (III).  
 $\{\text{Ba}[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_2)\text{Br}]_2, 5 \text{H}_2\text{O}\}$ ; 1083,3. Äquivalentgewicht aus  $\text{H}_2$ -Aufnahme bei Hydrierung = 543, dito aus NaOH-Verbrauch nach Hydrierung = 263,5.

Ber. Br 14,73% Gef. Br 14,80%.

#### IV. Herstellung der CoY-Komplexe aus den Bromosalzen.

Die Gewinnung der Salze mit dem violett gefärbten Anion  $\text{CoY}^-$  gestaltet sich ausgehend von den grünen Bromokomplexen äusserst einfach. Die zur Bindung des Broms notwendige Menge Silber wird als Silbernitrat abgewogen, in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge NaOH das Silberoxyd ausgefällt, abfiltriert und ausgewaschen. Das grüne Bromosalz wird nun mit dem feuchten Silberoxyd vermischt, eventuell noch etwas Wasser zugegeben und kurz erwärmt. Das  $\{\text{AgBr}\}$  wird heiss abfiltriert, worauf beim Erkalten aus dem Filtrat das violette Salz auskristallisiert. Eventuell muss noch etwas konzentriert oder Alkohol zugegeben werden. Die Ausbeuten sind quantitativ und die Krystallisate hochrein.

17. Lithium-äthylendiamin-tetraacetatokobaltat (III).  
 $\{\text{Li}[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)], 3 \text{H}_2\text{O}\}$ ; 408,0. Äquivalentgewicht aus  $\text{H}_2$ -Aufnahme bei Hydrierung = 415, dito aus NaOH-Verbrauch nach Hydrierung = 408. Gewichtsverlust bei  $100^\circ$  im Vakuum = 11,7%.

18. Natrium-äthylendiamin-tetraacetatokobaltat (III).  
 $\{\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)], 4 \text{H}_2\text{O}\}$ ; 442,0. Äquivalentgewicht aus  $\text{H}_2$ -Aufnahme bei Hydrierung = 442, dito aus NaOH-Verbrauch nach Hydrierung = 439. Gewichtsverlust im Vakuum bei  $100^\circ$  = 12,2%, bei  $150^\circ$  = 15,8%. Bei  $100^\circ$  werden also nur 3 Wassermolekeln abgegeben und es entsteht das Monohydrat. Dessen Analyse:

Ber. Co 13,3% Gef. Co 13,3%.

19. Rubidium-äthylendiamin-tetraacetatokobaltat (III).  
 $\{\text{Rb}[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)], 3 \text{H}_2\text{O}\}$ ; 486,5. Äquivalentgewicht aus  $\text{H}_2$ -Aufnahme bei Hydrierung = 492, dito aus NaOH-Verbrauch nach Hydrierung = 484.

20. Cäsium-äthylendiamin-tetraacetatokobaltat (III).  
 $\{\text{Cs}[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)], 2 \text{H}_2\text{O}\}$ ; 516,0. Äquivalentgewicht aus  $\text{H}_2$ -Aufnahme bei Hydrierung = 522, aus NaOH-Verbrauch nach Hydrierung = 512.

21. Magnesium-äthylendiamin-tetraacetatokobaltat (III).  
 $\{\text{Mg}[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)]_2, 12 \text{H}_2\text{O}\}$ ; 934,4. Äquivalentgewicht aus NaOH-Verbrauch nach Hydrierung = 468.

22. Calcium-äthylendiamin-tetraacetatokobaltat (III).  
 $\{\text{Ca}[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)]_2, 9 \text{H}_2\text{O}\}$ ; 896,2. Äquivalentgewicht aus NaOH-Verbrauch nach Hydrierung = 447. Im Vakuum bei  $100^\circ$  werden nur 7 der 9 Wassermolekeln abgegeben.

23. Barium-äthylendiamin-tetraacetatokobaltat (III).  
 $\{\text{Ba}[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)]_2, 9 \text{H}_2\text{O}\}$ ; 993,4. Äquivalentgewicht aus NaOH-Verbrauch nach Hydrierung = 495, dito aus  $\text{H}_2$ -Aufnahme = 496,3.

24. Kobalt(II)-äthylendiamin-tetraacetatokobaltat (III). Die Salze 19 und 20 sind von einer ausserordentlich grossen Löslichkeit. Um das kostbare Alkalimetall nicht zu verlieren, wurden deshalb die Mutterlaugen immer wieder eingedampft, wobei das Auftreten eines neuen Niederschlages beobachtet wurde, der in langen Nadeln krystallisierte und wesentlich weniger löslich war. Dieser ebenfalls violette Körper erwies sich als frei von Rb oder Cs und hatte die Zusammensetzung  $\{\text{Co}[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)]_2, 10 \text{H}_2\text{O}\}$ ; 933,0. Äquivalentgewicht aus  $\text{H}_2$ -Aufnahme bei Hydrierung = 468.

V. Salze mit komplexem Kation und  $\text{CoY}^-$  als Anion.

25. Hexamminkobalt-äthylendiamin-tetraacetatokobaltat(III).  $\frac{1}{100}$  Formelgewicht Hexamminkobalt(III)-chlorid wurde mit  $\frac{3}{100}$  Fg. des Salzes  $\{\text{K}[\text{CoY}]. 2 \text{H}_2\text{O}\}$  gemischt, das Gemisch in möglichst wenig Wasser heiss gelöst und abgekühlt. Dabei schied sich zunächst KCl aus. Aus dem Filtrat konnte durch sorgfältiges Zugeben von Alkohol die Verbindung gewonnen werden:  $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)]_3, 6 \text{H}_2\text{O}\}$ ; 1310,5.

Ber. Co 18,1 C 27,6 H 5,10 N 12,87%,

Gef. ,, 18,4 ,, 27,6 ,, 5,31 ,, 12,71%.

26. Bis-äthylendiamin-dinitrokobalt(III)-äthylendiamin-tetraacetatokobaltat(III). Zur Herstellung dieses Salzes wurden  $\{[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}]\}$  und  $\{\text{K}[\text{CoY}], 2 \text{H}_2\text{O}\}$  im Verhältnis ihrer Formelgewichte gemischt, gelöst und fraktioniert kristallisiert. Die Operation wurde sowohl mit dem cis- als auch mit dem trans-Dinitrochlorid ausgeführt:

trans  $\{[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{NO}_2)_2][\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)]\}$ ; 618,1

Ber. Co 19,1 C 27,2 H 4,56 N 17,9%,

Gef. ,, 19,5 ,, 27,2 ,, 4,59 ,, 18,2%.

cis  $\{[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{NO}_2)_2][\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)], \text{H}_2\text{O}\}$ ; 636,1

Ber. Co 18,55 C 26,4 H 4,73 N 17,60%

Gef. ,, 19,10 ,, 26,5 ,, 5,08 ,, 17,75%

## VI. Herstellung der Äthylendiamin-tetraacetato-nitro-kobaltate.

27. Natriumhydrogen-äthylendiamin-tetraacetato-nitro-kobaltat(III). 24 g  $\{\text{CoCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}\}$  in 100 cm<sup>3</sup> Wasser wurden mit einer Lösung von 30 g Äthylendiamintetraessigsäure in 80 cm<sup>3</sup> 5-n. NaOH versetzt. Nun wurden 15 g  $\text{NaNO}_2$  zugegeben und darauf, nach Abkühlen auf 0°, 70 cm<sup>3</sup> Eisessig. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde wurde noch mit 40 cm<sup>3</sup> 5-n. HCl angesäuert, worauf die Kristallisation sofort einsetzte. Ausbeute 48%, der Theorie. Die Reinigung geschah durch Lösen in Natriumacetat und erneutes Ausfällen mit HCl. Braunviolette Prismen  $\{\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_2)\text{NO}_2], \text{H}_2\text{O}\}$ ; 434,1. Äquivalentgewicht als Säure = 433.

Ber. Co 13,6% Gef. Co 13,5%.

28. Kaliumhydrogen-äthylendiamin-tetraacetato-nitro-kobaltat(III). Es wurde genau so vorgegangen, wie es bei Präparat 27 beschrieben ist, nur dass NaOH durch KOH ersetzt wurde. Hingegen wurde ebenfalls  $\text{NaNO}_2$  und nicht  $\text{KNO}_2$  verwendet. Die Ausbeute erreichte hier über 60% der Theorie.  $\{\text{K}[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_2)\text{NO}_2]\}$ ; 432,2. Alkalimetrisch bestimmtes Äquivalentgewicht = 432.

Ber. Co 13,60% Gef. Co 13,52%.

## Zusammenfassung.

1. Die 4 Carboxylatgruppen des Anions  $\text{Y}^{-4}$  der Äthylendiamin-tetraessigsäure liegen in den Komplexionen  $[\text{MY}]^{z-4}$  im allgemeinen nicht alle im Zentralatom, so dass dieses noch eine Koordinationslücke aufweist, die einen Fremdlinganden aufnehmen kann. Eine dieser Reaktionen, diejenige zwischen  $\text{CoY}^{-2}$  und  $\text{CNS}^-$ , wurde mit Hilfe von Extinktionsmessungen untersucht, und es wurde gezeigt, wie man

zur Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten derartiger Reaktionen gelangen kann.

2. Während der Y-Komplex des  $\text{Co}^{\text{II}}$  eine durch  $\text{H}_2\text{O}$  besetzte Koordinationslücke aufweist, ist dies beim  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex  $\text{CoY}^-$  nicht der Fall. Es wurden 12 verschiedene Salze mit diesem Anion präparativ dargestellt und analysiert.

3. Man kann auch beim  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex zu Anionen mit einem Fremdliganden gelangen, wenn man den  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplex mit  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder  $\text{NO}_2$  oxydiert, wobei  $\text{Br}^-$ ,  $\text{OH}^-$  oder  $\text{NO}_2^-$  am Zentralatom hängen bleiben. Es wurden 12 Bromokomplexe und 2 Nitrokomplexe präparativ dargestellt und analysiert. Die Hydroxokomplexe kann man hingegen nicht als feste Salze fassen, da  $[\text{CoY}(\text{OH})]^{-2}$  sehr leicht in  $\text{CoY}^-$  übergeht.

Der *Chemischen Fabrik Uetikon* und der Firma *B. Siegfried*, Zofingen, danke ich für die Lieferung von Chemikalien. Fr. *Elsi Freitag* danke ich für die Ausführung der Messungen am „Leifo“ und dem Laboranten *R. Müller* für seine Hilfe bei der Analyse der Komplexsalze.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

---

## 109. Isolierung hochmolekularer Nucleinsäure aus Kalbsthymus

von **R. Signer** und **H. Schwander**.

(5. XII. 48.)

1938 veranlassten uns *T. Caspersson* und *E. Hammarsten*, eine von ihnen präparierte Thymonucleinsäure mit Hilfe der Strömungsdoppelbrechung auf Grösse und Gestalt der Molekeln zu untersuchen<sup>1</sup>). Die wässrige Lösung hatte die typischen Eigenschaften einer Dispersion von Kettenmolekeln. Inzwischen wurde der Darstellung von Nucleinsäuren und Nucleoproteinen angesichts ihrer biologischen Bedeutung von verschiedenen Autoren viel Aufmerksamkeit geschenkt<sup>2</sup>). Wir selbst bemühten uns, die Nucleinsäure unter möglichst geringem Abbau der Makromolekel zu gewinnen<sup>3</sup>). Anhaltspunkte über die Kettenlänge verschiedener Präparate lieferten uns

<sup>1</sup>) Nature **141**, 122 (1938).

<sup>2</sup>) Zusammenfassende Darstellungen: *Nucleic Acid*, Symposia of the Society for experimental Biology, Cambridge: At the University Press 1947 und Cold Spring Harbor Symposia on quantitative Biology, Vol. XII, 1947.

<sup>3</sup>) Vgl. Diss. *A. Knapp*, Bern 1946, und *Signer* und *Knapp*, Makromol. Ch. **1**, 89 (1947).