

SUMMARY

Inorganic cations separated by thin-layer chromatography have been determined without isolation, using area of spots, photometric measurements and radionuclides.

Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

296. Anorganische Dünnschicht-Chromatographie

8. Mitteilung

Trennung von *cis-trans*-isomeren Kobaltkomplexen

von H. Seiler, Chr. Biebricher und H. Erlenmeyer

Herrn Professor Dr. THÉODORE POSTERNAK zum 60. Geburtstag gewidmet

(18. IX. 63)

Cis-trans-Formen von Komplexen unterscheiden sich vielfach durch Löslichkeit, Dipolmoment sowie differenziertes Bestreben, Ionenpaare zu bilden; in vielen Fällen auch in ihren chemischen Reaktionen. Auf Grund dieser Eigenschaften war es schon früh möglich, solche *cis-trans*-Formen zu trennen und rein zu isolieren.

Andererseits stehen die beiden Formen im Gleichgewicht, und reine Präparate enthalten nach dem Wiederauflösen immer sehr rasch einen Anteil der isomeren Form. Ist die Isomerisierungsgeschwindigkeit gross, so lassen sich auf klassische Art die beiden Formen nur sehr schwer oder gar nicht trennen.

Da Löslichkeit, Dipolmoment sowie Ionenpaarbildung in der Chromatographie wesentliche Faktoren sind, war zu erwarten, dass sich diese Methode zur Trennung von *cis-trans*-Isomeren eignet. So untersuchten verschiedene Autoren isomere Komplexe mittels Papierchromatographie¹). Diese ist jedoch wegen der langen Entwicklungszeit für die Trennung von Isomeren mit hoher Isomerisierungsgeschwindigkeit ungünstig. Da die Dünnschichtchromatographie wesentlich kürzere Entwicklungszeiten benötigt, schien sie für diesen Zweck eher geeignet²).

Erste Versuche mit $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]_x$ ($x = \text{Cl}^-$, NO_3^- , CNS^-) und Fließmitteln ohne Elektrolyt-Zusatz führten zu schlechten Ergebnissen, vor allem zu starker Schwanzbildung. Jedoch konnte beobachtet werden, dass die *trans*-Isomeren schneller laufen als die entsprechenden *cis*-Formen. Versuche unter Zusatz von wechselnden Mengen HCl ergaben ebenfalls unbefriedigende Resultate. Sogar Komplexe, die sich aus HCl umkristallisieren lassen, zersetzen sich im Chromatogramm. Der gleiche Effekt wurde auch bei Zusatz von NaCl beobachtet. Gute Ergebnisse werden hingegen in Gegenwart eines chloridfreien Acetatpuffers vom pH 4–6 erzielt. Als bestes Fließ-

¹) Y. YAMAMOTO, A. NAKAHARA & R. TSUCHIDA, J. chem. Soc. Japan, pure Chemistry Sect. 75, 232 (1954); G. STEFANOVIC & T. JANJIC, Analyt. chim. Acta 11, 550 (1954).

²) *cis-trans*-Isomere organischer Verbindungen wurden von G. PASTUSKA & H. J. PETROWITZ, J. Chromatogr. 10, 517 (1963), und E. TYIHAK, D. VAGUJFALVI & P. L. HAGONY, *ibid.* 11, 45 (1963), getrennt.

mittel erwies sich eine Mischung aus 90 ml Methanol, 10 ml 0,5N Na-Acetat in Methanol, 0,1 ml 1 N Essigsäure in Methanol und 1 ml H₂O (Fig. 1).

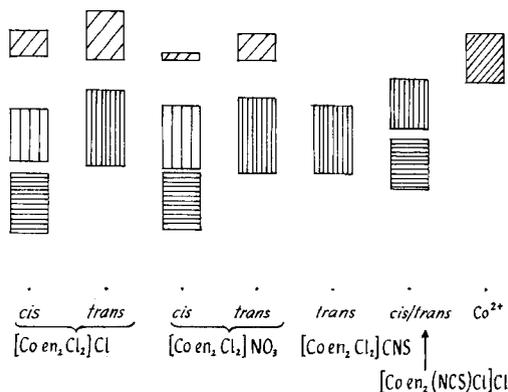


Fig. 1. Trennung von cis-trans-isomeren Co³⁺-Chloro-Komplexen

Der Einfluss der Wasserlöslichkeit der Komplexsalze wurde an den Verbindungen [Co en₂Cl₂]Cl und [Co en₂Cl₂]NO₃ untersucht, wobei im Falle des Chlorids das *trans*-Isomere, beim schwerer löslichen Nitrat jedoch das *cis*-Isomere leichter löslich ist. In beiden Fällen steigen jedoch die *trans*-Isomeren höher als die entsprechenden unter sich ebenfalls gleichschnell laufenden *cis*-Isomeren.

trans-[Co en₂Cl₂]CNS verhält sich chromatographisch gleich wie das entsprechende Nitrat und Chlorid. Erhitzt man das Rhodanid in Wasser, so geht der Komplex in die Verbindung [Co en₂CNS Cl]Cl über, welche ein deutlich anderes chromatographisches Verhalten zeigt. Sie ergibt zwei Flecke, zurückzuführen auf die Bildung der beiden *cis-trans*-Isomeren. Die *cis*-Form hat ungefähr die gleiche Steighöhe wie das *trans*-[Co en₂Cl₂]⁺, ist jedoch in der Farbe deutlich verschieden (*trans*-[Co en₂Cl₂]⁺ grün, *cis*- und *trans*-[Co en₂CNS Cl]⁺ blaurot).

Es ist aus unseren Versuchen zu schliessen, dass die Wasserlöslichkeit der Verbindungen eine untergeordnete Rolle spielt. Wesentlich sind Polarität und Wassergehalt des Fließmittels. Weiterhin ist zu beachten, dass die *cis*-Isomeren labiler sind als die *trans*-Formen und sich immer teilweise isomerisieren.

Nachdem bei der Trennung dieser Komplexe gute Resultate erzielt wurden, versuchten wir die *cis-trans*-Formen entsprechender Nitro-Verbindungen, die in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr ähnlich sind und sich daher nur schlecht durch fraktionierte Kristallisation trennen lassen, auf analoge Weise zu chromatographieren. Diese gelbbraunen Komplexe isomerisieren sich zwar in der Kälte nicht, zersetzen sich jedoch in wässriger Lösung unter Lichteinwirkung. Im Puffer wurde Na-Acetat durch NH₄-Acetat ersetzt, um die Wanderungsgeschwindigkeit des bei der Zersetzung stets sich bildenden, den Nachweis störenden freien Co²⁺ zu erniedrigen.

Als gutes Fließmittel erwies sich ein Gemisch aus 30 ml 96-proz. Äthanol, 70 ml Methanol, 5 ml 25-proz. wässrigem NH₄-Acetat und 0,3 ml 1 N Essigsäure in Methanol

(Fig. 2). Änderungen des Fliessmittels in bezug auf Polarität und Ionenstärke beeinflussen den Trenneffekt kaum.

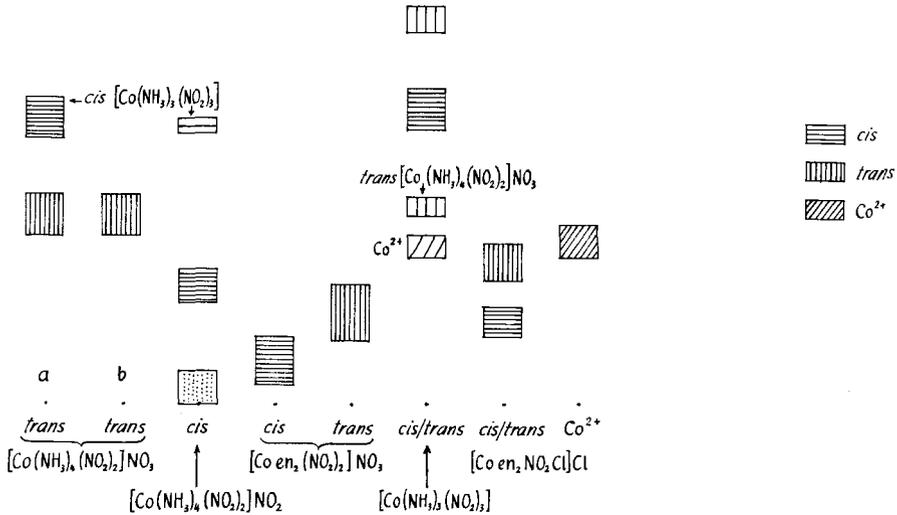


Fig. 2. Trennung von *cis-trans*-isomeren Co^{3+} -Nitro-Komplexen

Die auf übliche Weise gereinigten Komplexe erwiesen sich als noch unrein. So enthalten *cis*- und *trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$ (nicht hingegen der speziell gereinigte *trans*-Komplex b) etwas *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, *cis-trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ eine Spur *trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$. Auch hier hatten die *trans*-Isomeren höhere Wanderungsgeschwindigkeiten als die entsprechenden *cis*-Formen.

Im Falle des *trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ musste abgeklärt werden, ob es sich nicht um ERDMANN'Sches Salz handelt. Vergleiche mit sorgfältig gereinigtem ERDMANN-Salz schlossen jedoch diese Möglichkeit aus.

Die Verbindung $[\text{Co en}_2\text{NO}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ ergab im Chromatogramm zwei Flecke, die wir aus Analogiegründen der *cis*- und der *trans*-Form zuordnen.

Experimentelles. – *Kieselgel-Stärke-Schichten*: MN-Kieselgel S-HR (MACHEREY, NAGEL & Co., Düren), 2 Std. bei 110° aktiviert.

Nachweis: Die entwickelten Chromatogramme wurden mit 2N Ammoniaklösung abgesprüht, getrocknet und anschliessend mit einer 0,1-proz. Lösung von Rubeanwasserstoff in Äthanol besprüht.

Komplexe: Die verwendeten Komplexe wurden nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren hergestellt.

SUMMARY

Thin-layer chromatography is shown to be suitable for the separation of *cis-trans* isomeric Co complexes.

Universität Basel, Institut für Anorganische Chemie