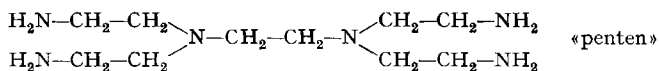


72. Kobalt(III)-Komplexe von N,N,N',N'-Tetrakis-(β -aminoäthyl)- äthylendiamin (= «penten»)¹⁾

von F. P. Emmenegger und G. Schwarzenbach

(20. X. 65)

Die Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA; H_4Y) war der erste [2] und ist immer noch der wichtigste sexadentate Chelatbildner. Die Stabilität ihrer Metall-Assoziate ist deshalb so gross, weil sich bei der Koordination der Ligandatome die bevorzugten 5-gliedrigen Ringe bilden können. Dieselbe günstige Anordnung von 6 zur Koordination befähigten Atomen hat auch das Hexamin «penten», dessen Komplexe ebenfalls von hervorragender Stabilität sind [3]:



Wenn sich alle 6 Ligandatome an ein Metall-Ion anlagern, so entsteht ein Gebilde mit 5 gegenseitig verknüpften Chelatringen. Es ist verständlich, dass ein solches im allgemeinen nicht spannungsfrei sein wird, was in der Tat im chemischen Verhalten sowohl der EDTA-, als auch der «penten»-Komplexe zum Ausdruck kommt: Erstens lassen sich beide protonieren, und in den dabei entstehenden Hydrogenkomplexen MHY^{n+1-4} bzw. $MHpenten^{n+1}$ kann das Proton nur an einer abstehenden Carboxylgruppe (der EDTA) bzw. an einer endständigen Aminogruppe (von «penten») sitzen, welche sich also vom Metall gelöst haben muss. Zweitens kann man mit der EDTA Komplexe herstellen, welche neben dem Anion Y^{4-} noch einen Fremdliganden X^{2-} enthalten [4]. Wenn das betreffende Metall die Koordinationszahl 6 betätigt, so muss der Fremdligand in der Partikel $[MYX]^{n-2-4}$ eine Carboxylgruppe der EDTA verdrängt haben. Auch diesmal erfolgt die Öffnung eines der 5 Chelatringe überraschend leicht, was wiederum auf Spannungen im Ringsystem hindeutet.

Die schönen RÖNTGEN-kristallographischen Untersuchungen von HOARD und seinen Mitarbeitern [5] haben nun genaueren Aufschluss über die in den EDTA-Komplexen herrschenden Spannungen gebracht. Im Anion CoY^- des Kobalt(III)-Komplexes fungiert Y^{4-} wie erwartet sexadentat, das Koordinationsoktaeder ist aber stark verzerrt. Spannungen zeigen sich insbesondere in der Ebene, welche man durch die beiden N-Atome und das Zentralatom legen kann, z. B. im viel zu grossen Valenzwinkel O-Co-O von 104° statt 90° . Wenn nun ebenfalls in den «penten»-Komplexen die Spannungen in der Gürtelenebene besonders gross sind, so sollte eine der NH_2 -Gruppen dieser Ebene sich leicht unter Eintritt eines Fremdliganden X^{2-} vom Metall lösen, was in den Formelbildern der Fig. 1 dargestellt ist.

Es war zu erwarten, dass beim III-wertigen Kobalt, wo der Ersatz eines Liganden einer erheblichen Aktivierungsenergie bedarf, sowohl der Komplex mit 5 geschlosse-

¹⁾ Experimentelle Einzelheiten siehe Dissertation EMMENEGGER [1].

nen Chelatringen, als auch die Komplexe mit Fremdliganden kinetisch stabil sein würden. In der Tat gelang es uns, eine grössere Zahl von Salzen mit diesen komplexen Kationen präparativ herzustellen, eingehend zu untersuchen und auch in optische Antipoden aufzutrennen.

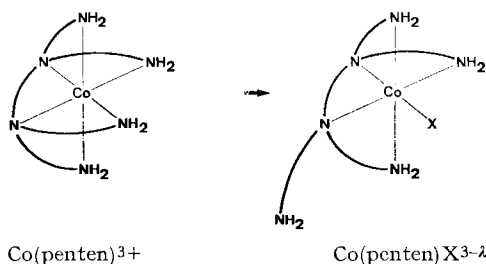


Fig. 1. Formelbilder von Co^{III} -penten-Komplexen

Selbsttätig öffnet sich einer der 5 Chelatringe von Co(penten)^{3+} in stark alkalischer Lösung, wobei OH^- als Fremdligand eintritt. Aus diesem Hydroxokomplex $\text{Co(penten)X}^{3-\lambda}$ ($\text{X} = \text{OH}^-$) bildet sich beim Ansäuern der Aquokomplex ($\text{X} = \text{H}_2\text{O}$), und das Wasser lässt sich nachträglich durch andere Heteroliganden ($\text{X} = \text{Halogen}^-$, SCN^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , Oxalat $^{2-}$, Sulfat $^{2-}$) ersetzen. Die abstehende, nicht koordinierte Aminogruppe, welche in den Komplexen $\text{Co(penten)X}^{3-\lambda}$ anwesend ist, liess sich optisch und chemisch einwandfrei nachweisen. Vom Ringöffnungsvorgang wurde das Gleichgewicht bestimmt und die Hin- und Rück-Reaktion auch kinetisch untersucht. Eine zweite Aminogruppe des Co(penten)^{3+} liess sich hingegen nicht vom Metall ablösen, was zeigt, dass die Ringspannungen bei der Öffnung von nur einem der 5 Chelatringe weitgehend behoben werden. Die Verhältnisse sind also weitgehend analog wie bei den Co(III) -Komplexen der EDTA [6].

Für das schwerzugängliche Hexamin «penten» wurde eine neue Synthese ausgearbeitet [1], welche etwas leistungsfähiger ist als die früher publizierte [7]. Bei der Beschaffung grösserer Mengen war uns die Firma J. R. GEIGY AG. behilflich, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

1. Salze mit dem Kation Co(penten)^{3+} . – Die Kobalt(III)-ammine stellt man gewöhnlich aus Kobalt(II)-Salzen und NH_3 bzw. organischem Amin durch Luftoxydation her. Es gelang uns aber nicht, aus derartigen, mit «penten» angesetzten Reaktionsgemischen Kristallisate zu erhalten. Daran ist die enorm grosse Löslichkeit der «penten»-Komplexe schuld. In der Reihe $\text{Co(NH}_3)_6^{3+}$, Co(en)_3^{3+} , Co(penten)^{3+} steigt die Löslichkeit der Salze stark an. Es ist deshalb zweckmässiger, zur Synthese eine Bildungsreaktion zu wählen, bei welcher weniger Nebenprodukte entstehen als bei der über Peroxokomplexe führenden Oxydation. Durch Umsatz von einem Mol $[\text{Co(NH}_3)_6]\text{J}_3$ mit einem Mol Hexamin in Gegenwart von Aktivkohle als Katalysator gelingt es, das kristallisierte Jodid mit etwa 70% Ausbeute zu bekommen. Das Jod-Ion kann man nachher leicht durch andere Anionen ersetzen, wenn man deren Silberverbindungen mit dem Komplex-Jodid umsetzt. Von der Salzreihe mit dem Kobalt(III)-«penten»-Komplex haben wir folgende Glieder rein dargestellt und analysiert: $[\text{Co(penten)}]\text{Cl}_3$; $[\text{Co(penten)}]\text{Br}_3$; $[\text{Co(penten)}]\text{J}_3$; $[\text{Co(penten)}](\text{NO}_3)_3$; $[\text{Co}$

(penten)](ClO₄)₃. Die äusserst leichtlöslichen Salze sind nach dem Trocknen wasserfrei, so dass das «penten» alle 6 Koordinationsstellen des Metalls besetzen muss.

Auch das Spektrum im Sichtbaren und nahen UV. zeigt, dass das Metall in diesen Komplexen mit lauter Stickstoff koordiniert ist, dass es sich um einen CoN₆-Chromophor [8] handelt. Die festen Salze sind zwar intensiver und eine Nuance oranger gefärbt als die rein gelben Luteo-Salze mit Ammoniak. Im Spektrum (Fig. 2) bemerkt man, dass die beiden Absorptionsbanden von Co(penten)³⁺ gegenüber denjenigen von Co(NH₃)₆³⁺ um 6 bzw. 13 nm nach längeren Wellen verschoben und 3 bis 6mal so intensiv sind (Tab. 1). Die bathochrome Verschiebung entspricht einer kleinen Reduktion der Ligandfeldstärke, welche durch die Spannungen im Chelating-System verursacht sein könnte. Andererseits ist die Zunahme der Übergangswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen den beiden *d*-Orbitalgruppen des oktaedrischen Komplexes offenbar auf die weniger gute Erfüllung der oktaedrischen Mikrosymmetrie des Chromophors zurückzuführen [12]. Schon Co(en)₃³⁺ hat etwas grössere Extinktionskoeffizienten als Co(NH₃)₆³⁺, und die Symmetrie sinkt noch weiter beim Übergang zu Co(penten)³⁺.

Tabelle 1. *Maxima und Extinktionskoeffizienten der Elektronenspektren*

Komplex-Ion	langwelliges M		kurzwelliges M		Literatur
	mn	log ε	mn	log ε	
Co(NH ₃) ₆ ³⁺	475	1,78	339	1,47	[9]
Co(penten) ³⁺	488	2,35	345	2,23	
Co(NH ₃) ₅ F ²⁺	514	1,70	353	1,63	[9]
Co(Hpentin)F ³⁺	496	2,37	349	2,31	
Co(NH ₃) ₅ Cl ²⁺	534	1,71	364	1,72	[9]
Co(Hpentin)Cl ³⁺	535	2,25	368	2,18	
Co(NH ₃) ₅ Br ²⁺	548	1,77	überdeckt		[9]
Co(Hpentin)Br ³⁺	549	2,27	überdeckt		
Co(NH ₃) ₅ J ²⁺	580	1,90	383	3,43	[9]
Co(Hpentin)J ³⁺	579	2,27	389	3,43	
Co(NH ₃) ₅ NCS ²⁺	495	2,27	überdeckt		[10]
Co(Hpentin)NCS ³⁺	507	2,59	überdeckt		
Co(NH ₃) ₅ NO ₂ ²⁺	459	1,98	überdeckt		[10]
Co(pentin)NO ₂ ²⁺	470	2,33	überdeckt		
Co(NH ₃) ₅ OH ²⁺	503	1,80	370	1,85 (Schulter)	[11]
Co(pentin)OH ²⁺	515	2,22	378	2,06 (Schulter)	
			354	2,10 (Pik)	
Co(NH ₃) ₅ OH ₂ ³⁺	490	1,68	345	1,65	
Co(Hpentin)OH ₂ ⁴⁺	510	2,17	365	2,10	
Co(NH ₃) ₅ CO ₃ ⁺	507	1,92	überdeckt		[11]
Co(pentin)CO ₃ ⁺	518	2,35	überdeckt		

Die Lösungen dieser Komplexsalze verbrauchen weder Säure noch Alkali (über die langsame Reaktion s. Abschnitte 2 und 3), das Ion Co(pentin)³⁺ ist also aprotisch, was ein weiterer eindeutiger Beweis ist, dass das «pentin» in diesem Komplex als sexadentater Ligand fungiert. Wenn beim Lösen des Salzes eine Hydratation des

Metalls unter Öffnung eines Chelatringes stattfinden würde, müsste der dabei entstehende Aquokomplex deprotonierbar sein, und die abstehende Aminogruppe würde sich durch ihre basischen Eigenschaften bemerkbar machen.

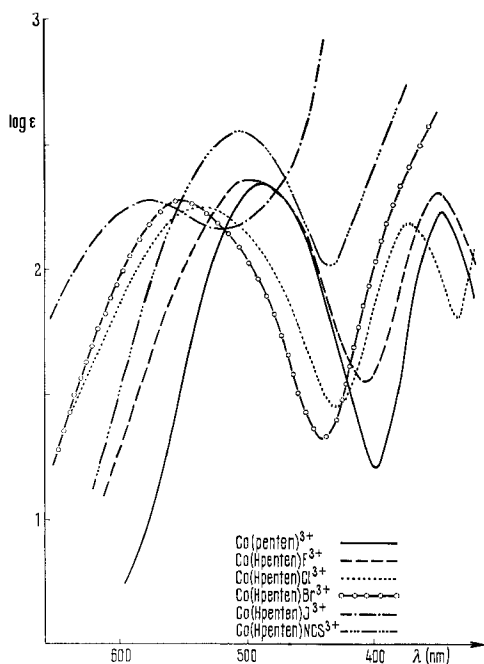


Fig. 2

Spektren der Kobalt(III)-«penten»-Komplexe

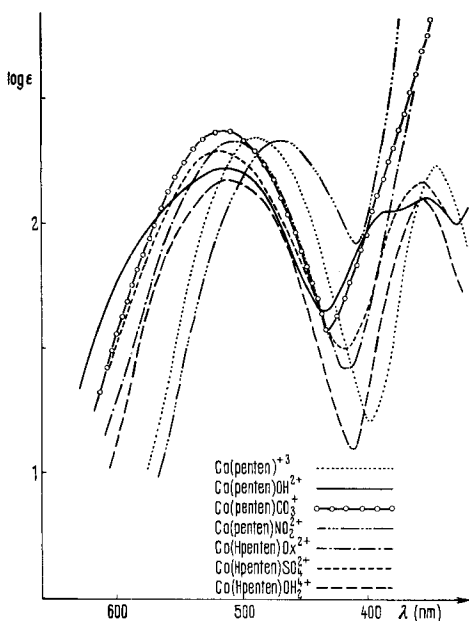


Fig. 3

Das Ion $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$ besitzt weder eine Spiegelebene noch ein Symmetriezentrum, so dass sich Bild und Spiegelbild nicht decken. Es muss also eine Aufspaltung in optische Antipoden möglich sein. Diese gelingt in der Tat, wenn man das Co -«penten»-Kation mit optisch aktivem Oxalato-kobaltat [13] kombiniert. Wenn man die Lösung von racemischem $[\text{Co}(\text{penten})]\text{J}_3$ mit einem Überschuss der Lösung von links-drehendem $\text{K}_3[\text{Co}(\text{Ox})_3]$ versetzt, so kristallisiert $\{d\text{-}[\text{Co}(\text{penten})] \cdot l\text{-}[\text{Co}(\text{Ox})_3]\}$ langsam, aber annähernd quantitativ, aus, während $l\text{-}[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$ in Lösung bleibt. (Die Buchstaben d und l vor dem Kation bedeuten, dass dieses oberhalb 500 nm die Polarisationsebene nach rechts bzw. links dreht). Sowohl aus dem Niederschlag, als auch aus der Lösung kann man das (Tris-oxalato)-kobalt-Anion mit Bariumjodid wieder entfernen, weil $\text{Ba}_3[\text{Co}(\text{Ox})_3]_2$ ziemlich schwerlöslich ist. Derart wurde der (oberhalb 500 nm) rechts- und der entsprechende linksdrehende Co -«penten»-Komplex als Jodid erhalten. Durch Umsatz mit AgClO_4 wurden aus dem Jodid auch die optisch aktiven Perchlorate gewonnen. Anstatt mit $l\text{-}[\text{Co}(\text{Ox})_3]^{3-}$ kann man die Aufspaltung des Racemates von $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$ natürlich auch mit $d\text{-}[\text{Co}(\text{Ox})_3]^{3-}$ erreichen [1].

Die Werte der Molekularrotation des Jodides und Perchlorates von $d\text{-Co}(\text{penten})^{3+}$ und $l\text{-Co}(\text{penten})^{3+}$ sind in der Dissertation [1] für einige Wellenlängen angegeben.

Fig. 4 zeigt die Rotationsdispersionskurven²⁾ zusammen mit derjenigen des D-(Tris-äthylendiamin-kobalt(III)-Kations, dessen absolute Konfiguration röntgenographisch sichergestellt ist [14]. Man erkennt, dass die Kurven unseres mit *d* bezeichneten «penten»-Komplexes und diejenige von D-Co(en)₃³⁺ weitgehend übereinstimmen. Daraus kann man folgern, dass unser *d*-[Co(penten)]³⁺ auch die absolute Konfiguration D besitzt, so dass wir unsere Salze jetzt mit D und L bezeichnen können. Sie entsprechen den Formelbildern der Fig. 5.

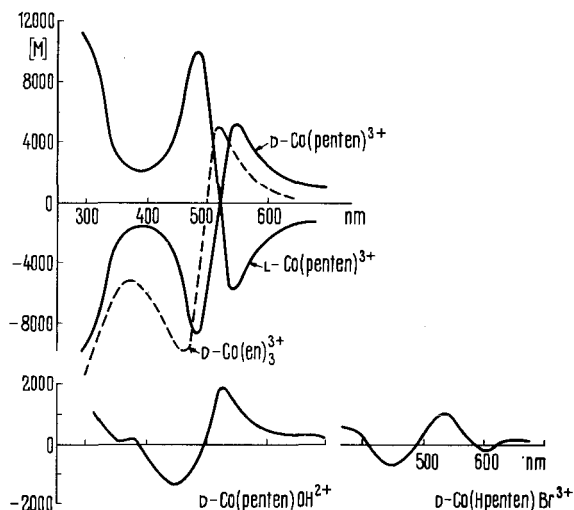


Fig. 4. Rotationsdispersionskurven

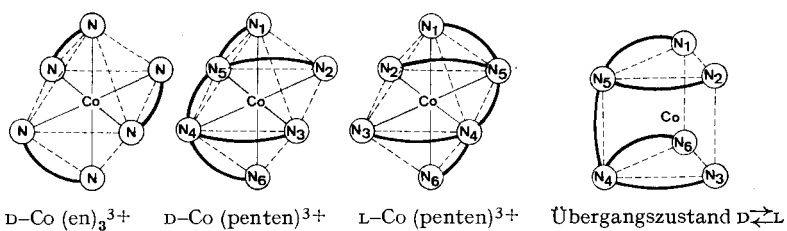


Fig. 5. Antipoden von Co^{III}-Komplexen

Die Antipoden von Co(penten)³⁺ zeigen eine für Metallkomplexe aussergewöhnliche Widerstandsfähigkeit gegen Racemisierung. In neutraler Lösung (pH 7) beträgt die Halbwertszeit des Vorganges bei 70° etwa 250 Stunden und seine Aktivierungsenergie etwa 32 Cal. In saurer Lösung (pH 1) ist die Racemisierung noch langsamer, entsprechend einer Halbwertszeit für den Übergang $D \rightleftharpoons L$ bei 70° von etwa 5600 Stunden und einer Aktivierungsenergie von über 40 Cal [1]. Bei Raumtemperatur sind die Lösungen der Antipoden praktisch völlig stabil, und man kann deren Salze ohne jeglichen Rückgang der Drehwerte umkristallisieren. Eine analoge Stabilität zeigen die Antipoden des Co(III)-EDTA-Komplexes [15].

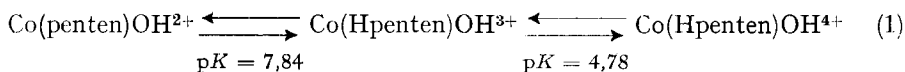
²⁾ Herrn Dr. Th. BÜRER danken wir für die Aufnahme der Rotationsdispersion.

Die Langsamkeit der Racemisierung ist leicht verständlich. Wenn die Überführung des einen Antipoden in den anderen durch Austausch von Ligandatomen bewerkstelligt werden soll, so müssen sich die primären Aminogruppen in Stellung 1 und 6 gleichzeitig vom Metall lösen und in vertauschter Position wieder binden (Fig. 5), was ein sehr seltenes Ereignis sein muss. Bei Öffnung von nur einem Chelatring bleibt die Konfiguration erhalten, was unten auch experimentell gezeigt wird. Zudem öffnen sich wahrscheinlich nur die Chelatringe in der Gürtelenebene 2-3-4-5, wo die Ringspannungen hauptsächlich vorhanden sein müssen (Fig. 5). Dabei kann aber der Komplex nicht racemisiert werden, da die N-Atome 2 und 3 nicht miteinander vertauschbar sind. Wahrscheinlich findet die Racemisierung deshalb überhaupt nicht durch Austausch der Ligandatome statt, sondern indem sich das Oktaederdreieck 1-2-5 gegenüber dem Dreieck 6-3-4 um 120° dreht. Als Übergangszustand entsteht dabei eine Form mit prismatischer Anordnung der Ligandatome (s. Fig. 5). Die Tatsache, dass die Racemisierung in alkalischer Lösung schneller vor sich geht als in saurer Lösung, macht es wahrscheinlich, dass der Übergangszustand durch Anlagerung von OH^- an das Zentralatom (wobei sich die Koordinationszahl auf 7 erhöht) stabilisiert wird, wie es auch für den Co-EDTA-Komplex vorgeschlagen worden ist [15]. Die Racemisierung wird hingegen nicht durch Co^{II} beschleunigt (wie diejenige von $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ [16]), was der Fall sein müsste, wenn sie durch Austausch der Ligandatome stattfände.

2. Der Hydroxo- und der Aquo-Komplex. – Die bisher bekannten Hexaminsalze des Co^{III} werden durch Alkalihydroxid rasch zerstört, indem die alkalisch gemachten Lösungen missfarben werden und sich dann braunschwarzes Oxid ausscheidet. Das ist beim «penten»-Komplex ganz anders. Seine gelbe Lösung wird mit Alkali lediglich langsam violettrot, indem der Hydroxokomplex $\text{Co}(\text{penten})\text{OH}^{2+}$ entsteht, und dieser verändert sich dann auch beim Kochen von sehr stark alkalischen Lösungen nicht mehr weiter. Es ist anzunehmen, dass sich bei der Anlagerung von OH^- eine NH_2 -Gruppe der Gürtelenebene vom Metall ablöst, so dass der Hydroxokomplex die in der Fig. 1 gezeigte Struktur besitzt, mit $\text{X} = \text{OH}^-$.

Die Salze $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]\text{J}_2$ und $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}](\text{ClO}_4)_2$ wurden leicht auch in schönen Kristallen erhalten, so dass durch deren Analyse die Zusammensetzung des Hydroxokomplexes kontrolliert werden konnte. Das Elektronenspektrum dieser Komplexe (Fig. 3) weist eine grosse Ähnlichkeit mit demjenigen von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$ auf, wobei wiederum die Banden etwas nach längern Wellen verschoben und etwas intensiver sind (Tabelle 1).

Den besten Beweis für die Struktur liefert die mit HCl aufgenommene Titrationskurve des Hydroxokomplexes. Während sich $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$ aprotisch verhält, ist $\text{Co}(\text{penten})\text{OH}^{2+}$ eine zweiprotonige Base. In zwei gut getrennten Puffergebieten mit Mittelpunkten bei $\text{pH} = 7,8$ und $4,8$ wird je ein Mol-äqu. Säure aufgenommen (Fig. 6). Da sich die Farbe der Lösung dabei erst beim Durchlaufen des zweiten Puffergebietes etwas ändert, muss zuerst die abstehende Aminogruppe protoniert und dann der Hydroxokomplex in den Aquokomplex übergeführt werden:



Es ist klar, dass der Chromophor (das Metallatom mit den direkt gebundenen Ligandaten) erst vom zweiten dieser Reaktionsschritte beeinflusst wird, was die beobachteten Farberscheinungen erklärt. Eine analoge Farbaufhellung, die genau so aussieht, beobachtet man auch bei der Überführung von $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{2+}$ in $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2^{3+}$.

Auch kristalline Salze mit dem dreifach bzw. vierfach positiven Kation der Gleichung (1) sind erhalten worden.

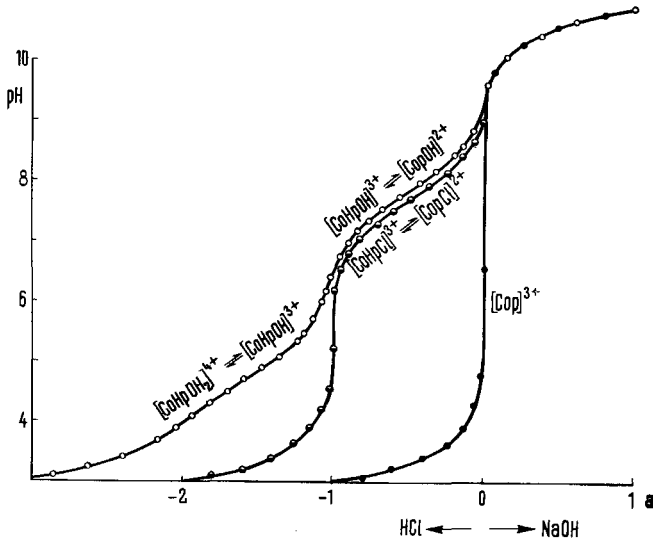


Fig. 6. Neutralisationskurven von Kobalt(III)-penten-Komplexen

Der Neutralisationsgrad a bedeutet die pro Co zugefügten Mole NaOH (positiv aufgetragen) bzw. HCl (negativ aufgetragen), ausgehend von $\text{Co}(\text{penten})\text{OH}^{2+}$ und $\text{Co}(\text{penten})\text{Cl}^{2+}$ (in der Figur ist penten mit p bezeichnet). Da die wässrige Lösung von $\text{Co}(\text{penten})\text{Cl}^{2+}$ ziemlich instabil ist, wurde die Neutralisationskurve dieses Komplexes experimentell in umgekehrter Richtung ausgehend von $\text{Co}(\text{Hpenten})\text{Cl}^{3+}$ mit NaOH aufgenommen.

Zur Herstellung des Perchlorates mit $\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}^{3+}$ wurde der feste Hydroxokomplex $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}](\text{ClO}_4)_2$ mit genau einem Mol-äqu. HClO_4 in Form einer 0,1M-Lösung versetzt und die Lösung im Vakuum stark konzentriert, wonach im Eisschrank das neue Salz auskristallisierte. Seine Zusammensetzung entspricht dem Triperchlorat $[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}](\text{ClO}_4)_3$. Sein Elektronenspektrum ist identisch mit demjenigen des Ausgangsmaterials. Hingegen unterscheiden sich die Salze mit $\text{Co}(\text{penten})\text{OH}^{2+}$ und $\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}^{3+}$, wie zu erwarten, im IR., was in Fig. 7 gezeigt ist, welche zum Vergleich auch das IR.-Spektrum von $[\text{Co}(\text{penten})](\text{ClO}_4)_3$ wiedergibt.

Vom Aquohydrogenkomplex wurde das Jodid präparativ hergestellt durch Lösen von $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]_2\text{J}_2$ in starker HJ-Lösung und nachträgliches Zugabe von Alkohol. Die rotbraunen Kristalle können wegen der stark sauren Natur des Aquokomplexes nicht ohne Hydrolyse umkristallisiert werden, und beim Erwärmen tritt ein Jod-Ion unter Verlust des Aquoliganden an das Kobalt. Deshalb wurde das Präparat lediglich mit Äthanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Seine Zusammensetzung entsprach dann recht gut der Formel $[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2]\text{J}_4$ mit nur kleinen Unterwerten für Co und N, wegen anhaftender Feuchtigkeit und etwas überschüssigem HJ. Das Elektronen-Spektrum (Fig. 3) des Salzes wurde in Gegenwart überschüssiger Säure aufgenommen, um die Hydrolyse in den Hydroxokomplex zu unterbinden. Wie zu erwarten, gleicht es dem Spektrum von $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2^{3+}$, mit wiederum etwas erhöhten und etwas nach längeren Wellen verschobenen Banden (Tabelle 1).

Aus optisch aktivem $\text{Co}(\text{penter})^{3+}$ entsteht mit Natronlauge der optisch aktive Hydroxokomplex $\text{Co}(\text{penter})\text{OH}^{2+}$, dessen Rotationsdispersion ebenfalls in Fig. 4 registriert ist. Wenn man das pH der alkalischen Lösung auf etwa 6 senkt und erwärmt, so entsteht wieder $\text{Co}(\text{penter})^{3+}$, und die Drehwerte einer solchen wieder gelb

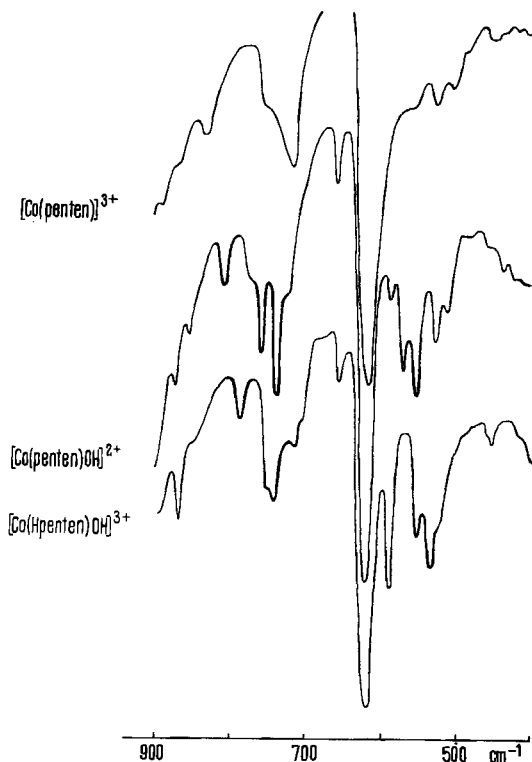


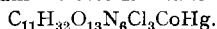
Fig. 7. IR-Spektren, aufgenommen mit den Salzen $[\text{Co}(\text{penter})](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Co}(\text{penter})\text{OH}](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Co}(\text{Hpenter})\text{OH}](\text{ClO}_4)_3$ in Nujol

gewordenen Lösung zeigten, dass Ringöffnung und Ringschluss unter Erhaltung der Konfiguration vor sich gehen. Es trat lediglich ein Verlust von etwa 5% an optischer Aktivität ein beim Durchlaufen des Cyclus: $\text{Co}(\text{penter})^{3+} \rightarrow \text{Co}(\text{penter})\text{OH}^{2+} \rightarrow \text{Co}(\text{Hpenter})\text{OH}^{3+} \rightarrow \text{Co}(\text{penter})^{3+}$.

Die abstehende, ziemlich stark basische ($\text{pK} = 7,8$) Aminogruppe des Hydroxokomplexes $\text{Co}(\text{penter})\text{OH}^{2+}$ kann natürlich nicht nur mit dem Proton, sondern auch mit zur Aminokomplexbildung befähigten Metall-Ionen reagieren. Sehr leicht liess sich mit dem Methylquecksilber-Kation ein kristallines Addukt erhalten, da CH_3Hg^+ nur ein einziges Ligandatombenötigt [17]):



Zu einem Fg Hydroxo-«penter»-kobalt(III)-perchlorat wurde ein Fg Methylquecksilberhydroxid gegeben, das Gemenge gelöst und mit einem Mol HClO_4 versetzt. Die neutrale Lösung lieferte nach dem Einengen im Vakuum violette Kristalle der Zusammensetzung



Es kann sich nur um das Perchlorat mit dem Kation der Struktur der Fig. 8 handeln.

Auch das Gleichgewicht von Reaktion (2) wurde studiert; für die Bildungskonstante des Methylquecksilberadduktes wurde gefunden: $K_2 = 10^{5,5}$ (zum Vergleich beträgt die Bildungskonstante von $\text{CH}_3\text{HgNH}_3^+$: $K = 10^{7,6}$).

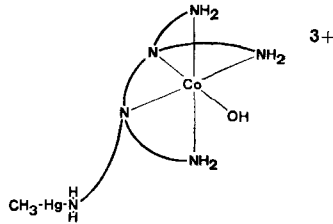
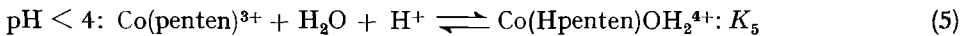
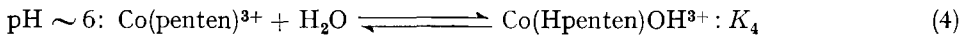


Fig. 8. Das Kation $\text{Co}(\text{CH}_3\text{Hg-penten})\text{OH}^{3+}$

3. Das Gleichgewicht zwischen ringoffenen und ringgeschlossenen Komplexen. – Da das Kation $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$ aprotisch ist, gibt es im ganzen pH-Gebiet nur einen einzigen Komplex mit sexadentatem «penten». Hingegen kann der Komplex, in welchem einer der 5 Chelatringe geöffnet ist, in den drei Formen vorkommen, welche miteinander im Gleichgewicht (1) stehen. Deshalb bekommen wir, je nach dem pH der Lösung, für die Ringöffnung die Vorgänge (3), (4) oder (5):



Zwischen pH 6 und 9 müssen sowohl (3) als auch (4), und zwischen pH 4 und 6 sowohl (4) als auch (5) berücksichtigt werden.

Alle drei Gleichgewichte stellen sich sehr langsam ein. Hin- und Rück-Reaktion benötigen also erhebliche Aktivierungsenergien, wie es bei der Substitution eines Ligandatoms am robusten Kobalt(III)-Komplex üblich ist. Die einfache Beobachtung lehrte lediglich, dass das Gleichgewicht (3) rechts liegt ($K_3 > 1$) und das Gleichgewicht (4) links ($K_4 < 1$), denn bei Alkalizugabe zur gelben Lösung von $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$ verändert sich die Farbe weitgehend nach violett, während die violetten Lösungen des Salzes $[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}](\text{ClO}_4)_3$ innert einiger Tage wieder rein gelb werden. Um die Gleichgewichte quantitativ zu untersuchen, mussten die Vorgänge beschleunigt werden, was mit Aktivkohle geschehen kann.

Zum Studium der Reaktion (3) wurden zu Lösungen (50-ml-Ansätze) mit $[\text{Co}(\text{penten})](\text{ClO}_4)_3$ (50 bis 100 mg) steigende Mengen NaOH gegeben ($5 \cdot 10^{-5}$ bis $17 \cdot 10^{-4}$ Mol), etwas Aktivkohle zugesetzt (15 mg) und die Suspensionen 15 bis 20 Std. bei Raumtemperatur (20°) geschüttelt. Die ionale Stärke wurde mit KNO_3 auf $\mu = 0,1$ gehalten. Nach Erreichung des Gleichgewichtes wurde die Aktivkohle entfernt und im Filtrat die Konzentration von OH^- mit der Glaselektrode und die Konzentrationen der beiden Komplexe durch Extinktionsbestimmungen bei $\lambda = 400$ nm, 512 nm und 580 nm optisch ermittelt. Die Messung beim isobestischen Punkt $\lambda = 512$ nm ($\epsilon_{512} = 165$) lieferte die Summe der Konzentrationen der beiden Komplexe; diese Totalkonzentration konnte wegen teilweiser Adsorption an der Aktivkohle nicht aus der Einwaage erhalten werden. Bei $\lambda = 400$ nm absorbiert $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$ ($\epsilon_{400} = 101$) etwa 5mal so stark wie $\text{Co}(\text{penten})\text{OH}^{2+}$ ($\epsilon_{400} = 23,8$), und bei $\lambda = 580$ nm $\text{Co}(\text{penten})\text{OH}^{2+}$ ($\epsilon_{580} = 91$) etwa 8mal so stark wie $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$ ($\epsilon_{580} = 11,4$), wie es auch aus den Figuren 2 und 3 hervorgeht. Durch Kombination der optischen Dichten für diese drei Wellenlängen erhält man die Konzentrationen der zwei Komplexe der Reaktion (3). Tabelle 2 unterrichtet über Einzelheiten.

Tabelle 2. *Optisch ermittelte Gleichgewichtskonzentrationen der Komplexe in alkalischen Lösungen von [Co(penten)](ClO₄)₃ bei 20° und μ = 0,1 (KNO₃).* D_λ = optische Dichte bei λ ; d = Schichtdicke in cm

pH	[OH] · 10 ³	D_{512}	d	D_{400}	d	D_{580}	d	[Co(penten)] · 10 ³	[Co(penten)OH] · 10 ³	K_3
10,91	0,89	0,260	1	0,296	5	0,205	5	1,29	0,285	248
11,37	2,34	0,561	1	0,342	2	0,286	2	2,14	1,26	252
11,55	3,90	0,540	1	0,435	2	0,338	2	1,53	1,73	290
11,60	4,37	0,575	1	0,434	2	0,368	2	1,72	1,77	235
11,72	5,75	0,568	1	0,500	2	0,413	2	1,32	2,14	282
11,85	7,76	0,526	1	0,473	2	0,398	2	1,12	2,06	237
12,32	22,9	0,571	1	0,308	1	0,278	1	0,50	2,96	259

Mittel: $K_3 = 259 \pm 22$

Aus der acidimetrischen Titrationskurve (Fig. 6) vom Hydroxokomplex sind die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (1) schon bekannt (gültig für $\mu = 0,1$ (KNO₃) und 20°):

$$pK_1 = \log \frac{[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}]}{[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}] \cdot [\text{H}]} = 7,84, \quad (6)$$

$$pK_2 = \log \frac{[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2]}{[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}] \cdot [\text{H}]} = 4,78. \quad (7)$$

Wenn man K_3 mit diesen Zahlen kombiniert, unter Verwendung von K_W ($[\text{H}] \cdot [\text{OH}] = 10^{-13,96}$ bei $\mu = 0,1$ und 20°), so erhält man auch Zahlenwerte für K_4 und K_5 :

$$\log K_3 = \log \frac{[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]}{[\text{Co}(\text{penten})] \cdot [\text{OH}]} = 2,4, \quad (8)$$

$$\log K_4 = \log \frac{[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}]}{[\text{Co}(\text{penten})]} = -3,7, \quad (9)$$

$$\log K_5 = \log \frac{[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2]}{[\text{Co}(\text{penten})] \cdot [\text{H}]} = 1,1. \quad (10)$$

In den MWG-Ausdrücken ist die Konzentration des Lösungsmittels wie üblich weggelassen worden. Derart wird K_4 identisch mit dem Konzentrationsverhältnis der beiden Komplexe $\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}^{3+}$ und $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$, die sich ja nur durch eine Wassermolekel voneinander unterscheiden. Nach (9) liegen diese zwei Komplexe im Gleichgewicht im konstant bleibenden Verhältnis von 2:10⁴ in den Lösungen vor. Die Gleichgewichtskonzentration von $\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}^{3+}$ ist also derart klein, dass sie nicht direkt experimentell bestimmbar ist. Der Komplex ist aber sehr inert, so dass Salze mit diesem thermodynamisch instabilen Kation isolierbar sind (Abschnitt 2).

Der Komplex $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$ mit 5 geschlossenen Chelatringen ist zwischen pH 2 und 10 die thermodynamisch stabile Spezies. Nach (8) beginnt die Gleichgewichtskonzentration von $\text{Co}(\text{penten})\text{OH}^{2+}$ erst oberhalb pH 9,6 grösser als 1% der Totalkonzentration zu werden. Einer der Chelatringe lässt sich aber nicht nur im alkalischen Gebiet, sondern auch nach (5) im stark sauren Gebiet öffnen, und der Zahlenwert für K_5 zeigt, dass unterhalb pH 3 das Kation $\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2^{4+}$ in wesentlicher Gleichgewichtskonzentration (mehr als 1% der Totalkonzentration) aufzutreten beginnt. Dass dem wirklich so ist, haben wir auch experimentell nachgeprüft, denn man kann die Entstehung vom Aquo-«hydrogenpenten»-Komplex optisch erkennen, wobei

natürlich wiederum die Einstellung des Gleichgewichtes mit Aktivkohle beschleunigt werden musste. Derart wurde gefunden, dass – wie es der Zahlenwert für K_5 verlangt – der «penten»-Komplex bei pH 1,3 zu etwa 30% und bei pH 1,0 zu etwa 40% in die ringoffene Form $\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2^{4+}$ übergeht. Die Stabilitätsverhältnisse von $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$ und der drei Teilchen mit geöffnetem Chelatrium sind in der Fig. 9 graphisch dargestellt.

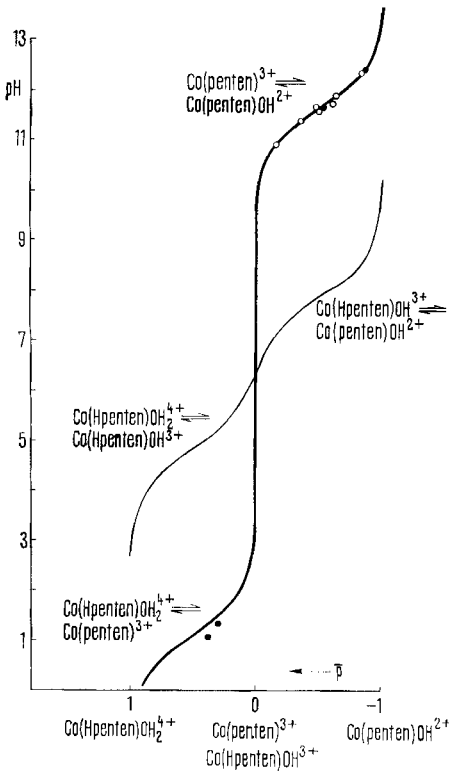
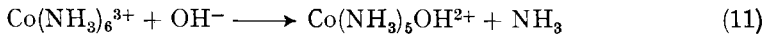


Fig. 9. Gleichgewicht zwischen völlig ringgeschlossenem Kobalt(III)-«penten»-Komplex und den Komplexen mit einem geöffneten Chelatrium. Die dick ausgezogene Linie illustriert das sich langsam einstellende Gleichgewicht. Als Abszisse dient der Protonierungsgrad \bar{p} von $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$, der durch Addition von H^+ (und Wasser) in $\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2^{4+}$ ($\bar{p} = +1$) und Addition von OH^- (Verlust von H^+ nach Addition von H_2O) in $\text{Co}(\text{penten})\text{OH}^{2+}$ ($\bar{p} = -1$) übergeht. Die zwischen pH 11 und 13 eingetragenen Messpunkte entsprechen den Daten der Tab. 2, aus denen der ganze Kurvenverlauf erhältlich ist. Die beiden zwischen pH 1 und 2 eingetragenen Punkte sind die Resultate orientierender Versuche, mit denen gezeigt wurde, dass sich einer der Chelatrings von $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$ tatsächlich auch mit Säure öffnen lässt.

Die dünn ausgezogene Kurve gibt das sich rasch einstellende Gleichgewicht zwischen den Spezies mit offenem Chelatrium wieder. Da $\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}^{3+}$ ein Hydrat von $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$ ist, beträgt dessen Protonierungsgrad auch $\bar{p} = 0$.

Volle Kreise: Einstellung des Gleichgewichtes ausgehend von $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$; leere Kreise: Einstellung des Gleichgewichtes ausgehend von $\text{Co}(\text{penten})\text{OH}^{2+}$.

Der Zahlenwert für K_3 lässt noch eine rohe Aussage über die im Ringsystem von $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$ herrschenden Spannungen zu. Man kann den Vorgang (3) nämlich mit Reaktion (11) vergleichen, welche von BJERRUM [18] untersucht worden ist:



Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion ist mit $10^{2,3}$ fast genau so gross wie diejenige der Reaktion (3). Man kann also eine der Aminogruppen im $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$ etwa ebenso leicht vom Metall ablösen wie eine NH_3 -Molekel aus dem Komplex $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ entfernen. Das bedeutet, dass für die Bildung des letzten Chelatrings kein Chelateffekt mehr spürbar ist. Dieser sollte, da der Ring 5-gliedrig ist, das Gleichgewicht um einen Faktor von etwa 10^3 zugunsten des ringgeschlossenen Komplexes verschieben [19]. Dass dem nicht so ist, wird durch die Ringspannungen bewirkt, welche somit einem Betrag von etwa $RT \cdot \ln 10^3 = 4 \text{ Cal}$ entsprechen müssen.

4. Die Kinetik der Öffnung und Schliessung des Chelatringes. – Wie schon erwähnt, sind sowohl die Hin- als auch die Rück-Reaktion von (3), (4) und (5) sehr langsam, wenn kein Katalysator zugegeben wird. Löst man ein Salz mit dem Kation $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$ in 0,1M NaOH, so verwandelt sich bei Zimmertemperatur in etwa 30 Min. erst die Hälfte davon in den ringoffenen Hydroxokomplex. In weniger alkalischen Lösungen muss man etwas erwärmen, um die Geschwindigkeit bequem messen zu können. Das gilt besonders, wenn die sehr langsame Rückbildung des Ringes studiert werden soll. Man muss dann unterhalb pH 9 gehen, wo das Gleichgewicht auf der Seite von $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$ liegt. Der Verlauf der Vorgänge kann sehr gut optisch verfolgt werden, da die ringoffenen Komplexe im Sichtbaren gleich absorbieren, während $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$ ein wesentlich anderes Spektrum besitzt. Dazu wurde die Wellenlänge $\lambda = 580 \text{ nm}$ gewählt mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{580} = 91$ für $\text{Co}(\text{penten})\text{OH}^{2+}$ bzw. $\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}^{3+}$, und $\epsilon_{580} = 11,4$ für $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$.

Die Ringöffnung nach Reaktion (3) ist bimolekular. Wenn man aber die Hydroxylionen-Konzentration viel grösser wählt als die Konzentration des Komplexes, so verläuft der Prozess nach dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, und beim Auftragen des Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses $c/[\text{Co}(\text{penten})]$ gegen die Zeit erhält man eine Gerade ($c = \text{Totalkonzentration des Komplexes}$):

$$R_3^{\rightarrow} = \frac{d[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]}{dt} = k_3^{\rightarrow} \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{Co}(\text{penten})] \quad (12)$$

Solche Geraden sind für verschiedene Temperaturen in Fig. 10 gezeigt, und die Tabelle 3 enthält die damit erhaltenen kinetischen Daten. Die Neigung der Geraden liefert zunächst das Produkt $k_3^{\rightarrow} \cdot [\text{OH}]$, und da die Hydroxylionen-Konzentration bekannt ist, auch k_3^{\rightarrow} . Als $[\text{OH}]$ wurde die Natronlauge-Konzentration $[\text{NaOH}]$ eingesetzt, und zwar ein Mittelwert aus Anfangs- und End-Konzentration, da ja etwas OH^- im Verlauf der Reaktion verschwindet.

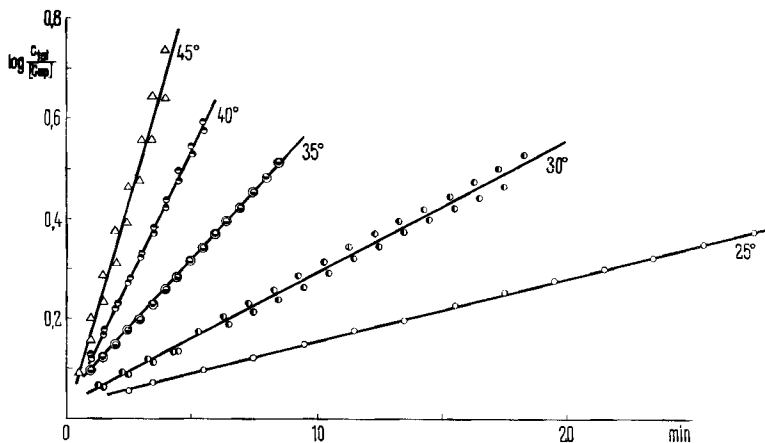


Fig. 10. Kinetik der Ringöffnung: $\text{Co}(\text{penten})^{3+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Co}(\text{penten})\text{OH}^{2+}$

c_{tot} = Totalkonzentration des Komplexes und $[\text{Cop}]$ = Konzentration von $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$. Die Doppelpunkte entsprechen zwei Mess-Serien, deren Ergebnis gemittelt in der Tabelle 3 zu finden ist.

Tabelle 3. *Geschwindigkeit der Reaktion (3): $Co(penten)^{3+} + OH^- \rightarrow Co(penten)OH^{2+}$ bei $\mu = 0,1$.
Konzentration des Komplexes: $c = 0,005$*

Temp.	[NaOH]	$k_3^{\rightarrow} \cdot [OH]^a$	k_3^{\rightarrow}	$t_{1/2}$ bei $[OH] = 0,1$
25°	0,074	0,0294 min ⁻¹	0,397 (Mol/l) ⁻¹ , min ⁻¹	17,4 min
30°	0,081	0,0609 min ⁻¹	0,756 (Mol/l) ⁻¹ , min ⁻¹	9,1 min
35°	0,072	0,125 min ⁻¹	1,75 (Mol/l) ⁻¹ , min ⁻¹	3,9 min
40°	0,072	0,244 min ⁻¹	3,39 (Mol/l) ⁻¹ , min ⁻¹	2,0 min
45°	0,075	0,389 min ⁻¹	5,18 (Mol/l) ⁻¹ , min ⁻¹	1,3 min

a) Mittelwert aus je zwei Messungen, die in Fig. 10 gesondert aufgetragen sind.

Der Ringschluss, der nach den Rück-Reaktionen (3) und (4) erfolgt, geht unterhalb pH 9 praktisch vollständig vor sich, und zwar nach dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, wenn das pH jeweils konstant gehalten wird. Um diese Bedingung zu erreichen, wurden Pufferlösungen verwendet mit pH-Werten von etwa 9,

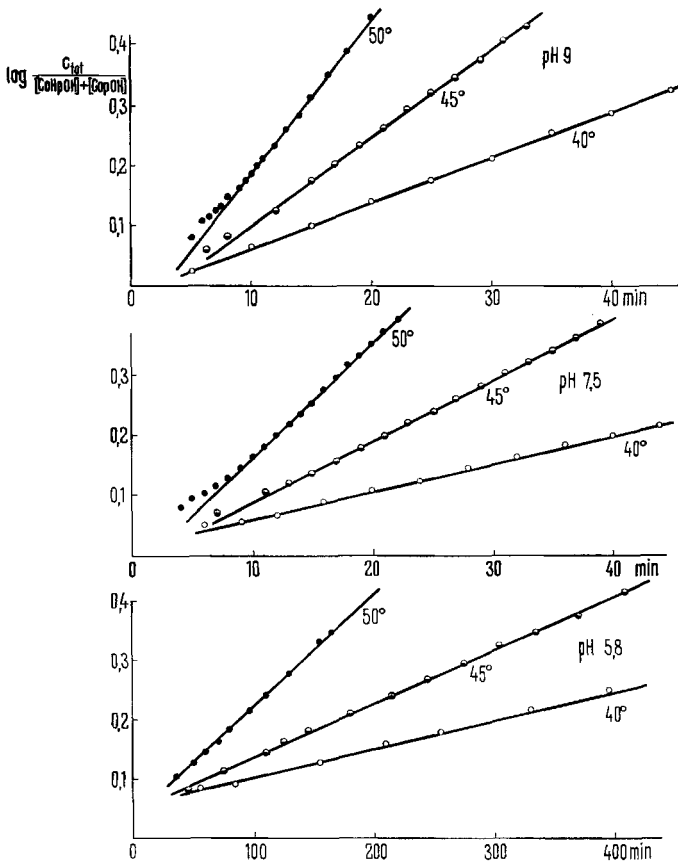
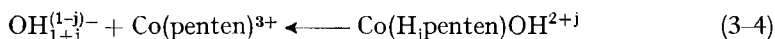


Fig. 11. *Kinetik der Schliessung des Chelatrings, ausgehend von den beiden gleichartig absorbierenden und miteinander im Gleichgewicht stehenden Spezies $Co(penten)OH^{2+}$ und $Co(Hpenen)OH^{3+}$ (s. Tab. 4). In den Formeln der Ordinatenbezeichnung bedeutet p «penten».*

7,5 und 6 für die drei Mess-Serien. Borat, Veronal und 2-Picolin dienten als Puffer-substanzen. Das abgewogene feste Komplexsalz $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}](\text{ClO}_4)_2$ wurde direkt in dem auf die gewünschte Temperatur gebrachten Puffer gelöst und dann die Abnahme der Konzentration des Hydroxokomplexes optisch verfolgt (s. Fig. 11); das Temperaturintervall $40^\circ\text{--}50^\circ$ wurde gewählt, da das System hier eine für die Messung günstige Mobilität besitzt.

Der Ringschluss ist deutlich pH-abhängig, und zwar ist dessen Geschwindigkeit eindeutig durch das pH gegeben und es liegt keine spezielle Basenkatalyse vor, wovon wir uns durch einige Messungen überzeugten, die bei veränderter Pufferkonzentration, aber gleichbleibendem pH, durchgeführt wurden.

Die pH-Abhängigkeit war natürlich zu erwarten, denn im untersuchten pH-Gebiet liegt der ringoffene Komplex sowohl als $\text{Co}(\text{penten})\text{OH}^{2+}$ als auch als $\text{Co}(\text{H-penten})\text{OH}^{3+}$ vor, zwischen denen man optisch ja nicht unterscheiden kann. Der Ringschluss kann also nach der Rückreaktion sowohl von (3) als auch von (4) erfolgen, was wir am besten durch die folgende Gleichung zum Ausdruck bringen, wobei j zwischen 0 und 1 liegt:



Aus der Neigung der Geraden der Fig. 11 erhält man die experimentelle Geschwindigkeitskonstante k_{3-4}^{\leftarrow} :

$$R_{3-4}^{\leftarrow} = - \frac{d[\text{Co}(\text{H}_j\text{penten})\text{OH}]}{dt} = k_{3-4}^{\leftarrow} \cdot [\text{Co}(\text{H}_j\text{penten})\text{OH}], \quad (13)$$

wobei: $[\text{Co}(\text{H}_j\text{penten})\text{OH}] = [\text{Co}(\text{penten})\text{OH}] + [\text{Co}(\text{H-penten})\text{OH}]$ ist.

Die Totalgeschwindigkeit ist die Summe der Teilgeschwindigkeiten der Vorgänge (3) und (4):

$$R_{3-4}^{\leftarrow} = k_3^{\leftarrow} \cdot [\text{Co}(\text{penten})\text{OH}] + k_4^{\leftarrow} \cdot [\text{Co}(\text{H-penten})\text{OH}]. \quad (14)$$

Wenn man in (14) sowohl die Konzentration von $\text{Co}(\text{penten})\text{OH}^{2+}$ als auch diejenige von $\text{Co}(\text{H-penten})\text{OH}^{3+}$ durch die messbare Totalkonzentration $[\text{Co}(\text{H}_j\text{penten})\text{OH}]$ ausdrückt, so ergibt sich:

$$k_{3-4}^{\leftarrow} = k_3^{\leftarrow} / \alpha_1 + k_4^{\leftarrow} / \alpha_2. \quad (15)$$

Die Verteilungskoeffizienten α_1 und α_2 findet man mit Hilfe des pK_1 -Wertes (Gl. 6) mit (16):

$$\alpha_1 = 1 + 10^{pK_1 - \text{pH}}; \quad \alpha_2 = 1 + 10^{\text{pH} - pK_1}. \quad (16)$$

Zur numerischen Auswertung von (15) benötigt man den pK_1 -Wert für die Temperaturen, bei denen die Kinetik untersucht wurde. Diesen konnten wir mit Hilfe der Regel finden, wonach die Enthalpie der Protonierung von aliphatischen Aminogruppen stets etwa -12 Cal beträgt [20] und weitgehend temperaturunabhängig ist [21]. Mit der VAN'T HOFF-Gleichung erhalten wir dann $dpK_1/dT = 0,0278$, und mit $pK_1 = 7,84$ (20°) ergibt sich: $pK_1 = 7,27$ (40°), $7,13$ (45°) und $7,00$ (50°). Auch musste der Temperaturkoeffizient der pH-Werte der verwendeten Puffer berücksichtigt werden. In Tabelle 4 sind diese für die jeweilige Temperatur geltenden pH-Werte aufgeführt, zusammen mit der experimentell erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_{3-4}^{\leftarrow} und der daraus berechneten Halbwertszeit $t_{1/2}$ der Ringschlussreaktion.

Tabelle 4

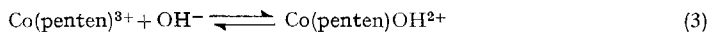
Geschwindigkeit der Rückreaktion (3-4) bei $\mu = 0,1 : \text{OH}_{1+j}^{(1-j)-} + \text{Co}(\text{penten})^{3+} \leftarrow \text{Co}(\text{H}_j\text{penten})\text{OH}^{2+j}$
 Konzentration des Komplexes: $c = 0,004$

Puffer	T	pH	$k_{3-4}^{\leftarrow} \cdot 10^3$	$t_{1/2}$	100/ α_1	100/ α_2	$k_3^{\leftarrow} \cdot 10^2$	$k_4^{\leftarrow} \cdot 10^4$	% R_4^{\leftarrow}
2-Picolin	40°	5,88	1,06 min ⁻¹	654 min	3,8%	96,2%	1,7	~ 4	35%
2-Picolin	45°	5,80	2,08 min ⁻¹	332 min	4,3%	95,7%	3,3	~ 6	30%
2-Picolin	50°	5,73	4,18 min ⁻¹	166 min	5,0%	95,0%	6,0	~ 12	27%
Veronal	40°	7,53	11,1 min ⁻¹	623 min	64,6%	35,4%	1,7		1%
Veronal	45°	7,45	23,6 min ⁻¹	293 min	67,5%	32,5%	3,4		1%
Veronal	50°	7,37	45,8 min ⁻¹	151 min	70,0%	30,0%	6,4		1%
Borat	40°	9,02	17,0 min ⁻¹	407 min	98,2%	1,8%	1,7		0,04%
Borat	45°	8,98	33,1 min ⁻¹	209 min	98,6%	1,4%	3,3		0,03%
Borat	50°	8,95	59,4 min ⁻¹	116 min	99,0%	1,0%	6,0		0,02%

Die in der Tabelle 4 aufgeführten Werte 100/ α_1 bzw. 100/ α_2 geben an, wieviele Procente des ringoffenen Komplexes in Form von $\text{Co}(\text{penten})\text{OH}^{2+}$ bzw. $\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}^{3+}$ in den betreffenden Lösungen vorkommen. Mit Hilfe dieser α -Koeffizienten kann man die Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion von (3) und (4) finden, indem man zwei bei derselben Temperatur, aber verschiedenem pH erhaltene experimentelle Werte für $k_{(3-4)}^{\leftarrow}$ in (15) einsetzt und die zwei Gleichungen nach k_3^{\leftarrow} und k_4^{\leftarrow} auflöst. Besonders günstig ist es, den k_{3-4}^{\leftarrow} -Wert im Boratpuffer (98-99% als $\text{Co}(\text{penten})\text{OH}^{2+}$ vorhanden) zu kombinieren mit dem k_{3-4}^{\leftarrow} -Wert im Picolinpuffer (95-96% als $\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}^{3+}$ vorliegend). Die Ergebnisse dieser Kombination sind in den ersten drei Zeilen der Tabelle 4 aufgeführt und zeigen, dass die Ringschlussreaktion, ausgehend von der Partikel $\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}^{3+}$, etwa 50mal langsamer ist als ausgehend von $\text{Co}(\text{penten})\text{OH}^{2+}$. Für die Geschwindigkeit, mit der sich die abstehende Aminogruppe wieder an das Kobalt koordiniert, ist es also sehr wesentlich, ob die NH_2 -Gruppe protoniert ist oder nicht. Obschon im Picolinpuffer über 95% des ringoffenen Komplexes als $\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}^{3+}$ vorliegen, macht das Glied $R_4^{\leftarrow} = k_4^{\leftarrow} \cdot [\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}]$ der Gleichung (14) nur etwa 30% der Gesamtgeschwindigkeit R_{3-4}^{\leftarrow} aus (letzte Kolonne der Tabelle 4), d. h. dass 70% über den deprotonierten Komplex $\text{Co}(\text{penten})\text{OH}^{2+}$ zum ringgeschlossenen $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$ zurückkehren. Im Veronalpuffer und im Boratpuffer ist der Anteil von R_4^{\leftarrow} an der Totalreaktion vernachlässigbar klein, so dass man k_4^{\leftarrow} nicht mehr berechnen kann, und auch für die Messungen im Picolinpuffer ist k_4^{\leftarrow} mit einem grossen Fehler behaftet. Wir finden also, dass die Ringschlussreaktion (3-4) auch in Lösungen, in denen der ringoffene Komplex vorwiegend als $\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}^{3+}$ vorkommt, überwiegend über $\text{Co}(\text{penten})\text{OH}^{2+}$ abläuft und die Reaktion mit fallendem pH vor allem deshalb langsamer wird, weil die Konzentration von $\text{Co}(\text{penten})\text{OH}^{2+}$ wegen des Übergangs in $\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}^{3+}$ absinkt.

Damit haben wir Ringöffnung und Ringschluss auch kinetisch erfasst.

Wir wollen das Ergebnis für eine Temperatur herausgreifen, für welche sowohl die Hin- (Tab.3) als auch die Rück-Rreaktion (Tab. 4) gemessen worden ist. Für den Vorgang (3):



für 40° und $\mu = 0,1$ gilt:

Hinreaktion: $k_3^{\leftarrow} = 3,4 \text{ (Mol/l)}^{-1} \text{ min}^{-1}$
 Rückreaktion: $k_3^{\leftarrow} = 0,0175 \text{ min}^{-1}$.

Die Aktivierungsenergie (aus der Temperaturabhängigkeit von k) von Hin- und Rück-Reaktion ist fast gleich gross und beträgt etwa 26 Cal. Durch Extrapolation kann man k^{\rightarrow} und k^{\leftarrow} auch für 20° finden und deren Verhältnis mit der experimentell gefundenen Gleichgewichtskonstanten K_3 (Tab. 2) vergleichen. Man findet dabei $k_3^{\rightarrow}/k_3^{\leftarrow}$ bei 20° = ~ 200 währenddem die direkte Messung 260 lieferte. Eine bessere Übereinstimmung ist nicht zu erwarten da die Geschwindigkeitskonstanten mit erheblichen Fehlern belastet sind und ausserdem für k_3^{\leftarrow} eine Extrapolation weit über den nur kleinen untersuchten Temperaturbereich von 40–50° vorgenommen werden muss.

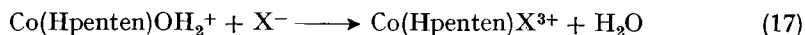
Sehr viel langsamer als die Reaktionen (3) sind diejenigen von (4):



Die Konstante der Hingeschwindigkeit k_4^{\rightarrow} beträgt bei 40° etwa 10^{-7} min^{-1} und diejenige der Rückgeschwindigkeit etwa $k_4^{\leftarrow} = 10^{-3.4} \text{ min}^{-1}$ (Tab. 4). Deren Verhältnis entspricht der Gleichgewichtskonstanten (Gl. 9) die wir allerdings nur für 20° kennen.

Die Kinetik der sich in stark saurer Lösung abspielenden Ringöffnungs- und Ringschluss-Reaktion der Gleichung (5) müsste durch gesonderte Messungen aufgeklärt werden.

5. Die Halogenokomplexe und der Rhodanokomplex. – Wenn man den Hydroxokomplex mit konzentrierten Lösungen von HCl, HBr oder HJ zusammengibt, (wobei er protoniert wird) und die Lösung etwas erwärmt, so wird der Aquoligand durch Halogen ausgetauscht:

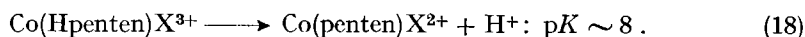


Für die Herstellung des Jodokomplexes wurde vom kristallisierten Jodid ausgegangen. Auch für den Chloro- und Bromo-Komplex diente $[\text{Co(penten)OH}]_2\text{J}_2$ als Ausgangsmaterial. Dessen Lösung in Wasser wurde aber vorerst mit überschüssigem AgCl bzw. AgBr geschüttelt, der Niederschlag von Silberhalogenid abfiltriert, das Filtrat eingedampft und dann der trockene Rückstand mit konz. HCl bzw. HBr behandelt. Nach dem Erwärmen (1–2 Std.) wurde langsam Alkohol zugegeben und abgekühlt. Derart wurden folgende Verbindungen kristallin erhalten: $[\text{Co(Hpenten)Cl}]_2\text{Cl}_3$: hellviolette Nadeln; $[\text{Co(Hpenten)Br}]_2\text{Br}_3$: violette, kompakte Kristalle; $[\text{Co(Hpenten)J}]_2\text{J}_3$: grünschwarze Kristalle.

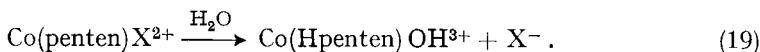
Die Analysenergebnisse [1] stimmten gut auf die angegebene Zusammensetzung. Bei der potentiometrischen Titration mit AgNO_3 an der Silberelektrode werden nur 3 der vorhandenen 4 Halogenatome erfasst. Den Totalgehalt an Halogen findet man, wenn vorerst ein Überschuss an AgNO_3 zugefügt und dann vor der Rücktitration kurz aufgekocht wird [1].

Mit einer Lösung von $\text{Na}_3[\text{Co(CN)}_6]$ fallen aus den Lösungen der Halogenokomplexe schwerlösliche Cyanokobaltate aus: $[\text{Co(Hpenten)X}][\text{Co(CN)}_6]$. Auch diese Verbindungen sind analysiert worden [1].

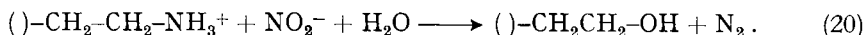
Die Lösungen der kristallisierten Halogeno-«penten»-kobalt-Halogenide reagieren ziemlich stark sauer (pH 3 bis 4), und bei der Titration mit NaOH an der Glaselektrode wird ein Mol OH^- verbraucht in einem Puffergebiet mit pK von etwa 8. Es handelt sich um die abstehende Aminogruppe, welche dabei ein Proton verliert (Fig. 6):



Man kann dieses Puffergebiet aber nicht sehr exakt aufnehmen, weil der Komplex nach dem Deprotonieren der abstehenden Aminogruppe ziemlich rasch Halogen verliert:



Dass in den Komplexen $[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{X}]\text{X}_3$ tatsächlich eine abstehende, protonierte Aminogruppe vorhanden ist, wurde beim Bromokomplex ($\text{X} = \text{Br}$) mit Nitrit nachgewiesen. Wenn man die angesäuerte Lösung von $[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{Br}]\text{Br}_2$ mit NaNO_2 versetzt, wird die Aminogruppe in eine alkoholische Hydroxylgruppe verwandelt:



Das Gemisch wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft, um die nitrosen Gase und überschüssige Säure zu vertreiben. Der Rückstand zeigte das typische Rosa eines Aquopentamminkomplexes, und seine Lösung lieferte mit NaOH eine Titrationskurve mit dem Puffergebiet Aquokomplex \rightleftharpoons Hydroxokomplex bei etwa $\text{pH} = 4.5$. Das Puffergebiet bei $\text{pH} 8$ ist aber verschwunden, was die Zerstörung der abstehenden Aminogruppe anzeigt.

Die Halogeno-«penten»-Komplexe haben auch die Elektronenspektren, die man von ihnen erwartet. Das Spektrum von $\text{Co}(\text{Hpenten})\text{Cl}^{3+}$ gleicht demjenigen von $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$; dasjenige von $\text{Co}(\text{Hpenten})\text{Br}^{3+}$ demjenigen von $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$ und dasjenige von $\text{Co}(\text{Hpenten})\text{J}^{3+}$ demjenigen von $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{J}^{2+}$. Die Banden liegen fast genau an derselben Stelle. Wiederum sind die Extinktionskoeffizienten wesentlich erhöht, insbesondere jeweils die langwellige Bande. Die Spektren sind in Fig. 2 wiedergegeben und die Lage der Banden ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Bei der Überführung des Aquokomplexes in den Halogenokomplex nach (17) bleibt die Konfiguration erhalten. Fig. 4 zeigt die Dispersionskurve vom optisch aktiven Bromokomplex, der aus $\text{D-Co}(\text{penten})^{3+}$ über $\text{D-Co}(\text{penten})\text{OH}^{2+}$ erhalten wurde. Bei der Rückführung in den Hydroxokomplex geht die optische Aktivität nicht verloren.

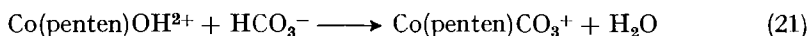
Analog konnte auch der Thiocyanatokomplex hergestellt werden. Eine Lösung von $0,6\text{M HClO}_4$ wurde mit NaSCN gesättigt und der Hydroxokomplex als Perchlorat $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}](\text{ClO}_4)_2$ zugegeben. Nach dem Erwärmen für 45 Min. auf 60° wurde mit einer alkoholischen Lösung von NaJ der neue Komplex ausgefällt und dann aus Wasser umkristallisiert. Derart erhielten wir den Rhodanokomplex als Jodid: $[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{NCS}]\text{J}_3$; rote Kristalle.

Das Salz enthält drei ionogene Jodatome. Die Thiocyanatgruppe wird mit AgNO_3 erst beim Erwärmen gefällt. Wiederum zeigt die Titrationskurve mit NaOH das charakteristische Puffergebiet der abstehenden Ammoniumgruppe, und das Spektrum gleicht demjenigen von $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}^{2+}$ (Fig. 2 und Tab. 1).

Salze mit dem Fluorokomplex $[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{F}]^{3+}$ konnten nicht kristallin gewonnen werden. Wenn man $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]\text{J}_2$ mit AgF in das Hydroxo-fluorid verwandelt, dieses in wässriger Flussäure löst und eindampft, so erhält man aber ein rotes Glas, dessen Lösung das erwartete Spektrum und bei der NaOH -Titration das Puffergebiet bei $\text{pH} 8$ zeigt.

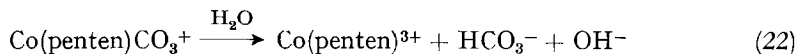
6. Weitere Anionokomplexe³⁾. – Der Nitrokomplex konnte ausgehend vom Hexanitrokobaltat(III) gewonnen werden. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ wurde in eine etwa 0,25 M Lösung von «penten» (als Monoperchlorat eingesetzt) eingetragen und erhitzt. Aus der Lösung konnte mit Natriumjodid und Alkohol ein gelbes Salz gefällt werden, das sich aus Wasser-Alkohol umkristallisieren liess. Die Analyse der gelben Kristalle entspricht der Zusammensetzung: $[\text{Co}(\text{penten})\text{NO}_2]\text{J}_2$. Alles Jod ist ionogen. Titration mit Säure liefert das Puffergebiet bei pH 8: $\text{Co}(\text{penten})\text{NO}_2^{2+} \rightarrow \text{Co}(\text{Hpenten})\text{NO}_2^{3+}$ und das Spektrum (Fig. 3) gleicht demjenigen von $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2^{2+}$ (Tab. 1).

Wenn man den festen Hydroxokomplex (als Jodid eingesetzt) in einer konzentrierten Lösung von Tetramethylammonium-hydrogencarbonat auflöst und dann das Gemisch stehen lässt (1 Tag), so bildet sich der Carbonatkomplex:

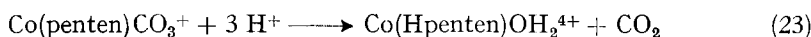


Durch Zugabe von Alkohol fällt das Hydrogencarbonat dieses komplexen Kations als Öl aus, welches nach einigen Tagen kristallisierte. Die Zusammensetzung der roten Kristalle entspricht der Formel $[\text{Co}(\text{penten})\text{CO}_3]\text{HCO}_3$.

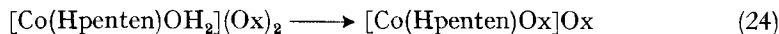
Das Spektrum der frischen Lösung entspricht demjenigen von $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3^+$ (Fig. 3, Tab. 1), was zeigt, dass der Ligand CO_3^{2-} nur eine einzige Koordinationsstelle besetzt. Die Farbe von $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3^+$ mit chelatartig gebundenem CO_3^{2-} ist deutlich blauer. In Lösung ist der Carbonatkomplex nur in Gegenwart von überschüssigem Hydrogencarbonat beständig. Löst man ihn einfach in Wasser, so wird die Lösung langsam gelb, wobei sich der Komplex mit 5 Chelatringen bildet:



Mit Säure entstehen fast augenblicklich CO_2 und der Aquokomplex:



Die Oxalato- und Sulfato-Komplexe konnten nur als Gläser isoliert werden: Die Lösung des Salzes $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]\text{J}_2$ wurde mit einem Überschuss von festem Silberoxalat und etwas freier Oxalsäure versetzt, nach dem Umsatz die Silbersalze abfiltriert und die Lösung zur Trockne eingedampft. Dabei spielt sich folgender Prozess ab:



Der getrocknete, rote, glasige Rückstand löst sich leicht in Wasser. Die Lösung zeigt ein Spektrum (Fig. 3), welches deutlich verschieden ist von demjenigen von $\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2^{4+}$. Es gelang aber nicht, die beigemengte überschüssige Oxalsäure abzutrennen und den Oxalatokomplex zu kristallisieren.

Für die Gewinnung des Sulfatkomplexes wurde das Jodid des Hydroxokomplexes mit Ag_2SO_4 in das Sulfat $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]\text{SO}_4$ verwandelt, ein Mol H_2SO_4 zugesetzt ($\rightarrow [\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2](\text{SO}_4)_2$), die Lösung eingedampft und der rote, glasige Rückstand im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet. Das Spektrum (Fig. 3) ist nicht charakteristisch, da Sulfatkomplexe etwa so absorbieren wie die entsprechenden Aquo-

³⁾ Der durch WERNER [22] geprägte Ausdruck Acidokomplexe sollte durch Anionokomplexe ersetzt werden wegen der Neudefinition des Begriffes Säure durch BRÖNSTED.

komplexe. Die Lösung des Glases zeigte aber eine Neutralisationskurve mit NaOH, in der das Puffergebiet $\text{Aquo-} \rightarrow \text{Hydroxo-Komplex}$ verschwunden war, während dasjenige der Deprotonierung der abstehenden Ammoniumgruppe (pH etwa 8) deutlich in Erscheinung trat.

SUMMARY

Several salts containing the cation $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$, in which the hexamin «penten» (formula: page 625) acts as a sexadentate ligand, have been synthesized and characterized. Its optical antipodes have been separated in some of the salts (Fig. 4), and the rate of racemization studied. In strongly alkaline solution one of the 5 chelate rings slowly opens and $\text{Co}(\text{penten})\text{OH}^{2+}$ is produced (Fig. 1), to which a first proton can be attached at the terminal NH_2 -group ($\rightarrow \text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}^{3+}$), and a second which converts the hydroxo-complex into the aquo-complex ($\rightarrow \text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}^{4+}$). The equilibria between $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$, $\text{Co}(\text{penten})\text{OH}^{2+}$, $\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}^{3+}$ and $\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2^{4+}$ have been elucidated, and the kinetics of the ring opening and ring closing reactions have been studied. Ring opening and ring closure take place with retention of configuration. It proved impossible to open two of the chelate rings of $\text{Co}(\text{penten})^{3+}$. Crystalline salts with cations of the general formula $\text{Co}(\text{penten})\text{X}^{3-\lambda}$ or $\text{Co}(\text{Hpenten})\text{X}^{4-\lambda}$, with $\text{X}^{\lambda-} = \text{OH}^-$, H_2O , F^- , Cl^- , Br^- , J^- , SCN^- , NO_2^- and CO_3^{2-} , have been obtained and characterized (Fig. 1, 2, 7 and Table 1).

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] FRANZPETER EMMENEGGER Dissertation ETH Juris-Verlag Zürich 1963.
- [2] G. SCHWARZENBACH & H. ACKERMANN *Helv.* 30 1798 (1947).
- [3] G. SCHWARZENBACH & P. MOSER *Helv.* 36 581 (1953).
- [4] G. SCHWARZENBACH, *Helv.* 32, 839 (1949).
- [5] H. A. WEAKLIEM & J. L. HOARD, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 549 (1959).
- [6] F. P. DWYER & F. L. GARVAN, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 4480 (1958).
- [7] L. GAUSS, P. MOSER & G. SCHWARZENBACH, *Helv.* 35, 2359 (1962).
- [8] C. K. JØRGENSEN, «Inorganic Complexes», Academic Press, London 1963.
- [9] M. LINHARD & M. WEIGL, *Z. anorg. Chem.* 266, 49 (1951).
- [10] M. LINHARD & M. WEIGL, *Z. anorg. Chem.* 278, 287 (1955).
- [11] A. V. KISS & D. V. CZEGLÉDY, *Z. anorg. Chem.* 235, 407 (1938).
- [12] L. E. ORGEL, «An Introduction to Transition-Metal Chemistry. Ligand-Field Theory», S. 92, Methuen-Verlag, London 1960.
- [13] F. DWYER & A. SARGESON, *J. physic. Chemistry* 60, 1331 (1956).
- [14] Y. SAITO, K. NAKATSU, M. SHIRO & H. KUROYA, *Bull. chem. Soc. Japan* 30, 795 (1957).
- [15] D. W. COOK, D. H. BUSCH & YONG AE IM, *Inorg. Chemistry* 1, 13 (1962).
- [16] D. H. BUSCH, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 2747 (1955).
- [17] G. SCHWARZENBACH & M. SCHELLENBERG, *Helv.* 48, 28 (1965).
- [18] J. BJERRUM, «Metalamine Formation in Solution», Thesis Kopenhagen 1941.
- [19] G. SCHWARZENBACH, *Helv.* 35, 2344 (1952).
- [20] F. O. ROSSINI *et al.*, «Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties», National Bureau of Standards, Washington 1952.
- [21] R. W. GURNEY, «Ionic Processes in Solution», McGraw-Hill Publishing Company, Ltd., London 1953.
- [22] A. WERNER, «Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie», Vieweg & Sohn, Braunschweig 1905.