

Neue Kobalt(III)-dimethylglyoximin-Komplexe mit ortho- und para-Äthyl-Anilin

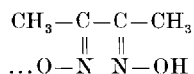
Von Cs. VÁRHELYI und S. KÖVENDI

Mit 8 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wurden 21 neue Komplexsalze vom Typus: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$ und 5 Nichtelektrolyte: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{X}]$ dargestellt. („DH“ = Dimethylglyoximinrest, „Amin“ = ortho- und para-Äthyl-Anilin, „X“ einwertige einfache oder komplexe Anionen.) Zur Klärung einiger Strukturfragen wurden spektrophotometrische Untersuchungen im UV- und IR-Bereich durchgeführt.

In früheren Arbeiten¹⁻⁸⁾ wurde festgestellt, daß aromatische und heterocyclische Amine, wie o-, m- und p-Toluidin, o- und p-Anisidin, o-, p-Phenetidin, Anilin, α - und β -Naphthylamin, Pyridin und β - und γ -Picolin leicht in die innere Koordinationssphäre der Kobalt-dimethylglyoximine eingebaut werden, wobei 2 Arten von Komplexen $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$ und $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{X}]$ entstehen, je nach den Reaktionsbedingungen wie pH, Molverhältnis oder Natur der Anionen, in denen „DH“ die Dimethylglyoximin-Gruppe:



bedeutet.

Die Koordinationsfähigkeit der aromatischen Amine ist dabei im allgemeinen von der Basenstärke und der Natur und Position der Substituenten im aromatischen Kern abhängig⁶⁻⁸⁾.

1) A. TSCHUGAEFF, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 2692 (1906).

2) A. W. ABLOW, Bull. Soc. chim. France, ser. **7**, 151 (1940).

3) A. W. ABLOW, Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R. [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] **97**, 1019 (1955).

4) A. W. ABLOW u. G. P. SIRZOVA, Zhur. obshehei Khim. **25**, 1304 (1955).

5) R. RIPAN, Cs. VÁRHELYI u. B. BÖHM, Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem. **1962**, 77.

6) R. RIPAN, Cs. VÁRHELYI u. L. SIMON, Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem. **1963**, 123.

7) R. RIPAN, Cs. VÁRHELYI u. B. BÖHM, Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem. **1963**, 115.

8) Cs. VÁRHELYI u. B. BÖHM, Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem. **1964**, 55.

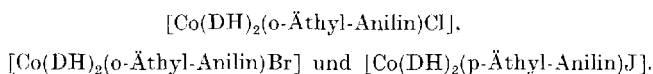
Jetzt haben wir einige Äthyl-Anilin-Derivate in bezug auf die Komplexbildung untersucht und gefunden, daß wie Anilin-, o-, m- und p-Toluidin ($pK = 9-10$) auch ortho- und para-Äthyl-Anilin ($pK = 9,58$, bzw. $8,93$) sehr leicht in die Kobaltdimethylglyoxime eingeführt werden können.

Elektrophile Substituenten, wie Cl, Br und NO_2 vermindern die Basizität der Stellungsisomeren Äthyl-Aniline, so daß 2-Äthyl-5-Chlor-Anilin, 2-Äthyl-5-Brom-Anilin, 2-Äthyl-4-Nitro-Anilin und 4-Äthyl-2-Nitro-Anilin zur Bildung der entsprechenden $[Co(DH)_2(Amin)_2]X$ und $[Co(DH)_2(Amin)X]$ Komplexe ungeeignet sind.

Bei Luftoxydation einer Lösung von Dimethylglyoxim und Kobalt(II)-acetat in Gegenwart eines Überschusses von o- oder para-Äthyl-Anilin (Molarverhältnis: 2:1:3) entstehen die Acetate der komplexen Kationen $[Co(DH)_2(\text{Äthyl-Anilin})_2]^+$.

Aus ihren Lösungen wurden durch doppelte Umsetzung 21 neue Komplexsalze hergestellt.

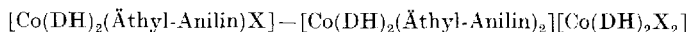
Bei einem Molarverhältnis $DH_2:Co^{++}:Amin = 2:1:1-2$ entstehen in Gegenwart von Ammoniumacetat Nichtelektrolyte der Art:



Die Stellungsisomeren Nitro-Nichtelektrolyte wurden aus $H[(Co(DH)_2(NO)_2)_2]$ und Äthyl-Anilin erhalten.

Der Nichtelektrolyt: $[Co(DH)_2(p\text{-Äthyl-Anilin})NO_2]$ und der binäre Elektrolyt: $[Co(DH)_2(p\text{-Äthyl-Anilin})_2][Co(DH)_2(NO_2)_2]$ sind koordinationspolymere Verbindungen.

Die meisten Koordinationspolymerpaare der Reihe:



mit $X = Cl, Br, I$ und NCS konnten wir nicht in reinem Zustand isolieren.

Neben den präparativen Arbeiten wurden auch spektroskopische Untersuchungen (UV, IR) durchgeführt.

Beschreibung der Versuche

$[Co(DH)_2(\text{ortho-Äthyl-Anilin})_2]$ acetat- und $[Co(DH)_2(\text{para-Äthyl-Anilin})_2]$ -acetat-Lösungen

23,2 g Dimethylglyoxim (0,2 Mol) wurden in 1000 ml Äthanol unter Zugabe von 36,3 g ortho- bzw. para-Äthyl-Anilin (0,3 Mol) unter Rühren auf dem Wasserbad; 24,9 g $Co(CH_3-COO)_2 \cdot 4 H_2O$ (0,1 Mol) in 300 ml Wasser gelöst und die Mischung beider Lösungen mit einem starken Luftstrom (10-12 Stunden) oxydiert. Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde filtriert und mit Wasser auf 2000 ml Volumen aufgefüllt. 1000 ml der Stammlösung „A“ enthalten 0,05 Mol $[Co(DH)_2(o\text{-Äthyl-Anilin})_2] \cdot \text{acetat}$, die von Stammlösung „B“ 0,05 Mol $[Co(DH)_2(p\text{-Äthyl-Anilin})_2] \cdot \text{acetat}$.

Aus ihnen wurden die übrigen 21 Salze durch doppelte Umsetzung gewonnen, die nach 4–12stündigem Stehen abgesaugt, dreimal mit wenig Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet wurden.

Die Löslichkeit dieser Komplexsalze im Wasser ist gering, besser in Äthanol.

Von den Stellungsisomeren ortho- und para-Äthyl-Anilin-Derivaten sind letztere heller gefärbt, und im allgemeinen im Wasser schlechter löslich.

[Co(DH)₂(ortho-Äthyl-Anilin)Cl] (XXII). Man löst 2,3 g Dimethylglyoxim (20 mMol) in 80–90 ml Äthanol unter Erwärmen und vermischt mit einer Lösung von 2,36 g CoCl₂ · 6 H₂O (10 mMol) und 4 g Ammoniumacetat in 15 ml Wasser. Nach der Kühlung werden 1,6 g o-Äthyl-Anilin (20 mMol) in 20 ml Äthanol hinzugefügt. Diese Mischung wird mit einem starken Luftstrom oxydiert (3–4 Stunden). Nach 24 Stunden wird die Kristallmasse abgesaugt, mit Äthanol und Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet. Ausbeute: 2,6 g (58% d. Th.). Braune rhomboedrische Tafeln.

Analyse: für [Co(C₄H₇N₂O₂)₂(C₂H₅–C₆H₄–NH₂)Cl] (447,8)
gef.: Co 12,70; N 18,69; ber.: Co 12,98; N 18,31.

[Co(DH)₂(ortho-Äthyl-Anilin)Br] (XXIII) entsteht analog bei der Luftyxydation einer Mischung von 2,3 g Dimethylglyoxim, 2 g NH₄Br, 2,9 g Co(NO₃)₂ · 6 H₂O, 4 g Ammoniumacetat und 1,6 g ortho-Äthyl-Anilin in 100 ml Äthanol 85%. Ausbeute: 4,0 g (89% d. Th.). Braune, rhomboedrische Prismen.

Analyse: für [Co(C₄H₇N₂O₂)₂(C₂H₅–C₆H₄–NH₂)Br] (492,3)
gef.: Co 11,50; N 14,60; ber.: Co 11,53; N 14,30.

[Co(DH)₂(para-Äthyl-Anilin)J] (XXIV) ebenso aus 2,3 g Dimethylglyoxim, 2,9 g Co(NO₃)₂ · 6 H₂O, 3,3 g KJ, 4 g Ammoniumacetat und 1,6 g para-Äthyl-Anilin in 100 ml Äthanol 80%. Ausbeute: 3,6 g (67% d. Th.). Braune, hexagonalische Prismen.

Analyse: für [Co(C₄H₇N₂O₂)₂(C₂H₅–C₆H₄–NH₂)J] (537,2)
gef.: Co 10,71; N 13,50; ber.: Co 10,97; N 13,10.

[Co(DH)₂(ortho-Äthyl-Anilin)NO₂] (XXV) desgleichen aus 3,9 g H[Co(DH)₂(NO₂)₂] H₂O (10 mMol), 2 g Ammoniumacetat und 0,5 ml Eisessig in 70 ml Äthanol nach Vermischen mit 1,2 g ortho-Äthyl-Anilin (10 mMol) und Verdampfen der Lösung bis zum 1/3 Volumen auf dem Wasserbade. Nach 5–6 Stunden die rektangulären gelborange Prismen filtrieren. Ausbeute: 2,5 g (55% d. Th.).

Analyse: für [Co(C₄H₇N₂O₂)₂(C₂H₅–C₆H₄–NH₂)NO₂] (456,4)
gef.: Co 12,66; N 18,52; ber.: Co 12,90; N 18,41.

[Co(DH)₂(para-Äthyl-Anilin)NO₂]H₂O (XXVI). Darstellung analog zu (XXV). Ausbeute: 2,9 g (63,5% d. Th.). Glänzende, hellbraune, rhomboedrische Prismen.

Analyse: für [Co(C₄H₇N₂O₂)₂(C₂H₅–C₆H₄–NH₂)NO₂] · H₂O (474,3)
gef.: Co 12,33; N 17,97; H₂O 3,90; ber.: Co 12,43; N 17,72; H₂O 3,80.

Versuche mit Ionenaustauschern

Die Komplexkationen: [Co(DH)₂(o-Äthyl-Anilin)₂]⁺ und [Co(DH)₂(p-Äthyl-Anilin)₂]⁺ adsorbieren sich leicht an Kationenaustauscherharze, wie Amberlit IR 120 (Gegenion: H⁺) aus verdünnten (0,2%) alkoholischen Lösungen der Nitrats. Die genannten Nichtelektrolyte wurden weder an Kationen- (Amberlit IR 120) noch an Anionenaustauschern [Amberlit IRA 400 (Gegenion Cl⁻)] adsorbiert.

Tabelle 1
Neu dargestellte Komplexsalze vom Typus $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Äthyl-Anilin})_2]_2\text{X}$

Nr.	Verbindung	Ausgangssubstanzen 100 ml Stammföslung A bzw. B	Ausbeute in g (% d. Th.)	Charakteristik	Mol- Gew.	Analyse ber. gef.
I.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-Äthyl-Anilin})_2] \cdot \text{NO}_3$	A + 1 g NaNO_3 /100 ml W.	2,5 84	Lange, braune Prismen	593,5	Co 9,93 N 16,52
II.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Äthyl-Anilin})_2] \cdot \text{NO}_3$	B + 1 g NaNO_3 /100 ml W.	2,35 79,4	Braune Prismen	593,5	Co 9,93 N 16,52
III.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Äthyl-Anilin})_2] \cdot \text{NCS}$	B + 5 g KCNS /400 ml W.	2,55 88	Gelbe, mikrokri- stallinische Masse	589,5	Co 10,00 NCS 9,85
IV.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Äthyl-Anilin})_2] \cdot \text{Br}$	B + 10 g NH_4Br /400 ml W.	2,35 77	Lange, braune Prismen	611,4	Co 9,64 Br 13,07
V.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Äthyl-Anilin})_2] \cdot \text{S}_2\text{O}_8$	B + 6 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ /400 ml W.	2,50 80,6	Goldfarbige, dünne Blättchen	1255	Co 9,38 SO_4 15,30
VI.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Äthyl-Anilin})_2] \cdot \text{HSO}_4$	B + 50 ml 40proz. H_2SO_4 nach 2 Wochen	2,50 79	Sehr schön er- wachsene romboedrische Kristalle	628,6	Co 9,37 SO_4 15,28
VII.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-Äthyl-Anilin})_2] \cdot \text{HSO}_4$	A + 50 ml 40proz. H_2SO_4	2,50 79	Große, braune Prismen	628,6	Co 9,37 SO_4 15,28
VIII.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Äthyl-Anilin})_2] \cdot \text{J}$	B + 3,2 g KJ in 400 ml W.	2,80 85	Kleine, dicke braune Prismen	658,4	Co 8,95 J 19,27
IX.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-Äthyl-Anilin})_2] \cdot \text{J}$	A + 3,2 g KJ /400 ml W.	2,70 83	Kleine, braune Prismen	658,4	Co 8,95 J 19,27
X.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Äthyl-Anilin})_2] \cdot \text{Cl}$	B + 2,6 g NH_4Cl /250 ml W.	1,1 39	Unregelmäßige, gelbe Platten	566,9	Co 10,39 Cl 6,25
XI.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-Äthyl-Anilin})_2] \cdot \text{ClO}_4$	A + 500 ml 1proz. HClO_4	2,6 82,5	Mikrokrist. braune Masse	630,9	Co 9,34

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	Ausgangssubstanzen 100 ml Stammflösung A bzw. B	Ausbeute in g (% d. Th.)	Charakteristik	Mol- Gew.	Analyse	
						ber.	gef.
XII.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p}\text{-}\ddot{\text{A}}\text{thyl-Anilin})_2] \cdot \text{ClO}_4$	B ÷ 450 ml 1proz. HClO_4	2,7 85,7	Gelber, mikro- kristalliner Niederschlag	630,9	Co 9,34	9,31
XIII.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o}\text{-}\ddot{\text{A}}\text{thyl-Anilin})_2] \cdot \text{BF}_4$	A + 1,1 g $\text{NaBF}_4/50$ ml W.	2,4 79	Gelber, mikro- kristalliner Niederschlag	618,3	Co 9,53 N 13,59	9,51 13,45
XIV.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p}\text{-}\ddot{\text{A}}\text{thyl-Anilin})_2] \cdot \text{BF}_4$	B ÷ 2,2 g $\text{NaBF}_4/50$ ml W.	2,5 79,1	Hellgelber, mikro- kristalliner Niederschlag	618,3	Co 9,53 N 13,59	9,45 13,40
XV.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p}\text{-}\ddot{\text{A}}\text{thyl-Anilin})_2] \cdot$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	B ÷ 3,1 g ERDMANN-Salz/ 500 ml W.	3,8 95	Gelbe mikrokrist. Masse	808,5	Co 14,58 N 20,80	14,55 20,60
XVI.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o}\text{-}\ddot{\text{A}}\text{thyl-Anilin})_2] \cdot$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{oxalat}]$	A + 3,0 g $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2$ $(\text{NO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4]/500$ ml W.	3,85 96	Gelbbraune, mikrokristalline Masse	804,5	Co 14,65 N 17,41	14,40 17,77
XVII.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p}\text{-}\ddot{\text{A}}\text{thyl-Anilin})_2] \cdot$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{oxalat}]$	B + 3,0 g $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2$ $(\text{NO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4]/500$ ml W.	3,8	Hellgelbe, mikro- krist. Masse	804,5	Co 14,65 N 17,41	14,44 17,66
XVIII.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o}\text{-}\ddot{\text{A}}\text{thyl-Anilin})_2] \cdot$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{malonat}]$	A + 3,2 g $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2$ $(\text{NO}_2)_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4]/500$ ml W.	3,7 92	Braune, mikro- krist. Masse	818,6	Co 14,40 N 17,11	14,25 17,26
XIX.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p}\text{-}\ddot{\text{A}}\text{thyl-Anilin})_2] \cdot$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{malonat}]$	B + 3,2 g $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2$ $(\text{NO}_2)_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4]/500$ ml W.	3,8 94	Hellbrauner mikrokristalliner Niederschlag	818,6	Co 14,40 N 17,11	14,12 17,28
XX.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p}\text{-}\ddot{\text{A}}\text{thyl-Anilin})_2] \cdot$ $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$	B + 3 g H $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ in 200 ml 40proz. Äthanol	2,3 50	Unregelmäßige braune Prismen	912,3	Co 12,91 N 18,42	12,88 18,29
XXI.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p}\text{-}\ddot{\text{A}}\text{thyl-Anilin})_2] \cdot$ $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCS})_2]$	B + 3,3 g H $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCS})_2]$ im 100 ml Äthanol	2,4 50	Große, braune Prismen	936,8	Co 12,58 N 12,40	12,55 12,23

Spektren

Die Lichtabsorption der Nichtelektrolyte wurde in 96proz. Äthanol gemessen (Abb. 1 und 2). Sie gehorcht in allen Teilen dem BEERSCHEN Gesetz. Die Absorptionsspektren zeigen 4–5 sehr wenig ausgeprägte Maxima (s. auch Tab. 2).

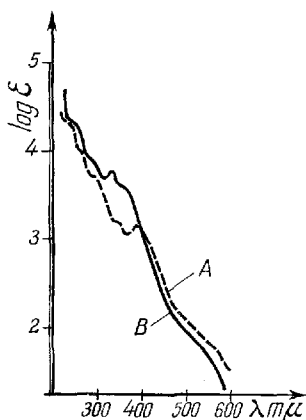


Abb. 1. Absorptionsspektren von:
 „A“ $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Äthyl-Anilin})\text{J}]$
 „B“ $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-Äthyl-Anilin})\text{Br}]$

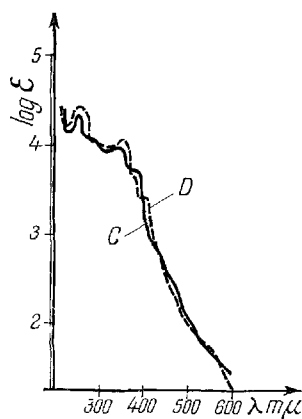


Abb. 2. Absorptionsspektren von:
 „C“ $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Äthyl-Anilin})\text{NO}_2]$
 „D“ $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-Äthyl-Anilin})\text{NO}_2]$

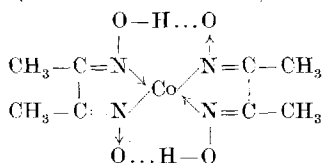
Tabelle 2

Die Intensitäten der Absorptionsbanden einiger Nichtelektrolyte vom Typus $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{X}]$

Verbindung	$\lambda_1 \text{ m}\mu$	$\log \epsilon_1$	$\lambda_2 \text{ m}\mu$	$\log \epsilon_2$	$\lambda_3 \text{ m}\mu$	$\log \epsilon_3$	$\lambda_4 \text{ m}\mu$	$\log \epsilon_4$
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Äthyl-Anilin})\text{J}]$	460 ⁱ	2,25	395	3,25	275 ⁱ	3,98	250 ⁱ	4,39
			350 ⁱ	3,16	305	3,70		
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-Äthyl-anilin})\text{Br}]$	540 ⁱ	1,80	375 ⁱ	3,55	310 ⁱ	3,70	250 ⁱ	4,40
	470 ⁱ	2,13	330 ⁱ	3,75	280 ⁱ	3,99		
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{-p-Äthyl-Anilin})\text{NO}_2]$	480 ⁱ	2,15	390	3,80	290 ⁱ	4,01	250	4,33
	450 ⁱ	3,50	350	4,09				
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-Äthyl-Anilin})\text{NO}_2]$	470 ⁱ	2,25	380	3,60	—	—	250	4,36
	420	3,35	350	3,90	—	—		

„i“ Inflexionspunkt.

Die Bande bei 250–240 $\text{m}\mu$ steht nach ABLOW⁹⁻¹⁰) in Beziehung zur Atomgruppe:



⁹⁾ A. W. ABLOW u. M. P. FILIPPOV, Zhur. neorg. Khim. [J. anorg. Chem.] **3**, 1565 (1958) russ.

¹⁰⁾ A. W. ABLOW u. M. P. FILIPPOV, Zhur. neorg. Khim. [J. anorg. Chem.] **4**, 2213 (1959) russ.

Die Ultrarotspektren der Nichteletrolyte (Abb. 3–7) wurden mit einem UR 10-Spektrophotometer (Carl Zeiss Jena) mit KBr-Technik gemessen.

In diesen Spektrogrammen werden bei 3250–3200 und 3130–3160 cm^{-1} die $\nu_{\text{H-N}}$ -Valenzschwingungsfrequenzen beobachtet (Verschiebung gegen die freien, nichtkoordinier-

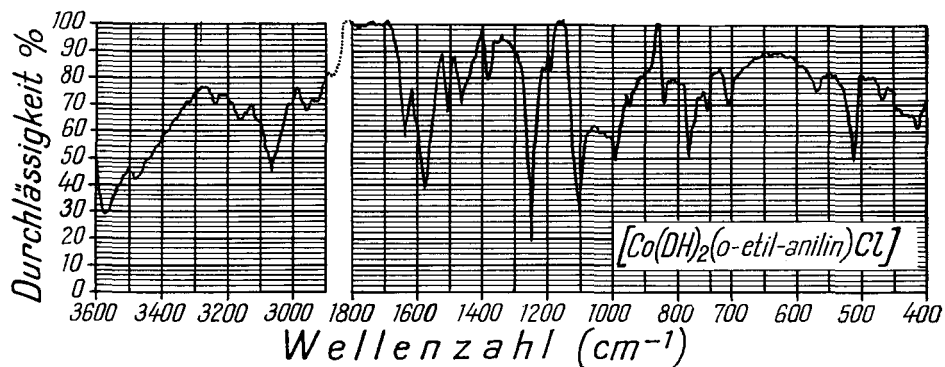


Abb. 3

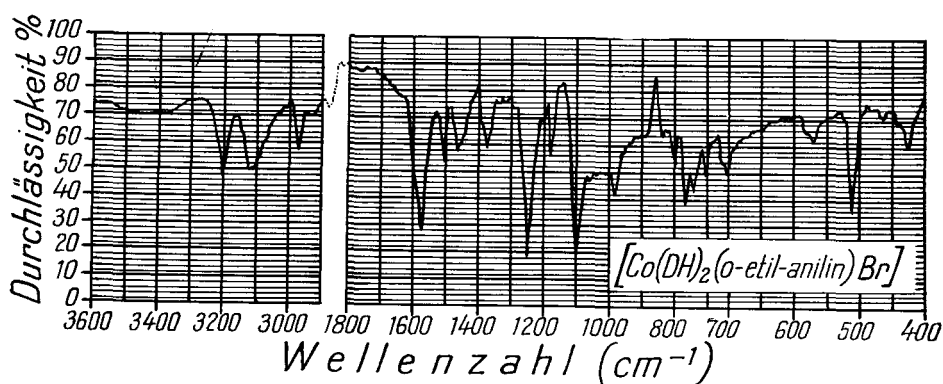


Abb. 4

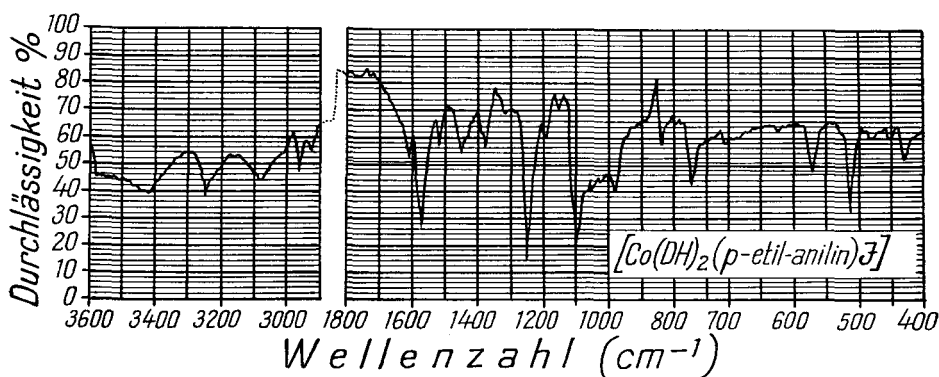


Abb. 5

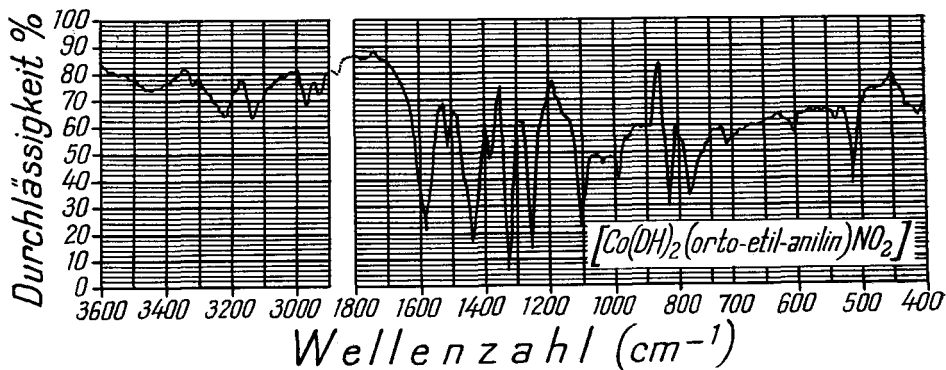


Abb. 6

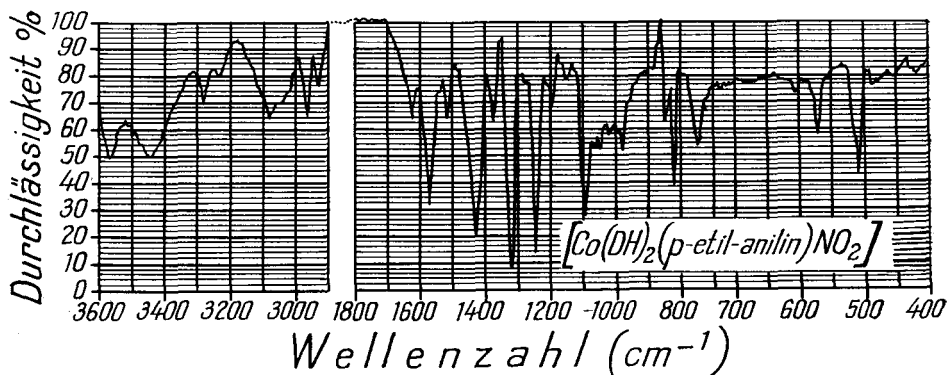


Abb. 7

Abb. 3—7. Ultrarotspektren der Nichtelektrolyte

ten Äthyl-Aniline um $150-200\text{ cm}^{-1}$, die $\text{Co}-\text{N}(\text{Amin})$ -Bindung hat dann einen kovalenten Charakter). Im Bereiche $1610-1500\text{ cm}^{-1}$ ist eine Überlagerung von $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, $\delta_{\text{N}-\text{H}}$ und $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ -Schwingungsfrequenzen erkennbar. Nach Literaturangaben¹¹⁾ wird die $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ -Valenzschwingung des freien Dimethylglyoximes bei kovalenter Komplexbildung von 1620 cm^{-1} nach niederen Werten verschoben, und deshalb ist wahrscheinlich die bei 1570 bis 1575 cm^{-1} auftretende Bande der $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ -Valenzschwingung zuzuordnen. Die Banden bei $1095-1100\text{ cm}^{-1}$ und 1240 cm^{-1} (sehr stark) gehören zu $\nu_{\text{N}-\text{O}}$ -Valenzschwingungen¹²⁾, von denen die erste der nichtionisierten Gruppe $\text{N}-\text{OH}$, die andere der ionisierten $\text{N}-\text{O}$ -Gruppe des Glyoxims entspricht.

In den Spektrogrammen der Nitro-nichtelektrolyte werden bei 1418 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} und bei 824 cm^{-1} die Valenzschwingungsfrequenzen $\nu_{\text{N}-\text{O}}$ und die Deformationsschwingungsfrequenzen $\delta_{\text{O}-\text{N}-\text{O}}$ der koordinierten Nitrogruppe wie bei den anderen Nitro-Kobalt(III)-aminen beobachtet.

¹¹⁾ R. E. RUNDLE u. M. PARASOL, J. chem. Physics **20**, 1487 (1952).

¹²⁾ R. BLINC u. D. HADZI, J. chem. Soc. [London] **1958**, 4536.

Es ist bemerkenswert, daß eine sehr schwache Bande bei $1720-1760\text{ cm}^{-1}$ auftritt (Abb. 4, 5, 6), welche nach Angaben von NAKAHARA¹³⁾¹⁴⁾ der intramolekularen Wasserstoff-Bindung des $\text{Co}(\text{DH})_2$ -Radikals zuzuordnen ist. Das Auftreten dieser schwachen Bande in den IR-Spektrogrammen der Bis-dimethylglyoximato-kobaltiate ist ein direkter Beweis für die Planarkonfiguration des $\text{Co}(\text{DH})_2$ -Restes. Unsere Ergebnisse beweisen, daß die o. e. Komplexe die Strukturen der Abb. 8 besitzen.

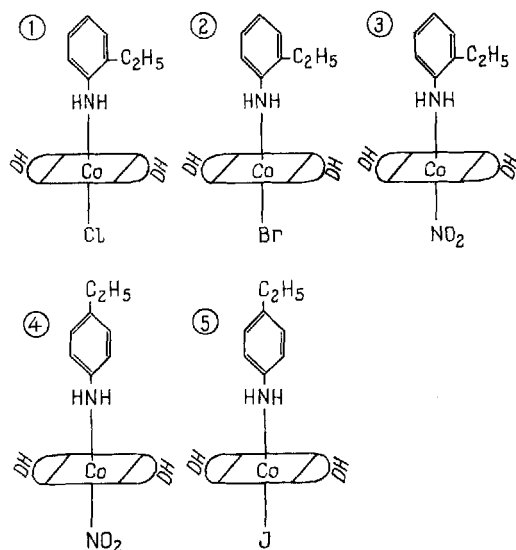


Abb. 8. Die möglichen Strukturformen der Nicht-elektrolyte. Mit X = Cl (1); Br (2); NO_2 (3, 4); J (5)

¹³⁾ A. NAKAHARA, Bull. chem. Soc. Japan **28**, 207 (1955).

¹⁴⁾ A. NAKAHARA, Bull. chem. Soc. Japan **28**, 473 (1953).

Cluj (Rumänien), Chemische Fakultät der Babeş-Bolyai-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Oktober 1965.