

GEMISCHTLIGANDKOMPLEXE

IV. TRENNUNG STEREOISOMERER KOMPLEXIONEN DES Co(III) MIT HILFE IONOPHORETISCHER METHODEN

E. BLASIUS UND B. A. BILAL

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, Berlin und Institut für Analytische Chemie und Radiochemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken (Deutschland)

(Eingegangen den 8. Juli 1964)

In einer Arbeit über Trennung, Isolierung und Untersuchung von Gemischtligandkomplexen der Platinelemente mit Hilfe hochspannungsimpulsiophoretischer Methoden versuchten BLASIUS UND PREETZ¹⁻⁴ erstmalig, eventuell auftretende Stereoisomere papierionophoretisch zu isolieren. Die erzielten und durch spektrophotometrische Methoden ausgewerteten Ergebnisse liessen jedoch keine allgemeingültigen Aussagen zu.

Die vorliegende Arbeit behandelt speziell das Problem der ionophoretischen Trennung stereoisomerer Komplexionen, und zwar mit und ohne Trägermedium.

Um sichere und genaue Angaben machen zu können, wird von den reinen *cis*- bzw. *trans*-Verbindungen des Co(III) ausgegangen, die in der Literatur bekannt und schon rein hergestellt worden sind.

Die Gegenüberstellung von Papierionophorese und trägerfreier Ionophorese dient der Klärung der Frage nach dem Einfluss des Trägermediums auf die Beweglichkeitsunterschiede der stereoisomeren Komplexionen im elektrischen Feld.

Ionophoretische Trennungen von stereoisomeren Komplexionen sind, soweit uns bekannt, noch nicht beschrieben worden. Bis 1958 wurden ausschliesslich Methoden, die auf der unterschiedlichen Löslichkeit entsprechender Salze beruhen, zur Trennung herangezogen. Ab 1958 folgten einige chromatographische Arbeiten⁵⁻⁸. Bei der Papierchromatographie⁵ lagen die R_F -Werte für die *cis*-Komplexionen immer höher als für die *trans*-Komplexionen. Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie⁶ wurden die stereoisomeren Kationen $[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2]^+$ getrennt. Hier wanderte das *trans*-Kation schneller als das *cis*-Kation. Als wesentlich für die Trennung wurde die Polarität des Laufmittels und nicht die Löslichkeit der Verbindungen angesehen.

ARBEITSBEDINGUNGEN

Für die Hochspannungspapierionophorese diente eine diskontinuierlich arbeitende analytische Kammer³ der Fa. Marggraf, Berlin.

Für die trägerfreie Ionophorese (Methode der wandernden Grenzflächen) wurde das in Fig. 1 dargestellte Gerät benutzt.

Die beiden Schenkel des U-Rohres sind mit Leitelektrolyt gefüllt, während in dem längeren mittleren Rohr eine gleichkonzentrierte Lösung des Gemisches der

Stereoisomeren eingebracht wird. Durch Öffnen des Verbindungshahnes wird vorsichtig eine Grenzschicht in dem U-Rohr erzeugt. Sehr gut haben sich ausserdem U-förmige dünnwandige Rohre ohne Ansatz mit einem Durchmesser von 4 mm bewährt. Die Lösung der *cis-trans*-Isomeren wird hier mit einer Injektionspritze oder Kapillare vorsichtig an den Boden des Rohres gebracht. Als Elektroden dienen 2 Platindrähte von 1.5 mm Durchmesser. Als Thermostat bietet sich das Flüssigkeitsbad des Kühlaggregats der analytischen Kammer an.

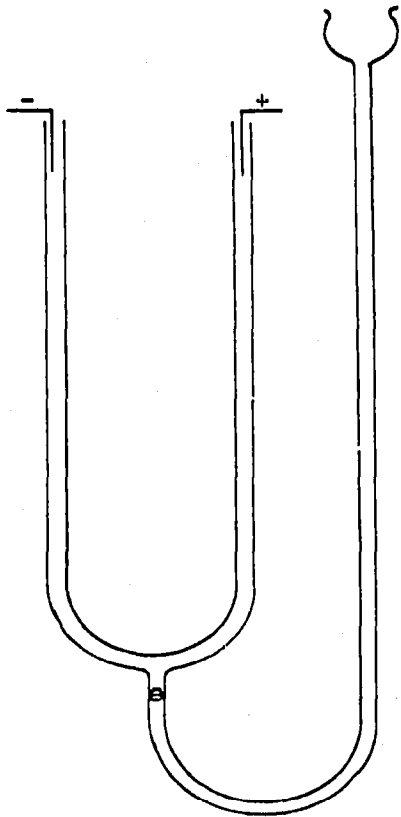


Fig. 1. Gerät für trägerfreie Ionophorese.

Zur Aufnahme der Absorptionskurven wurde das selbstregistrierende Spektralphotometer DK 2 der Fa. Beckmann verwendet. Der eingestellte Wellenlängenbereich lag zwischen 300–670 nm.

Folgende Co(III)-Komplexe wurden nach Literaturangaben rein hergestellt:

- trans*^{0,10}- bzw. *cis*¹¹- [Co en₂ Cl₂]Cl (grün bzw. violett),
- trans*¹²- bzw. *cis*¹²- [Co en₂ Br₂]Br (gelbgrün bzw. grau violett),
- trans*¹¹- bzw. *cis*¹¹- [Co en₂ (NCS) Cl]Cl (blauviolett bzw. rot),
- trans*¹³- bzw. *cis*¹³- [Co en₂ (NO₂)₂]NO₂ (gelb),
- trans*¹¹- bzw. *cis*¹¹- [Co en₂ (NH₃) Cl]Cl₂ (rot), und
- trans*¹¹- bzw. *cis*¹¹- [Co en₂ (NH₃)₂]Br₃ (gelb).

Ein grosser Nachteil der meisten Co(III)-Komplexe ist ihre Instabilität in wässrigen Lösungen, die in vielen Fällen zu Ligandenaustausch z.B. gegen H₂O führt. Es gelang jedoch durch Arbeiten, bei 0°C diese Schwierigkeit zu überwinden.

Zur Prüfung der Verbindungen auf Reinheit diene ein Vergleich der Lagen der Extremwerte in den Absorptionsspektren mit den Angaben aus der Literatur¹⁴. Die Absorptionsspektren sind bei 0°C aufgenommen worden. Bei dieser Temperatur sind alle untersuchten Verbindungen, wie aus der Literatur an Hand von Leitfähigkeitsmessungen^{10,14} zu entnehmen ist, gegen Ligandenaustausch stabil.

HOCHSPANNUNGSPAPIERIONOPHORESE

Von den sechs Gemischen stereoisomerer Komplexionen lassen sich vier einwandfrei trennen.

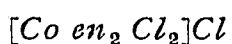
Der verwendete Acetatpuffer war 0.3 M an CH₃COOH und 0.2 M an CH₃COONa. Die Spannung betrug 3 kV, die Versuchstemperatur durchweg 0°C. Bei Verwendung von 3 Streifen von 5 cm Breite und 100 cm Länge stellte sich bei den oben erwähnten Bedingungen die Stromstärke auf ca. 70 mA ein. Um möglichst lange Wanderungsstrecken zu erzielen und gleichzeitig störende Sogeffekte auszuschalten, erfolgte die Auftragung 20 cm vom Anodenraum entfernt. Zur Erhaltung scharfer Banden war es notwendig, störende Diffusionseffekte zu unterdrücken. Die Konzentration der Auftragslösung wurde deshalb so gewählt, dass sie einerseits kleiner als die des Elektrolyten war und andererseits gross genug, um kräftige Banden zu erzeugen. Als günstigster Bereich für die Auswertung und den Vergleich der Trenneffekte ergab sich eine Konzentration von 0.01 M; aufgetragen wurden immer 0.005 ml Analysenlösung.

Um bei den Arbeiten die Möglichkeit eines Ligandenaustausches gegen H₂O auszuschliessen, wurden die Auftragslösungen jedesmal vor dem Versuchsbeginn frisch mit eiskaltem Wasser hergestellt.

Zur Beschränkung eventuell auftretender Inhomogenitäten des elektrischen Feldes oder der Kühlung auf ein Minimum wurden sowohl die reinen Lösungen als auch die Mischung auf einen einzigen Streifen aufgetragen. Dabei lag die reine *trans*-Verbindung oben, die reine *cis*-Verbindung unten und die Mischung in der Mitte. Die nach der Trennung durch farbige Zonen gekennzeichneten Pherogrammstreifen wurden anschliessend durch Ammonsulfidlösung gezogen, wobei sich schwarze CoS-Zonen mit schärferen Umrissen bildeten (Fig. 2). Die Unterschiede in den Wanderungsstrecken verschiedener Isomerenpaare sind jeweils auf die gleiche absolute Wegstrecke von 40 cm (Abstand Startpunkt-*trans*-Zone) bezogen worden.

Zur spektrophotometrischen Auswertung der Zonen wurde wie folgt verfahren:

Eine Mischlösung der Isomeren (0.1 M an jeder Komponente) wurde an 3 Stellen im Abstand von 5 cm auf einen 15 cm breiten Streifen aufgetragen (0.03 ml) und der Elektrophorese unterworfen. Zur Eluierung wurden die einzelnen farbigen Zonen (je drei) aus dem Pherogramm ausgeschnitten, zerkleinert und in ein nach unten zu verjüngtes Glasrohr gestampft. Anschliessend wurden langsam etwa 2 ml Eiswasser durch die Rohre gepresst und von den erhaltenen Lösungen sofort die Absorptionskurven aufgenommen.



Bei diesem Isomerengemisch zeigte sich nach Durchlaufen einer Wanderungsstrecke von 40 cm eine gute Trennung. Nach einer Elektrophoresedauer von 3 St. lagen die einzelnen Zonen der Mischung ca. 1.5 cm auseinander, wobei die grüne Zone

des *trans*-Kations der violetten des *cis*-Kations voraneilte. Dieser Wert stellt, wie auch bei allen anderen Komplexionen, einen Mittelwert aus 6 Einzelmessungen dar.

Fig. 2 zeigt als Beispiel das Pherogramm der getrennten Stereoisomeren. Analoge Pherogramme erhält man auch für die später beschriebenen Ionengemische. Das *trans*-Kation bildet immer die voraneilende Zone.

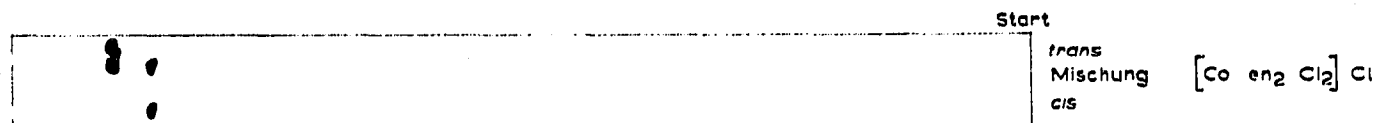
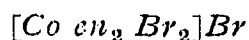


Fig. 2. Pherogramm der Stereoisomeren von $[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2]\text{Cl}$.

Die Absorptionsspektren der eluierten Zonen stimmten wie auch bei den folgenden Versuchen mit denen der reinen Verbindungen überein.



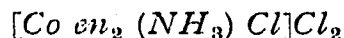
Nach 40 cm langer Wanderungsstrecke in *ca.* 3 Std. und 20 Min. lag eine Trennung der Zonen vor. Sie waren *ca.* 1.3 cm voneinander entfernt.



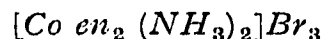
Die Isomeren dieser Verbindung zeigten einen grösseren Unterschied in den Wanderungsstrecken als die beiden anderen. Der Abstand der einzelnen Zonen betrug nach 40 cm Wanderungsstrecke *ca.* 1.8 cm.



Auch hier trennte sich die aufgetragene Mischung in 2 Zonen. Ihr Abstand betrug *ca.* 2 cm bei 40 cm Wanderungsstrecke. Da beide Isomere die gleiche Farbe und Absorptionsspektren aufweisen, ist die Trennung dadurch bewiesen, dass die Lage der Zonen mit denen der oben und unten liegenden *trans*- bzw. *cis*-Verbindung identisch ist.



Auch bei einer Wanderungsstrecke von 100 cm, die durch Zurückverlegen des Streifenendes mit den Komplexen an die Kathode und Einsetzen eines neuen Streifens erzielt wurde, zeigte sich keine Trennung. Die Bande hatte sich während dieser langen Elektrophoresedauer lediglich infolge Diffusion verbreitert.



Auch hier fand, wie bei den vorher erwähnten Komplexionen, keine Trennung statt. Trotz Gebrauch eines dritten Streifens wurde kein Effekt sichtbar.

Orientierende Untersuchungen über die Abhängigkeit der Trenneffekte von der Elektrolytkonzentration wurden nur mit dem Isomerengemisch $[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2]\text{Cl}$ durchgeführt.

Folgende Konzentrationen kamen zur Anwendung:

- (a) 0.3 M CH_3COOH und 0.2 M CH_3COONa
- (b) 0.6 M CH_3COOH und 0.4 M CH_3COONa
- (c) 0.9 M CH_3COOH und 0.6 M CH_3COONa .

Mit steigenden Konzentrationen musste mit verringerter Spannung und längerer Elektrophoresedauer gearbeitet werden, um wieder gleiche Wanderungstrecken zu erzielen. Bei Festlegung einer 20 cm langen Strecke und einer Mischungskonzentration von 0.01 M wurden für die Trennabstände folgende Mittelwerte erhalten: (a) 7 mm, (b) 9 mm und (c) 10.5 mm. Der Unterschied der Wanderungstrecken der stereoisomeren Komplexionen nimmt demnach mit steigender Elektrolytkonzentration zu.

IONOPHORESE OHNE TRÄGERMEDIUM

Für eine trägerfreie Ionophorese sind geringere Feldstärken ausreichend, da die Reibungswiderstände bedeutend kleinere Werte annehmen als bei der Papierionophorese. Hier treten grössere Wanderungsgeschwindigkeiten auf, wodurch eine Trennung möglicherweise erst nach Zurücklegung einer langen Wanderungstrecke erfolgt. Das wiederum kann zu störenden Diffusionserscheinungen führen. Alle diese Fragen lassen sich nur durch wiederholende Versuche klären, aus denen sich die optimalen Bedingungen in apparativer und verfahrensmässiger Hinsicht ergeben.

Als optimale Versuchsbedingung wurden ermittelt:

Feldstärke 10 V/cm (Spannung 220 V, Elektrodenabstand 22 cm) und Temperatur 0°C. Um die Diffusion weitgehend zu unterdrücken, wurde darauf geachtet, dass die Ionenstärke der zu trennenden Gemische ungefähr gleich der der Fremdionen im Leitelektrolyten war. Somit traten keine zusätzlichen Potentialgefälle im Elektrolyten auf.

Das U-förmige Elektrolysegefäss (Fig. 1) wird mit Leitelektrolyt bis etwa auf $\frac{2}{3}$ der Schenkelhöhe gefüllt, in das als Thermostat dienende Kühlbad getaucht und auf 0°C abgekühlt. Das Isomerengemisch löst man in dem gleichen Leitelektrolyten, wobei die Konzentration an jeder Komponente 0.1 M ist. Zur Erhöhung der Dichte und um ein Vermischen zu verhindern, wird der Analysenlösung 10 Gew.-% Zucker oder Harnstoff zugesetzt. Dieses Gemisch lässt man vorsichtig bis auf etwa $\frac{1}{3}$ der Schenkelhöhe einfließen.

Eine intensive Kühlung sorgt für die Abführung der Jouleschen Wärme und damit für eine Verschärfung der Trennzonen. Als Modellsubstanz diente das Isomerengemisch $[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2]\text{Cl}$.

Trennung mit Acetatpuffer als Leitelektrolyt

Mit dem Acetatpuffer (0.2 M CH_3COONa und 0.3 M CH_3COOH) als Leitelektrolyt und einer Elektrolysedauer von 10 Min. zeigte sich kein sehr befriedigendes Ergebnis. Eine unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeit der Isomeren war zwar zu bemerken, was man an der Verschiebung der Fronten erkennen konnte. Es traten eine grüne Zone, eine bläuliche Mischzone und eine violette Zone auf. Jedoch waren die Farbzonen nicht sehr scharf.

Trennung mit $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Zusatz

Die Trennungen liessen sich durch Steigerung der Leitelektrolytkonzentrationen besonders durch Zusatz von $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ verbessern. Der hier benutzte Leitelektrolyt war 0.2 M an CH_3COONa , 0.3 M an CH_3COOH und 0.2 M an $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Im Kathodenraum bildete sich am oberen Ende der Berührungszone Leitelektrolyt-Analysenlösung eine grüne Zone des schneller wandernden *trans*-Komplexes, im

Anodenraum an entsprechender Stelle eine solche des violetten *cis*-Komplexes.

Zur Identifizierung wurden die grüne und die violette Zone mit der Injektionspritze vorsichtig abgesaugt und ihre Absorptionsspektren aufgenommen. Diese waren mit denjenigen der reinen Verbindungen identisch.

Der Trenneffekt ist von der AlCl_3 -Konzentration abhängig. Es steigen auch hier wieder die Unterschiede in den Beweglichkeiten der Isomeren mit Zunahme der Elektrolytkonzentration.

Es wurde wie vorher beschrieben verfahren. Als Leitelektrolyt dienten wässrige Lösungen von $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und CH_3COOH , die 0,1 M, 0,2 M, 0,3 M, 0,4 M, 0,5 M an jeder der beiden Komponenten waren. Nach 20 Min. wurde die Zonenlänge (= Unterschiede der Wanderungstrecken) der violetten und der grünen Zone gemessen. Fig. 3 gibt das Ergebnis graphisch wieder.

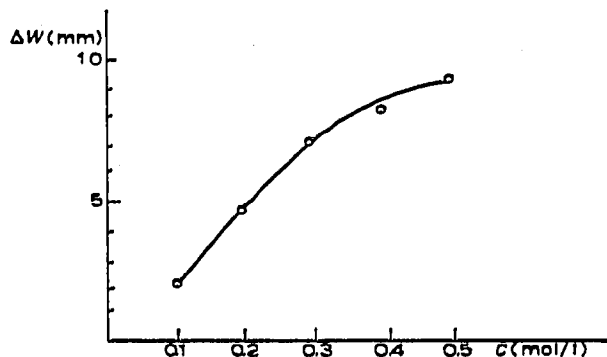


Fig. 3. Abhängigkeit des Trenneffektes von der AlCl_3 -Konzentration. ΔW = Unterschied der Wanderung = Zonenlänge.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Eine ionophoretische Trennung zweier Ionen lässt sich realisieren^{1,2}, wenn sie sich zumindest in einer der folgenden Größen unterscheiden: (a) Ionenladung, (b) effektiver Ionenradius oder (c) Masse. Die Größen (b) und (c) können durch unterschiedliche Solvathüllen verändert werden.

Die anorganischen stereoisomeren Komplexionen besitzen die gleiche Ladung und gleiche Masse. Zeigen diese Ionen eine unterschiedliche Wanderung im elektrischen Feld, so wird man vorerst annehmen, dass eine unterschiedliche Solvathülle für diese Erscheinung verantwortlich ist. Diese Frage muss jedoch gesondert untersucht werden.

Die vorliegende Arbeit lässt universelle Aussagen über die ionophoretische Trennbarkeit stereoisomerer Komplexionen nicht zu. Vielmehr hängt die Trennung von den individuellen Eigenschaften der einzelnen Komplexionen ab. Beim Wechsel der konfigurationsbestimmenden Liganden dürften die im Komplexion hervorgerufenen Polaritätsänderungen eine Rolle spielen. So sind *cis-trans*-Komplexionen, in denen durch den Konfigurationswechsel ein gewisser unterschiedlicher Dipolcharakter hervorgerufen wird, trennbar.

Möglicherweise ruft die Änderung des Dipolmomentes durch seinen Einfluss auf die Verteilung der umgebenden Ionenwolke einen unterschiedlichen Grad der Wechselwirkung hervor. Dadurch kann die abbremsende Kraft, die dem wandernden Ion entgegengesetzt ist, verschiedene Werte annehmen.

Diese Annahme stützt sich auf folgende experimentelle Ergebnisse:

(a) Die Wanderungsgeschwindigkeit der stereoisomeren Ionen ist nicht nur auf Trägermedien, sondern auch in trägerfreiem Medium unterschiedlich. Der Trenneffekt ist somit nicht auf Einflüsse des Trägermediums wie unterschiedliche Adsorptionskräfte oder dergleichen, sondern auf ein unterschiedliches Verhalten im elektrischen Feld zurückzuführen.

(b) Der Trenneffekt der stereoisomeren Ionen nimmt mit zunehmender Elektronegativität der die Konfiguration bestimmenden Gruppen zu. So bewirkt das elektronegravere Chlor als konfigurationsbestimmender Ligand einen besseren Trenneffekt als Brom. Ferner tritt beim *cis-trans* $[\text{Co en}_2 (\text{NO}_2)_2]^+$ ein grosser Trenneffekt auf, während *cis-trans* $[\text{Co en}_2 (\text{NH}_3)_2]^{3+}$ nicht getrennt wird. Der Stickstoff im NH_3 weist gegenüber dem NH_2 im en-Ring nur einen geringen Unterschied in der Elektronegativität auf.

Ebenso wie das *cis-trans*- $[\text{Co en}_2 (\text{NH}_3)_2]^{3+}$ lässt sich das *cis-trans*- $[\text{Co en}_2 (\text{NH}_3) \text{Cl}]^{2+}$ nicht trennen, da solche Komplexionen in bezug auf ihre Ladungsverteilung mit $[\text{Co} (\text{NH}_3)_5 \text{Cl}]^{2+}$ zu vergleichen sind und in dieser Hinsicht keine oder nur sehr geringe konfiguratив bedingte Änderung in der Dipoleigenschaft aufweisen.

(c) Der Trenneffekt ist von der Art und der Konzentration der Ionen abhängig, die die entgegengesetzte Ladung tragen und damit die Ionenwolke bilden. Wie das Kapitel Hochspannungspapierionophorese zeigt, werden die Trenneffekte mit steigender Elektrolytkonzentration grösser. Auch der Zusatz von $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bzw. die Erhöhung seiner Konzentration führte bei der trägerfreien Ionophorese zur Verbesserung der Trennung. Möglicherweise ist diese Verbesserung auf die Tatsache zurückzuführen, dass ein solcher Zusatz dafür sorgt, dass die Ionen, die die Ionenwolke bilden (in diesem Falle negative), im Überschuss vorhanden sind. AlCl_3 liefert 3 Chloridionen, während die elektrostatische Anziehungskraft des Al^{3+} durch die Hydratisierung mit 6 Molekülen Wasser abgeschirmt ist.

DANK

Für die Bereitstellung von Mitteln und Apparaten danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung.

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden eine Anzahl stereoisomerer Komplexionen des Co(III) sowohl mit Hilfe der Hochspannungspapierionophorese als auch mit der trägerfreien Ionophorese einwandfrei getrennt. Die Identität der isomeren Komplexionen wurde durch Aufnahme der Absorptionsspektren sichergestellt.

Die ionophoretische Trennung stereoisomerer Komplexionen hängt von ihren individuellen Eigenschaften ab.

Beim Wechsel der konfigurationsbestimmenden Liganden dürften die im Komplexion hervorgerufenen Polaritätsänderungen eine Rolle spielen.

SUMMARY

In the above work a number of stereoisomers of complex-ions of Co(III) were separated by means of high-voltage paper ionophoresis and also by means of carrier-free ionophoresis. The identity of the complex-ions was determined through their absorption spectra.

The ionophoretic separation of complex-ion stereoisomers depends on their individual properties.

At the exchange of the configuration-determining ligands, the polarity alteration brought about in the complex may play a role.

LITERATUR

- 1 W. PREETZ, *Dissertation TU Berlin*, 1963.
- 2 W. PREETZ UND E. BLASIUS, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 332 (1964) 140.
- 3 E. BLASIUS UND W. PREETZ, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 335 (1965) 1.
- 4 E. BLASIUS UND W. PREETZ, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 335 (1965) 16.
- 5 G. STEFANOVIĆ UND T. JANJIĆ, *Anal. Chim. Acta*, 19 (1958) 488.
- 6 E. BUCHER UND K. SUCHY, *Z. Anal. Chem.*, 165 (1959) 370.
- 7 F. H. POLLARD, A. J. BANISTER, W. J. GEARY UND G. NICKLESS, *J. Chromatog.*, 2 (1959) 372
- 8 H. SEILER, C. BIEBRICHER UND H. ERLLENMEYER, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 2636.
- 9 S. M. JÖRGENSEN, *J. Prakt. Chem.*, 39 (1889) 16.
- 10 A. WERNER UND C. HERTY, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 38 (1901) 341.
- 11 A. WERNER, *Ann. Chem.*, 386 (1912) 1, 48, 55, 56, 133-139, 141, 165, 166, 170, 194, 208, 211 und 228.
- 12 S. M. JÖRGENSEN, *J. Prakt. Chem.*, 41 (1890) 442.
- 13 A. WERNER UND E. HUMPHREY, *Ber.*, 34 (1901) 1719 und 1720.
- 14 *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Vol. 58, Kobalt, Part B, 1950.

J. Chromatog., 18 (1965) 134-141