

Kinetik und Mechanismus der Substitutionsreaktionen von Komplexverbindungen, 22. Mitt.:

Neue Derivate der Bis-dimethylglyoximato-diseleno-
cyanato-kobalt(III)-säure
und die Kinetik der Aquotisierung* des Komplexes

Von

Cs. Várhelyi, J. Zsakó und Z. Finta

Aus der Chemischen Fakultät der „Babeş-Bolyai-Universität“, Cluj,
Rumänien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Juli 1969; endgültige Fassung: 15. Januar 1970)

Es wurden 29 neue Komplexsalze der Säure: $\text{H}[\text{CoDim}_2^{**}(\text{NCSe})_2]$ erhalten. Spektrophotometrische Messungen wurden im UV- und IR-Bereiche durchgeführt. Die Kinetik der Aquotisierung der $[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]^-$ -Ionen wurde untersucht. Die Ergebnisse wurden mit den kinetischen Parametern der Aquotisierung der analogen $[\text{CoDim}_2\text{X}_2]^-$ -Ionen (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NCS}$) verglichen.

Kinetics and Mechanism of Substitution Reactions in Complex Compounds, XXII.: New Derivatives of Hydrogen Bis-(dimethylglyoximato-diselenocyanato)-cobaltic(III) Acid and Kinetics of the Hydrolysis of the $[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]^-$ Ion

A series of 29 novel complex salts of the acid $\text{H}[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$ has been prepared and characterized. UV, Vis. and IR spectra were recorded and the aquation kinetics of the $[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]^-$ ions studied. Results were compared with kinetic parameters of the aquation of the analogous $[\text{CoDim}_2\text{X}_2]^-$ ions, where $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{SCN}$.

Das Selenocyanation bildet mit Übergangsmetallen und Metall(II), (III)-aminen eine Reihe gut kristallisierender Salze.

Morgan und Burstall¹ haben das $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NCSe})_2$, Spacu und Ripan² $[\text{M}^{\text{II}}(\text{Urtp})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NCSe})_2$ bzw. $[\text{M}^{\text{II}}(\text{Pyridin})_4](\text{NCSe})_2$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$,

* Aquotisierung = Austausch eines Komplexliganden gegen Wasser.

** Dim = Dimethylglyoxim.

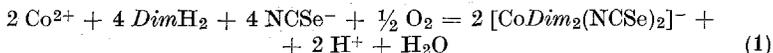
¹ G. Morgan und F. H. Burstall, J. Chem. Soc. **1927**, 1259.

² G. Spacu und R. Ripan, Bul. Soc. St. Cluj **4**, 3 (1928).

Mn, Zn), *Spacu* und *Macarovici*³ viele Metall(III)-amminsalze beschrieben. Metall- sowie Metall(II), (III)-ammin-Derivate der Quecksilberkomplexsäuren: $\text{H}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ und $\text{H}[\text{Hg}(\text{SCN})_3]$ wurden von *Rosenheim* und *Pritze*⁴ sowie von *Spacu* und *Armeanu*⁵ dargestellt und charakterisiert. *Ripan*⁶ hat eine Reihe von analytischen Methoden für die Bestimmung des NCSe^- -Ions in einfachen und Komplexsalzen ausgearbeitet.

Außer den oben erwähnten Verbindungen wurden auch andere Selenocyanatokomplexe, wie $[\text{Co}(\text{NCSe})_4]^{-2}$ ⁷, $[\text{Cr}(\text{NCSe})_6]^{-3}$ ⁸ und $[\text{Pt}(\text{SeCN})_6]^{-2}$ ⁹ erhalten und untersucht. Auch einige Selenocyanato-Derivate der α -Dioximino-Chelate des Kobalts wurden beschrieben^{10, 11}.

Wir haben gefunden, daß die Alkaliderivate der einbasischen Komplexsäure: $\text{H}[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$ durch Luftyoxidation der Komponenten in wäßrig-alkohol. Lösung nach der Gleichung



entstehen. Die $\text{H}[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$ -Säure kann man aus der Lösung des Komplexsalzes durch Zusatz von Salzsäure in Freiheit setzen.

Aus dem Verhalten des $[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]^-$ -Ions gegen Mineralsäuren schloß *Ablov*¹¹, daß die CNSe^- -Ionen in der inneren Koordinationssphäre durch das Selenatom an Kobalt gebunden sind.

Nach *Sabatini* und *Bertini*¹², *Cotton*⁷, *Burmeister* und Mitarb.¹³ liegen die C—N-Valenzschwingungsfrequenzen des CNSe -Restes bei den Selenocyanato-Komplexen des Platins und Palladiums bei 2130—2110 cm^{-1} , die C—Se-Frequenzen um 510—520 cm^{-1} . Bei den Isoselenocyanato-Komplexen, wie $[\text{Co}(\text{Py})_4(\text{NCSe})_2]$, $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCSe})_4]$ ⁷, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCSe})_6]$ ⁸, erscheinen diese Frequenzen bei 2110—2060 cm^{-1} bzw. bei 580—700 cm^{-1} . Im Falle von $\text{H}[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$ werden diese Frequenzen bei 2122 (s. s.) bzw. um 730 (s) und 580 (m) beobachtet, das heißt, daß das CNSe -Ion im Gegensatz zu der Annahme von *Ablov*

³ *G. Spacu* und *C. Gh. Macarovici*, Bul. Soc. St. Cluj **5**, 169 (1930); **6**, 95, 401 (1931/32).

⁴ *A. Rosenheim* und *M. Pritze*, Z. anorg. allgem. Chem. **63**, 275 (1909).

⁵ *G. Spacu* und *V. Armeanu*, Bul. Soc. St. Cluj **5**, 294 (1930), **6**, 64, 529 (1931/32).

⁶ *R. Ripan*, Z. analyt. Chem. **94**, 331, 335 (1933); **99**, 109 (1934); **100**, 405 (1934); **104**, 14 (1936); **105**, 410 (1936); **107**, 111 (1936).

⁷ *F. A. Cotton*, J. Inorg. Chem. **1**, 565 (1962).

⁸ *K. Michelson*, Acta Chem. Scand. **17**, 1811 (1963).

⁹ *G. B. Bruckton*, Ann. Chem. Pharm. **92**, 280 (1854).

¹⁰ *K. Burger* und *B. Pintér*, Magyar Kém. Folyóirat **73**, 209 (1967).

¹¹ *A. V. Ablov* und *N. M. Samus*, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. **133**, 1327 (1960).

¹² *A. Sabatini* und *J. Bertini*, J. Inorg. Chem. **4**, 956, 1665 (1965); **5**, 1025 (1966).

¹³ *J. L. Burmeister* und *H. Gystling*, Chem. Comm. **11**, 543 (1967).

über das Stickstoffatom gebunden ist, daß es sich in diesem Falle also um einen Isoselenocyanato-Komplex handelt.

Das IR-Spektrum der Säure $\text{H}[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$ ist in Abb. 1 wiedergegeben.

*Nakahara*¹⁴ bzw. *Hadzi* und *Blinc*¹⁵ beobachteten bei den anderen Bis-dimethylglyoximato-kobalt(III)-Chelaten, z. B. $\text{H}[\text{CoDim}_2\text{Cl}_2]$, um $2300\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ und $1670\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ schwache Banden. Diese wurden den OH-Valenz- bzw. Deformationsschwingungsfrequenzen der intramolekulären O—H...O-Wasserstoffbindungen (welche die erwähnten Chelatmoleküle stabilisieren) zugeordnet.

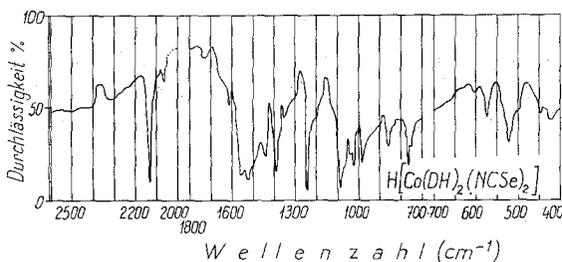


Abb. 1. Das Ultrarotspektrum von $\text{H}[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$

In diesem Falle erscheinen die $\nu\text{ O—H}$ bei $2320\text{--}2350\text{ cm}^{-1}$ (schw), bzw. $\delta\text{ O—H...O}$ bei $1720\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ (schw). Das Auftreten dieser Frequenzen ist ein direkter Beweis für die planare Konfiguration des CoDim_2 -Restes und für die *trans*-Anordnung der zwei NCSe^- -Gruppen. *Blinc* und *Hadzi*¹⁵ bestätigen, daß die bei 1091 und 1239 cm^{-1} auftretenden starken scharfen Banden in dem Spektrogramm des Ni(II) -dimethylglyoxim-Chelates zur N—O -Valenzschwingung gehören. Diese Banden sind im Spektrum des $\text{H}[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$ bei 1090 und 1240 cm^{-1} zu erkennen. Die Verschiebung der $\nu\text{ N—O}$ - im Spektrum der obenerwähnten Säure nach niedrigeren Werten als beim freien, nichtkoordinierten Dimethylglyoxim beweist unmittelbar den kovalenten Charakter von $\text{H}[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$.

$\text{H}[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$ ist eine mittelstarke Säure, leicht löslich in polaren org. Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid und Aceton. In Gegenwart von Reduktionsmitteln zersetzt sie sich leicht unter Selenabscheidung.

Das Absorptionsspektrum ihres NH_4 -Salzes folgt in allen Teilen dem Beerschen Gesetz und zeigt 3 gut ausgeprägte Maxima: λ_1 : 385 nm , $\lg \epsilon_1 = 4,1$, λ_2 : 300 nm , $\lg \epsilon_2 = 3,8$, und λ_3 : 250 nm , $\lg \epsilon_3 = 4,3$.

¹⁴ A. *Nakahara*, Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 473 (1955).

¹⁵ R. *Blinc* und D. *Hadzi*, J. Chem. Soc. **1958**, 4536.

Wir haben festgestellt, daß das $[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]^-$ -Ion für doppelte Umsetzungsreaktionen sehr geeignet ist. Die Komplexsäure bildet einige ammoniumsalzähnliche Verbindungen mit den Chlorhydraten einiger organischer N-Basen. Doppelte Umsetzungsreaktionen mit Kobalt(III)-Komplexen vom Hexammin- und Monoacido-pentammin-Typ geben keine festen kristallinen Produkte. Es wurden aber neue Salze mit Diacono-tetrammin-Typ-Kationen, wie $[\text{M}(\text{en})_2\text{X}_2]^+$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cr}$), erhalten.

Für die Säure $\text{H}[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$ ist sehr charakteristisch die Bildung der binären Salze mit $[\text{CoDim}_2(\text{Amin})_2]^+$ bzw. mit $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Amin})_2]^+$ -Kationen ($\text{NioxH}_2 = 1,2\text{-Cyclohexandiondioxim}$).

Die Komplexsäuren des Typs $\text{H}[\text{CoDim}_2\text{X}_2]$ aquotisieren sich in wäßrigen Lösungen. Im Falle der Halogeno-derivate findet diese Aquotisierungsreaktion in zwei Stufen statt:



Die Kinetik dieser Reaktionen für $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NCS}$ wurde von uns in vorhergehenden Arbeiten¹⁶⁻¹⁹ untersucht.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Aquotisierung der Säure $\text{H}[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$ berichtet.

Die kinetischen Messungen wurden in Anwesenheit von $5 \cdot 10^{-3}$ Mol HNO_3 , um die basische Hydrolyse zu verhindern, ausgeführt. Für die Verfolgung der Reaktion wurden zwei unabhängige analytische Verfahren benützt, die übereinstimmende Ergebnisse lieferten.

Die graphische Darstellung von $\lg \frac{a}{a-x}$ gegen die Zeit ist in Abb. 2 wiedergegeben.

Wie daraus ersichtlich, ist die Reaktion von erster Ordnung bezüglich der Komplexsäure. Die vollständige Linearität der Kurven spricht dafür, daß ausschließlich die Reaktion (2) stattfindet und weder Reaktion (3) noch die Reaktion (2) in entgegengesetzter Richtung verlaufen kann. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden aus der Neigung der Geraden ermittelt. Diese Konstanten erster Ordnung sind in Tab. 1 gegeben.

¹⁶ J. Zsakó, Cs. Várhelyi und Z. Finta, Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem. **14** [1], 51 (1969).

¹⁷ Cs. Várhelyi, Z. Finta und J. Zsakó, Rev. Roum. Chim. **14**, 1133 (1969).

¹⁸ Z. Finta, J. Zsakó und Cs. Várhelyi, Z. physik. Chem. **242**, 200 (1969).

¹⁹ Z. Finta, Cs. Várhelyi und J. Zsakó, J. Inorg. Nucl. Chem. im Druck.

Die graphische Darstellung der $\lg k$ -Werte gegen $1/T$ zeigte eine gute Linearität. Die Methode der kleinsten Quadrate ergab für die Arrheniusparameter der Reaktion (2) die folgenden Werte:

$$E_a = 33,0 \pm 1,0 \text{ kcal/Mol, } \lg Z = 16,1 \pm 2,1.$$

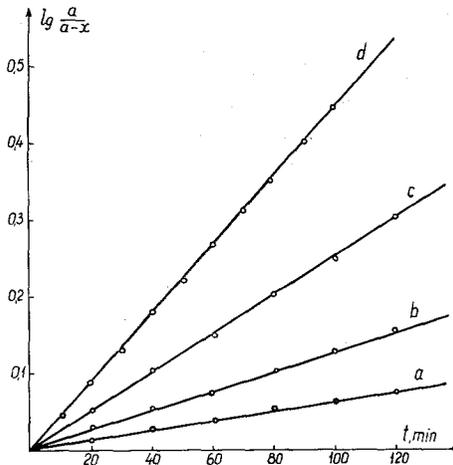


Abb. 2. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten; a: bei 75° C, b: bei 80° C, c: bei 85° C, d: bei 90° C

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (2)

t, °C	$k \cdot 10^5, \text{s}^{-1}$	
	gravimetrisch	potentiometrisch
75	2,30	2,39
80	4,89	4,79
85	9,39	9,20
90	17,11	16,9

Die Fehler wurden aus der Standarddeviation der experimentellen Punkte, mit Hilfe der tabellierten $t_{0,95}$ -Werte, erhalten.

Das kinetische Verhalten der Komplexsäuren $\text{H}[\text{CoDim}_2\text{X}_2]$ in wäßrigen Lösungen ist unterschiedlich und hängt von der Natur der koordinierten Anionen (X) ab. Wenn $X = \text{Cl}, \text{Br}$ oder J ist, findet die erste Stufe der Aquotisierung vollständig statt und ist von Reaktion (3) gefolgt. Wenn $X = \text{NCS}$ oder NCSe ist, verläuft die Aquotisierung nur bei höheren Temperaturen und mit viel kleineren Geschwindigkeiten.

Im Falle der Dithiocyanatosäure verläuft die zweite Stufe der Aquotisierung gar nicht, und die erste Stufe führt zum Gleichgewicht.

Ein ähnliches Gleichgewicht kann sich bei der Diselenocyanatosäure nicht einstellen, weil die Selenocyanato-Ionen in sauren Lösungen, besonders bei höheren Temperaturen, sehr unbeständig sind. Die praktische Abwesenheit der freien NCSe^- -Ionen verhindert, daß die Reaktion (2) in entgegengesetzter Richtung verläuft.

Um einen quantitativen Vergleich der Ergebnisse zu ermöglichen, haben wir in Tab. 2 einige kinetische Daten für die Aquotisierung der Komplexsäuren $\text{H}[\text{CoDim}_2\text{X}_2]$ zusammengestellt. Diese Tabelle enthält die Geschwindigkeitskonstanten bei 50°C , welche im Falle der Halogeno-Derivate in unseren vorläufigen Arbeiten¹⁶⁻¹⁸ experimentell bestimmt und für die Dithiocyanato-¹⁹ und Diselenocyanato-Säure nach der Arrheniusgleichung extrapoliert wurden. In derselben Tabelle sind auch die Aktivierungsenergie, $\lg PZ$ und die Aktivierungsentropie-Werte gegeben.

Tabelle 2. Vergleich der kinetischen Parameter der Aquotisierungsreaktion der Komplexsäuren $\text{H}[\text{CoDim}_2\text{X}_2]$

X	Cl	Br	J	NCS	NCSe
$k \cdot 10^5$ bei 50°C , s^{-1}	716	362	32,2	0,080	0,044
E_a , kcal/Mol	$24,1 \pm 0,6$	$24,4 \pm 0,4$	$25,9 \pm 0,3$	$32,2 \pm 0,4$	$33,0 \pm 1,0$
$\lg PZ$	14,1	14,1	14,0	15,7	16,1
ΔS^\ddagger , kcal/grad, Mol	5,9	5,9	5,3	12,9	14,7

Bei Vergleich dieser Daten kann man eine systematische Änderung der Geschwindigkeitskonstanten und der Aktivierungsenergien beobachten, die in Zusammenhang mit der Co—Ligand-Bindungsstärke sein muß. Die Verminderung der Geschwindigkeitskonstanten in der Folge $\text{Cl} > \text{Br} > \text{J} > \text{NCS} > \text{NCSe}$ und die Erhöhung der Aktivierungsenergie in der Reihe $\text{Cl} < \text{Br} < \text{J} < \text{NCS} < \text{NCSe}$ spricht für die Erhöhung der Bindungsstärke in derselben Reihenfolge. Wenn in allen untersuchten Komplexsäuren die Co—Ligand-Bindung denselben Charakter hätte, wäre es möglich, die obigen Daten mit den nukleophilen oder Elektronendonoren-Konstanten der koordinierten Anionen²⁰

Cl^-	Br^-	SCN^-	J^-
1,24	1,51	1,83	2,06

in Zusammenhang zu bringen. Im Falle der Halogenionen sind diese Konstanten in sehr guter Übereinstimmung mit den obigen kinetischen

²⁰ F. Basolo und R. C. Pearson, Mechanism of Inorganic Reactions, Wiley, New York, 1954, I. Ed., S. 93.

Daten, und sie erklären sogar die größere Differenz zwischen den Bromo- und Jodo-Derivaten, im Vergleich zu den Chloro- und Bromo-Säuren. Die Erhöhung dieser Elektronendonorkonstanten bedeutet die Erhöhung des kovalenten Charakters der entsprechenden Co—Ligand-Bindung, und natürlich auch die Erhöhung der Aktivierungsenergie, die für die Spaltung der Bindung nötig ist.

Die bei den Thiocyanato- und Selenocyanato-Säuren beobachteten viel größeren Aktivierungsenergien weisen auf einen andersartigen Charakter der Co—NCS bzw. Co—NCSe-Bindung als in den Halogenosäuren hin; sie stellen einen experimentellen Beweis für das Vorliegen starker π -Bindungen dar.

Die Anionen der untersuchten Komplexsäuren gehören zur Symmetriegruppe D_{2h} , wie das aus der oben gegebenen geometrischen Konfiguration leicht ersichtlich ist. In einem Kristallfeld der Symmetrie D_{2h} sind die d-Orbitale des Zentralions in $2 A_g$, B_{1g} , B_{2g} und B_{3g} aufgespalten. In den NCS⁻ und NCSe⁻-Ionen kann man zwei orthogonale delokalisierte π -Bindungssysteme annehmen, deren antibindende Orbitale mit den besetzten B_{2g} - und B_{3g} -Orbitalen des Kobalts π -Bindungen zwischen Co und Ligand bilden können.

Um den erhaltenen kinetischen Daten eine halbquantitative Erklärung zu geben, haben wir in erster Näherung die Energieniveaus der Molekülorbitale des delokalisierten π -Systems in den koordinierten Ionen in der Hückelschen Näherung ermittelt.

Die Säkular determinante für ein π -System in NCX⁻ kann man folgenderweise aufschreiben:

$$\begin{vmatrix} \alpha_N - \varepsilon & \beta_{NC} & 0 \\ \beta_{CN} & \alpha_C - \varepsilon & \beta_{CX} \\ 0 & \beta_{XC} & \alpha_X - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (5)$$

Die Matrixelemente α_N , α_X , β_{CN} und β_{CX} waren auf dem gewöhnlichen Wege als

$$\alpha_X = \alpha_C + h_X \beta_{CC} \quad \text{und} \quad \beta_{CX} = k_{CX} \beta_{CC}$$

approximiert worden. Für h_X wurde die Differenz der Paulingschen Elektronegativitäten eingesetzt, d. h.

$$h_N = 0,5, \quad h_S = 0, \quad h_{Se} = -0,1.$$

Für den Koeffizienten k_{CX} wurden im Falle des Stickstoffs und Schwefels die von Streitwieser²¹ vorgeschlagenen Werte $k_{CN} = 1$ und $k_{CS} = 0,8$ genommen. Im Falle des Selen stand kein Zahlenwert zur Verfügung.

²¹ A. Streitwieser, Molecular orbital theory, Wiley, New York, 5. Kapitel.

Im allgemeinen ist es üblich, die Integrale in der folgenden Form zu approximieren:

$$\beta = K \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} S_{12},$$

wo K ein numerischer Koeffizient und S_{12} das Überlappungsintegral ist. Da $\alpha_{\text{Se}} < \alpha_{\text{C}}$ und $S_{\text{CSe}} < S_{\text{CS}}$ ist, liegt es nahe, für k_{CSe} einen kleineren Wert als für k_{CS} anzunehmen. Die Rechnungen wurden mit dem Wert $k_{\text{CSe}} = 0,6$ durchgeführt. Die obigen Werte wurden in Gl. (5) eingesetzt; durch Lösung der erhaltenen Gleichungen wurden die Energieniveaus ϵ ermittelt.

Die Ergebnisse sind in der Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Die Energieniveaus der Molekularorbitale an den Ionen NCS^- und NCSe^-

	NCS^-	NCSe^-
ϵ_1	$\alpha + 1,473 \beta$	$\alpha + 1,380 \beta$
ϵ_2	$\alpha + 0,187 \beta$	$\alpha + 0,055 \beta$
ϵ_3	$\alpha - 1,160 \beta$	$\alpha - 1,035 \beta$

Wie aus diesen Rechnungen hervorgeht, sind die Energieniveaus der Bindungsorbitale höher im NCSe^- -Ion. Das Antibindungsorbital hat dagegen eine etwas niedrigere Energie. Folglich wird die Co—Ligand- π -Bindung in den Selenocyanato-Komplexen stärker als in den Thiocyanato-komplexen sein. Diese Folgerung ist in guter Übereinstimmung mit der erhaltenen höheren Aktivierungsenergie.

Die positiven Aktivierungsentropie-Werte sprechen für einen $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus. Da die Dissoziation der ursprünglichen Komplexpartikel zur Verminderung der elektrischen Ladung führt, vermindert sich die Hydratation, und der positive Entropieeffekt ist leicht erklärlich.

Das Entstehen der π -Bindungen erhöht im Falle der Thiocyanato- und Selenocyanato-Komplexe die Ladungsdichte an den Liganden und verstärkt so die Hydratation. Einen $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus annehmend, ist also auch die Reihenfolge der Aktivierungsentropie-Werte erklärlich.

Experimenteller Teil

Darstellung von $\text{NH}_4[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

16,1 g Dimethylglyoxim (0,14 Mol) und 28,8 g Kaliumselenocyanid (0,20 Mol) werden in 600 ml heißem Äthanol gelöst. (Das KCNSe wurde durch Zusammenschmelzen von KCN und Selen erhalten²².) 17,5 g Kobalt-

²² W. C. Ferneliuss, Inorganic Syntheses, McGraw-Hill, New York, 1946, II. Band, S. 186.

(III)-acetat (0,07 Mol) werden in 150 ml Wasser gelöst. Die Mischung beider Lösungen wird mit einem starken Luftstrom 6—8 Std. oxydiert. Nach Beendigung der Oxydation werden die Oxydationsnebenprodukte und auch etwas rotes Selen abfiltriert und die braune Lösung mit festem NH_4NO_3 gesättigt. Nach kurzer Zeit fällt das Ammoniumsalz in glänzenden braunen trigonalen Prismen aus. Ausb. 70% d. Th.

$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NCSe})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 10,30, N 17,16, H_2O 9,46.
Gef. Co 10,40, N 17,10, H_2O 9,70.

Darstellung von $\text{H}[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$

15 g $\text{NH}_4[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ werden in 1200 ml Wasser gelöst, filtriert und mit 800 ml HCl (1 : 2) behandelt. Nach 10 Min. werden die ausgeschiedenen rotbraunen Kristalle abfiltriert, mit Methanol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet; Ausb. 80% d. Th.

$\text{H}[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$. Ber. Co 11,79, N 16,67.
Gef. Co 11,60, N 16,82.

Darstellung von Amin · $\text{H}[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$ -Salzen

10 mMol Chlorhydrat des entsprechendenamins werden in 20—50 ml Wasser gelöst und mit 3 mMol $\text{H}[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$ in 3—4 ml Dimethylformamid behandelt. Nach 2—12stdg. Stehen wurde gesaugt (s. Tab. 4).

Tabelle 4. Derivate von $\text{H}[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$ mit N-Basen

Nr.	Verbindung	MG. ber.	Ausb., % d. Th.	Charakteristik	Analyse	
					Ber.	Gef.
1.	$\text{Et}_4\text{N} \cdot R$	630,5	30	Große, braune tetragonale Prismen	Co 9,34 N 15,55	9,50 15,40
2.	Phenanthrolin · HR	680,4	40	Lange, dünne, gelbbraune Nadeln	Co 8,05	8,18
3.	α, α' -Dipyridyl · HR	656,4	20	Aggregate aus kleinen Nadeln	Co 8,98	8,81
4.	Oxychinolin · HR	645,2	35	Quadratische rotbraune Plättchen	Co 9,13 N 15,20	9,22 15,35

$R = [\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]^-$.

Darstellung von Kobalt(III)-ammin-Salzen der $\text{H}[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$ -Säure

10 mMol Kobalt(III)-ammin-Komplex des Diacido-tetrammin-Typs werden in 100—150 ml Wasser gelöst und mit 5 mMol $\text{NH}_4[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$ in 60—80 ml Wasser (oder 5 mMol $\text{H}[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$ in 6—8 ml DMF) behandelt. Nach 15—30 Min. wird die kristalline Masse abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet (s. Tab. 5).

Darstellung von $[\text{CoDim}_2(\text{Amin})_2][\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$

und $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Amin})_2][\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$ binäre Komplexsalze

Für die doppelte Umsetzung verwendet man 5 mMol $[\text{CoDim}_2(\text{Amin})_2]\text{Br}$ bzw. $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Amin})_2]\text{Br}$ in 100—150 ml 50proz. Äthanol und 5 mMol

Tabelle 5. Derivate von $H[CoDim_2(NCSe)_2]$ mit Kobalt(III)-amminen

Nr.	Verbindung	MG. ber.	Ausb., % d. Th	Charakteristik	Analyse	
					Ber.	Gef.
5.	<i>trans</i> - $[Co(en)_2Cl_2] \cdot R$	748,9	45	Lange, dünne, gelbbraune Prismen	Co 15,74 N 18,71	15,85 18,72
6.	<i>cis</i> - $[Co(en)_2Cl_2] \cdot R$	748,9	40	Braune Prismen	Co 15,74 N 18,71	15,63 18,79
7.	<i>trans</i> - $[Co(en)_2Br_2] \cdot R$	837,9	60	Glänzende, braune, dünne, rhomb. Platten	Co 14,07 N 16,71	14,25 16,85
8.	<i>cis</i> - $[Co(en)_2(NCS)_2] \cdot R$	794,2	40	Rotbraune, faserige Prismen	Co 14,84 N 21,16	14,75 21,30
9.	<i>cis</i> - $[Co(en)_2(NO_2)_2] \cdot R$	770,1	35	Gelbbraune, rhomb. Prismen	Co 15,30	15,20
10.	<i>trans</i> - $[Co(Pyridin)_4Cl_2] \cdot R$	945,3	75	Aggregate aus hellbraunen, kleinen Prismen	Co 12,47 N 14,82	12,55 15,10

Tabelle 6. Binäre Komplexsalze vom Typus $[CoDim_2(Amin)_2][CoDim_2(NCSe)_2]$

Nr.	Verbindung	MG. ber.	Ausb., % d. Th	Charakteristik	Analyse	
					Ber.	Gef.
11.	$[CoDim_2(Pyridin)_2] \cdot R$	946,6	95	Glänzende, unregelmäßige, kleine Platten	Co 12,45 N 17,75	12,55 17,83
12.	$[CoDim_2(\beta\text{-Picolin})_2] \cdot R$	974,5	95	Braune, mikrokrist. Masse	Co 12,08 N 17,24	12,16 17,00
13.	$[CoDim_2(Anilin)_2] \cdot R$	974,5	75	Braune, ovale Platten	N 17,24	17,10
14.	$[CoDim_2(p\text{-Toluidin})_2] \cdot R$	1002,5	65	Schimmernde, gelbe Nadeln	Co 11,76	11,84
15.	$[CoDim_2(Benzylamin)_2] \cdot R$	1002,5	75	Aggregate aus faserigen, braunen Prismen	Co 11,76 N 16,76	11,58 16,55
16.	$[CoDim_2(o\text{-Äthylanilin})_2] \cdot R$	1030,6	65	Braune, hexagonale Platten	Co 11,44 N 16,31	11,37 16,40
17.	$[CoDim_2(p\text{-Äthylanilin})_2] \cdot R$	1030,6	60	Braune, rhomb. Platten	Co 11,44 N 16,31	11,52 16,19
18.	$[CoDim_2(m\text{-Xylidin})_2] \cdot R$	1030,6	55	Gelbbraune Nadeln	Co 11,44	11,36
19.	$[CoDim_2(p\text{-Phenetidin})_2] \cdot R$	1062,6	50	Glänzende, große rhomb. Platten	Co 11,10 N 15,83	11,25 15,88
20.	$[CoDim_2(o\text{-Phenetidin})_2] \cdot R$	1062,6	60	Schimmernde, unregelmäßige Prismen	Co 11,10	11,23
21.	$[CoDim_2(NH_3)_2] \cdot R$	822,3	70	Dünne, gelbbraune rhomb. Platten	Co 14,33 N 20,43	14,40 20,49

$\text{NH}_4[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$ in 60–80 ml Wasser (oder 5 mMol $\text{H}[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$ in 6–8 ml *DMF*). Nach 30–60 Min. wird der kristallisierte Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet (s. Tab. 6 und 7).

Tabelle 7. Salze vom Typus $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Amin})_2][\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$

Nr.	Verbindung	MG. ber.	Ausb., % d. Th	Charakteristik	Analyse	
					Ber.	Gef.
22.	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{NH}_3)_2] \cdot R$	874,4	50	Gelbe rhomb. Prismen	Co 13,48 N 19,22	13,60 19,45
23.	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{p-Anisi-din})_2] \cdot R$	1086,6	60	Rotbraune lange Nadeln	Co 10,85	10,96
24.	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Anilin})_2] \cdot R$	1026,6	70	Braune rhomb. Platten	Co 11,48 N 16,37	11,65 16,90
25.	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{m-Tolui-din})_2] \cdot R$	1054,6	60	Aggregate aus kleinen unregel- mäßigen Prismen	Co 11,18	11,32
26.	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{p-Tolui-din})_2] \cdot R$	1054,6	70	Glänzende gelb- braune Dendrite	Co 11,18 N 15,93	11,26 15,83
27.	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{m-Xyli-din})_2] \cdot R$	1082,7	55	Gelbbraune Aggre- gate aus kleinen Prismen	Co 10,88	11,00
28.	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{p-Äthyl-anilin})_2] \cdot R$	1082,7	60	Rotbraune Dendrite	Co 10,88 N 15,52	10,71 15,70
29.	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{o-Phene-tidin})_2] \cdot R$	1114,7	50	Rechteckige braune Prismen	Co 10,57	10,71

NioxH = das koordinierte 1,2-Cyclohexandion-dioxim $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2$.

Die Ausgangssubstanzen $[\text{CoDim}_2(\text{Amin})_2]\text{Br}$ und $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Amin})_2]\text{Br}$ wurden nach der üblichen Methode erhalten^{23, 24}.

Spektroskopische Untersuchungen

Das Absorptionsspektrum des $\text{NH}_4[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$ -Salzes wurde in 96proz. Äthanol mit einem Beckman-Spektrophotometer gemessen.

Das Ultrarotspektrum von $\text{H}[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$ wurde mit einem UR-10-Spektrophotometer (Zeiss, Jena) in KBr-Preßlingen untersucht.

Kinetische Messungen

Die unveränderte Säure $\text{H}[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$ und die durch Zersetzung der freigewordenen Selenocyanationen entstandenen Cyanid-Ionen wurden nebeneinander potentiometrisch mit 0,01*m*- AgNO_3 titriert.

²³ Cs. Várhelyi, L. Szotyori und J. Edler, Rev. Roum. Chim. **11**, 497 (1966).

²⁴ R. Ripan, Cs. Várhelyi und L. Szotyori, Z. anorg. allgem. Chem. **357**, 149 (1968).

Die unveränderte Säure $\text{H}[\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$ wurde auch gravimetrisch als $[\text{CoDim}_2(\text{Pyridin})_2][\text{CoDim}_2(\text{NCSe})_2]$ bestimmt. Aliquote Teile der untersuchten Lösung (10—25 ml) wurden mit 10 ml 2proz. $[\text{CoDim}_2(\text{Pyridin})_2]\text{NO}_3$ behandelt. Nach 10 Min. wurde der glänzende, kristalline Niederschlag in einem Filtertiegel (1 G 4) abgesaugt, mit $3 \cdot 10$ ml Wasser ausgewaschen, bei 110°C 2 Stdn. getrocknet und dann gewogen.

Das Fällungsreagens $[\text{CoDim}_2(\text{Pyridin})_2]\text{NO}_3$ wurde aus $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, Dimethylglyoxim und Pyridin durch Luftoxydation erhalten.