

**Neue Dihalogeno-komplexsäuren des Kobalts
mit Methylisopropylglyoxim und
die Kinetik der Aquotisierung der $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{X}_2]^-$ -Ionen
Über α -Dioximinkomplexe der Übergangsmetalle, 46. Mitt.***

Von

Cs. Várhelyi, Z. Finta, A. Benkő und A. Binder

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Dezember 1973)

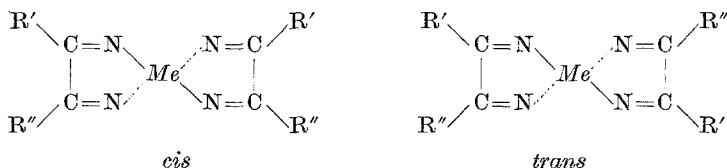
*On α -Dioximine Complexes of Transition Metals, XLVI.
New Dihalogeno Complex Acids of Cobalt with Methyliso-
propylglyoxime and the Aquation Kinetics of the $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot$
 $\cdot \text{H})_2\text{X}_2]^-$ Ions*

New complex acids of the type $\text{H}[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{X}_2]$ ($\text{Propox} \cdot \text{H}_2 =$ methyl-isopropylglyoxime, $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) were obtained by air oxidation of CoX_2 in the presence of methyl-isopropylglyoxime. A series of new salts of these acids has been prepared and characterized by means of double decomposition reactions. IR spectra are recorded and discussed. Aquation kinetics of the $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{Cl}_2]^-$ and $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{Br}_2]^-$ ions was studied in acidic solutions, and kinetic parameters derived were compared with those of the analogous dimethylglyoxime derivatives.

Chelatverbindungen der Übergangsmetalle mit unsymmetrischen α -Dioximen $\text{R}'-\text{C}(=\text{N}-\text{OH})-\text{C}(=\text{N}-\text{OH})-\text{R}''$ sind sehr wenig untersucht. Die Natur der R' und R'' -Radikale beeinflusst eine Reihe von Eigenschaften dieser Chelatbildner. Z. B. haben *Cugaev*¹ und *Peshkova*^{2, 3} beobachtet, daß der für die quantitative Ausfällung des inneren $[\text{Ni}(\text{Diox} \cdot \text{H})_2]$ -Komplexes nötige pH-Wert bzw. die Löslichkeit dieser Verbindungen von der Natur der R' - und R'' -Radikale stark beeinflusst werden.

* 45. Mitt.: Cs. Várhelyi und F. Mánok, *Studia Univ. Babeş-Bolyai*, Chem. **19** (1974), im Druck.

Die $[Me(Diox \cdot H)_2]$ -Chelate mit unsymmetrischen Dioximen können in zwei geometrisch isomeren Modifikationen auftreten:



Solche Isomerenpaare wurden bei einigen Nickel-Derivaten nachgewiesen.

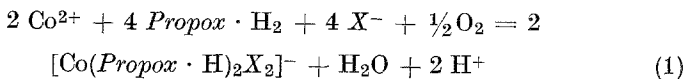
Vom energetischen Standpunkt sind die *trans*-Modifikationen beständiger und entstehen wahrscheinlich in vorherrschendem Maße bei allen Synthesen.

Von den unsymmetrischen α -Dioximen wurde das Monomethylglyoxim von Syrzova und Mitarb.⁴ zur Darstellung von Kobalt(III)-Chelaten verwendet.

Das 2,3-Hexandiondioxim, isomer mit Diäthylglyoxim, entspricht 5 asymmetrischen Modifikationen. Die meisten α -Hexandiondioxime sind bekannt⁵⁻⁷ und durch UV-spektroskopische Untersuchungen charakterisiert^{8, 9}.

Die isomeren α -Hexandiondioxime bilden Chelate mit verschiedenen Übergangsmetallen, wie Ni(II), Cu(II), Co(II), Fe(II) usw. Vom koordinationschemischen Standpunkt wurden diese α -Dioxime aber sehr wenig untersucht.

Wir haben beobachtet, daß das „i-Hexandiondioxim“ (Methylisopropylglyoxim oder „Propoxim“) mit Kobalt(II)-salz-Lösungen leicht reagiert. In Anwesenheit von Oxydationsmitteln und von einzähligen neutralen Komplexbildnern oder nukleophilen Anionen entstehen je nach dem pH-Wert, dem Molverhältnis und der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches verschiedene Chelate. In Anwesenheit aromatischer Amine mit p*K*-Werten 9—12 erhalten wir Komplexbasen: $[Co(Propox \cdot H)_2(Amin)_2]^+$. Wenn die Oxydation des Co(II)-salz—Propoxim-Gemisches in Gegenwart von Cl^- , Br^- , J^- , NCS^- , NCS_2^- , N_3^- durchgeführt wird, entstehen die $[Co(Propox \cdot H)_2X_2]^-$ -Komplexe nach der Gleichung:



In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Synthese von drei Dihalogeno-säuren und die Kinetik der $[Co(Propox \cdot H)_2Cl_2]^-$ und $[Co(Propox \cdot H)_2Br_2]^-$ -Anionen in wäßr. Lösungen. Wegen der sehr

geringen Löslichkeit der Dijodosäure wurde das $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{J}_2]^-$ vom kinetischen Standpunkt nicht untersucht.

Die freien Säuren können aus wäßr. Lösungen durch konz. Salzsäure bzw. 50proz. Schwefelsäure abgeschieden werden.

Die neuen einbasigen $\text{H}[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{X}_2]$ -Säuren sind in der Tab. 1 charakterisiert.

Die halbneutralisierten $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ - $\text{H}[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{X}_2]$ -Säuren (mit $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ -KOH) haben pH-Werte zwischen 2,98—3,03; dies bedeutet, daß die Dihalogeno-säuren starke einbasige Säuren sind.

Tabelle 1. *Neue Komplexsäuren des Typs $\text{H}[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{X}_2]$*

Formel	Ausb., %	Beschreibung	Analyse	
			Ber.	Gef.
$\text{H}[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	50	graugrüne unregelmäß. Prismen	Co 13,01 N 12,36	13,00 12,10
$\text{H}[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{Br}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	40	grüne Prismen	Co 10,87 N 10,33	10,60 10,51
$\text{H}[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{J}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	65	kurze, braune Prismen	Co 9,26 N 8,80	9,10 8,47

Die $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{X}_2]^-$ geben schöne kristalline Fällungen mit Kationen des Diacido-tetramin-*Me*(III)-Typs.

$\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Tl}(\text{I})$, $\text{Hg}_2(\text{II})$ und $\text{Cu}(\text{I})$ -Ionen scheiden die oben erwähnten Propoxim-derivate aus wäßr. Lösungen aus. Sehr charakteristisch ist die Bildung von binären Komplexsalzen des Typs $[\text{Co}(\text{Diox} \cdot \text{H})_2(\text{Amin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{X}_2]$ (Tab. 2 und 3).

Mit *Me*(II)- und *Me*(III)-salz-Lösungen (Zn, Cd, Ni, Co, Fe, Al, Cr) scheiden sich keine schwerlöslichen Produkte ab. Die Hexammine $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ und die Monoacido-pentammine $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Y}]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{Amin})]^{2+}$ sind für doppelte Umsetzungsreaktionen mit $\text{H}[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{X}_2]$ ungeeignet.

Im Gegensatz zu Reinecke-salz, $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$, und seinen Analogon ($\text{Amin} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]$) bilden die neuen einbasigen Komplexsäuren keine Salze mit Alkaloiden und organischen N-Basen¹⁰⁻¹².

Die IR-Spektren der $\text{H}[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{X}_2]$ -Säuren (Abb. 1) zeigen die Anwesenheit von starken intramolekularen O—H . . . O-Wasserstoffbrücken* $[\delta \text{O—H}: 1760\text{—}1780 \text{ cm}^{-1}$ (schw.), $\nu \text{O—H}: 2300$ bis 2350 cm^{-1} (schw.)]. Das Auftreten dieser schwachen Banden ist ein

* s. Formel auf S. 495 (auf S. 491 nicht eingezeichnet).

Tabelle 2. Kobalt(III)- und Chrom(III)-amin-Salze der $H[Co(Propox \cdot H)_2X_2]$ -Säuren

Formel	Ausb., %	Beschreibung	Analyse Ber. Gef.
$trans-[Co(en)_2Cl_2] \cdot [Co(Propox \cdot H)_2Br_2]$	30	schimmernde, gelbgrüne rhomb. Kristalle	Co 15,61 15,40
$trans-[Co(en)_2Cl_2] \cdot [Co(Propox \cdot H)_2J_2]$	45	braune Dendrite	Co 13,88 13,95 N 13,67 13,45
$trans-[Co(pm)_2Cl_2] \cdot [Co(Propox \cdot H)_2Cl_2]$	30	schimmernde, grüne Prismen	Co 16,98 16,77
$trans-[Co(pm)_2Cl_2] \cdot [Co(Propox \cdot H)_2J_2]$	40	braune, dünne Dendrite	Co 13,44 13,19
$[Co(Pyridin)_4Cl_2] \cdot [Co(Propox \cdot H)_2Cl_2]$	70	gelbgrüne, dünne Nadeln	Co 13,67 13,78
$[Co(Pyridin)_4Cl_2] \cdot [Co(Propox \cdot H)_2Br_2]$	70	gelbgrüne Nadeln	Co 12,39 12,50
$[Co(Pyridin)_4Cl_2] \cdot [Co(Propox \cdot H)_2J_2]$	80	braune mikrokristalline Masse	Co 11,27 11,49
$trans-[Cr(en)_2(NCS)_2] \cdot [Co(Propox \cdot H)_2Cl_2]$	60	hellgelbe kristalline Masse	$\frac{1}{3} Co_3O_4 + \frac{1}{2} Cr_2O_3$ 22,19 22,31
$trans-[Cr(en)_2(NCS)_2] \cdot [Co(Propox \cdot H)_2J_2]$	75	dunkelbraune mikrokristalle Masse	$\frac{1}{3} Co_3O_4 + \frac{1}{2} Cr_2O_3$ 17,61 17,40 N 15,79 17,90

Tabelle 3. Neue binäre Komplexsalze des Typs $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{X}_2]$

Formel	Ausb., %	Beschreibung	Analyse Ber. Gef.
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Pyridin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{Cl}_2]$	60	gelbgrüne Dendrite	Co 13,61 13,40
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Pyridin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{Br}_2]$	50	gelbbraune kleine Dendrite	Co 12,37 12,50 N 14,71 14,43
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Pyridin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{I}_2]$	75	kleine, braune Dendrite	Co 11,27 11,18
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Toluidin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{Cl}_2]$	40	glänzende, braune Dendrite	Co 12,82 12,71 N 15,24 15,46
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Toluidin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{Br}_2]$	45	kleine, braune Prismen	Co 11,69 11,86 N 13,90 13,77
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Toluidin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{I}_2]$	65	kleine, braune Nadeln	Co 10,70 10,77 N 12,71 12,66
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Naphthylamin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{Cl}_2]$	70	schimmernde, braune rechteckige Platten	Co 11,89 11,96
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Naphthylamin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{Br}_2]$	75	braune Dendrite	Co 10,91 10,80
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Naphthylamin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{I}_2]$	80	glänzende braune, lange Prismen	Co 10,03 9,77 N 11,93 11,77

„DH“ = $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2$ (Dimethylglyoxim-Rest).

direkter Beweis für die planare Konfiguration des $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2]$ -Restes bzw. für die *trans*-Anordnung der $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{X}_2]^-$ -Komplexe^{13, 14}.

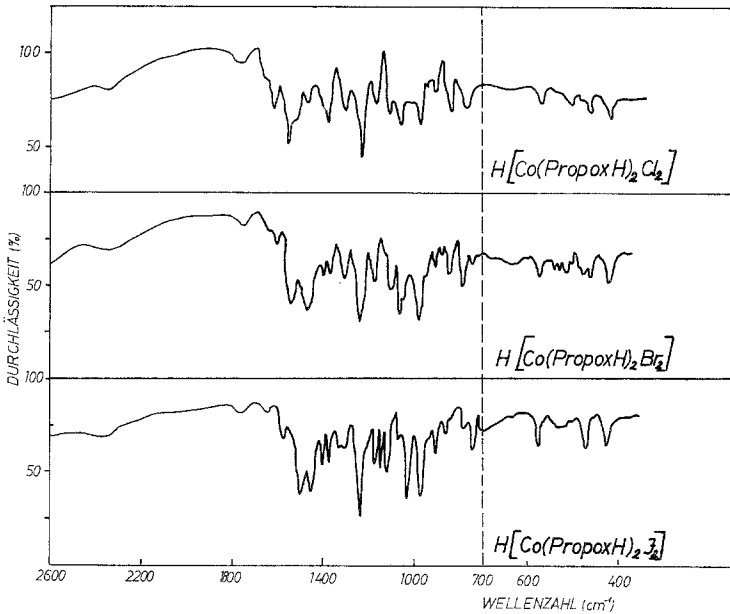
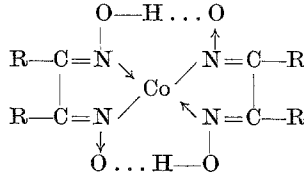
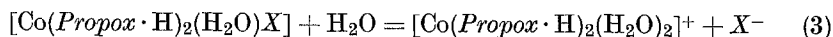
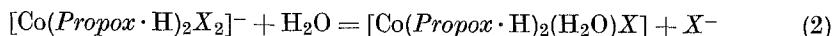


Abb. 1. Ultrarotspektren der $\text{H}[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{X}_2]$ -Säuren

Für das koordinierte Propoxim charakteristische $\nu \text{C}=\text{N}$ -, $\nu \text{N}-\text{O}$ -, $\nu \text{N}-\text{OH}$ -Banden liegen bei $1580-1590 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1230 cm^{-1} (s.s.) und $1100-1130 \text{ cm}^{-1}$ (s.). Bei den analogen Dimethylglyoxim-Derivaten: $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]$ erscheinen diese Banden bei 1240 cm^{-1} (s.s.) und 1090 cm^{-1} (s.s.). Die $\nu \text{C}-\text{H}$, δCH_3 und δCH_2 -Frequenzen treten bei 2990 cm^{-1} (m), 1470 cm^{-1} (m) und $1370-1380 \text{ cm}^{-1}$ (m), durch den Koordinationseffekt nicht beeinflusst, auf. Die Verschiebung der $\nu \text{C}=\text{N}$ -, $\nu \text{N}-\text{O}$ -Frequenzen in den Spektren der $\text{H}[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{X}_2]$ -Säuren gegen jene des freien, nichtkoordinierten Propoxims bestätigt den stark kovalenten Charakter der $\text{Co}-\text{Ligand}$ -Bindungen.

In wäßr. Lösungen der $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{X}_2]^-$ -Ionen finden Ligand-

austauschreaktionen statt, welche zum Freiwerden von Halogenionen führen.



Die Kinetik wurde von uns für $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{Cl}_2]^-$ und $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{Br}_2]^-$ untersucht.

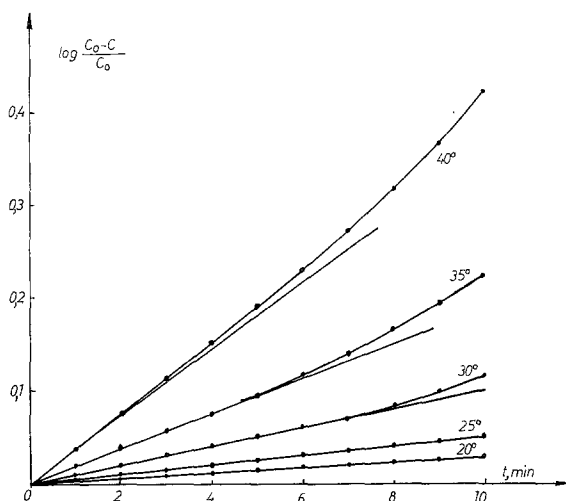


Abb. 2. Kinetische Kurven der Aquotisierung des $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{Cl}_2]^-$ -Ions bei $\text{pH} = 5,0$ und $\mu = 0,1\text{M}$

Diese Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen und pH-Werten bei konstanter Ionenstärke ($\mu = 0,1$) durchgeführt. Es wurde die Änderung der Konzentration der freigewordenen X^- mit der Zeit gemessen. Die Abhängigkeit der $\log \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right)$ -Werte von der Reaktionszeit ist in Abb. 2 und 3 wiedergegeben.

Wie daraus ersichtlich, zeigen die kinetischen Kurven nach einem linearen Verlauf am Beginn positive Abweichungen von den Geraden. Dies kann man leicht erklären, da in wäßr. Lösung zwei sukzessive Reaktionen (2) und (3) möglich sind.

Die Linearität zu Beginn spricht dafür, daß die erste Stufe der Solvolyse eine Reaktion erster Ordnung ist. Die experimentell beobachtete Unabhängigkeit der Neigung dieser Geraden von der Aus-

gangskonzentration C_0 bestätigt diese Annahme und erlaubt, die Geschwindigkeitskonstanten k_1 auf graphischem Wege zu erhalten (Tab. 4)*.

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, nehmen die k_1 -Werte mit steigender Acidität der Lösungen ($\text{pH} < 3$) stark ab. Für die Erklärung dieses Phänomens können wir das folgende protolytische Gleichgewicht annehmen:

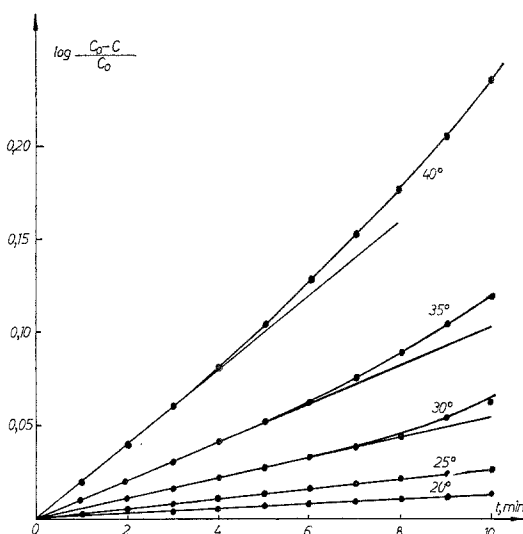
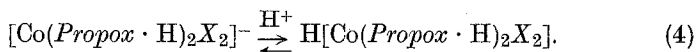


Abb. 3. Kinetische Kurven der Aquotisierung des $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{Br}_2]^-$ -Ions bei $\text{pH} = 5,0$ und $\mu = 0,1\text{M}$

Tabelle 4. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die Aquotisierungskinetik der $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{X}_2]^-$ -Anionen

X	pH	$k_1 \times 10^4, \text{s}^{-1}$				
		20°	25°	30°	35°	40°
Cl	1,0	0,552	1,13	2,41	4,56	9,03
	3,0	0,990	1,91	3,97	7,17	13,2
	5,0	1,02	1,93	3,91	7,22	13,7
Br	1,0	0,396	0,791	1,57	3,22	5,82
	5,0	0,540	1,06	2,15	4,03	7,78
	$\mu = 0,1\text{M}$					

* Diese Konstanten wurden als Mittelwerte von drei Bestimmungen erhalten.

Die Reaktionsgeschwindigkeit des protonierten Komplexes ist wahrscheinlich kleiner als jene der konjugierten Base, in Übereinstimmung mit der Erwartung, daß Halogenionen aus negativ geladenen Komplexen leichter dissoziieren als aus neutralen Molekülen.

Ähnliche Erscheinungen wurden auch im Falle einiger analoger Verbindungen beobachtet¹⁵⁻¹⁷.

Die graphische Darstellung der $\log k/T$ -Werte gegen $1/T$ zeigte eine gute Linearität, wie auf Grund der Theorie der Absolutgeschwindigkeiten zu erwarten ist.

Tabelle 5. *Kinetische Parameter für die Aquotisierung einiger analoger $[\text{Co}(\text{D} \cdot \text{H})_2\text{X}_2]^-$ -Anionen bei pH = 4–5 und $\mu = 0,1\text{M}$*

$\text{D} \cdot \text{H}_2$	X	$k \times 10^4, \text{s}^{-1}$ bei 25 °C	$\Delta H^*, \text{kcal/Mol}$	$\Delta S^*, \text{E.e.}$	k_n
Dimethylglyoxim (DH_2)	Cl	1,61	$23,5 \pm 0,2$	3,1	1,24
	Br	1,08	$23,9 \pm 0,3$	3,4	1,51
Propoxim ($\text{Propox} \cdot \text{H}_2$)	Cl	1,93	$23,1 \pm 0,3$	1,2	
	Br	1,06	$23,7 \pm 0,3$	2,9	

Mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate wurden die kinetischen Parameter der untersuchten Reaktionen bestimmt. Diese Parameter werden mit jenen der analogen Dimethylglyoximin-Derivate $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}_2]$ und $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$ in Tab. 5 verglichen.

Wie aus Tab. 5 ersichtlich ist, vermindert sich die Geschwindigkeitskonstante der ersten Reaktionsstufe in der Reihe $\text{Cl}^- > \text{Br}^-$ und gleichzeitig erhöht sich die Aktivierungsenergie. Diese Ordnung entspricht den Werten der nukleophilen Konstanten k_n der Halogenionen¹⁸.

Diese Tatsache ist durch die Erhöhung der Stärke der Co—X-Bindung in derselben Reihenfolge zu erklären.

Die angegebenen kinetischen Parameter sprechen für einen wahrscheinlichen $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus dieser Reaktionen, in welchem die Reaktionsgeschwindigkeiten von der Co—X-Bindungsaufspaltung bestimmt werden.

Dieser Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten ist derjenigen entgegengesetzt, die im Falle der Komplexe des Typs $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]^+$ bzw. $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}(\text{Amin})]^{2+}$ beobachtet wurden ($k_{\text{Br}} > k_{\text{Cl}}$)^{19, 20}.

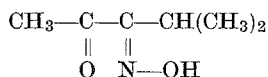
Der Einfluß der Natur des koordinierten Dioxims ist, wie erwartet, klein. Eine systematische Erniedrigung der Aktivierungsenthalpie-Werte in der Reihe: $\text{DH} > \text{Propox} \cdot \text{H}$, wurde in Übereinstimmung

mit der Zunahme des sterischen Effektes in dieser Reihenfolge beobachtet. Die positiven Werte der Aktivierungsentropie sprechen also für einen dissoziativen S_N1 -Mechanismus der erörterten Reaktionen.

Experimenteller Teil

Methyl-isopropylglyoxim

Aus Methyl-isobutylketon (Australan) wurde durch Isonitrosierung mit gasförmigem Äthylnitrit unter Kühlung in Anwesenheit von HCl zunächst das 3-Monoxim erhalten (Schmp. 74°),



das durch Behandeln mit überschüss. Hydroxylaminchlorhydrat in acetatpufferter Lösung weiter in das Dioxim (Schmp. 158°) übergeführt wurde.

$\text{H}[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{X}_2]$ -Säuren

0,1 Mol CoX_2 [$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} + 0,3$ Mol KJ] werden in 200 ml Wasser gelöst und mit 0,2 Mol Methyl-isopropylglyoxim (28,5 g) in 350 ml Äthanol gemischt. Dann wurde mit einem starken Luftstrom 5–6 Stdn. oxydiert, von den Oxydationsnebenprodukten und von $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]$ abfiltriert und das grünlichbraune $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{Cl}_2]^-$ bzw. $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{Br}_2]^-$ bzw. die dunkelrotbraune $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{J}_2]^-$ -Lösung mit etwa 150–200 ml konz. HCl bzw. HBr behandelt. Nach 10–15 Min. werden die kristallinen Massen abgesaugt.

Reinigung der Rohprodukte. Die $\text{H}[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{X}_2]$ -Säuren werden in Äthanol gelöst und tropfenweise in 30–40proz. Schwefelsäure eingetragen. Die erhaltenen Kristalle werden abfiltriert, mit wenig eisgekühltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Kobalt(III)- und Chrom(III)-amin-Derivate. 5 mMol Kobalt(III)- oder Chrom(III)-aminkomplexe werden in 50–100 ml Wasser gelöst, filtriert und mit 3 mMol $\text{H}[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{X}_2]$ in 30–50 ml verdünntem Äthanol (1 : 1) behandelt. Die ausgeschiedenen kristallinen Salze werden abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Für die Synthese der binären Salze $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{X}_2]$ werden je 5 mMol $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{acetat}^{21}$ in 50–100 ml verdünntem Äthanol (1 : 1) und 3 mMol $\text{H}[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2\text{X}_2]$ verwendet.

Chemische Analysen. N wurde gasvolumetrisch, und Co komplexometrisch bestimmt. In den Chromverbindungen wurde der Gesamtmetallgehalt gravimetrisch als $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (920°) bestimmt.

Kinetische Messungen. Die Konzentration der freigewordenen Halogenionen wurde nach der Methode von *Selbin* und *Bailar*²² gemessen. Die Halogenionenkonzentration wurde durch die Messung der *EMK* der folgenden Konzentrationskette ermittelt:

Ag/AgX , untersuchte Lösung/0,1M- NaNO_3 /10⁻³M KX -Lösung, AgX/Ag .

Die Proben enthalten die 10⁻³M-Komplexsäurelösung mit der für die Einstellung des pH-Wertes und der Ionenstärke von $\mu = 0,1\text{M}$ nötigen Menge

HClO₄ und NaNO₃. Die Probelösungen wurden in einem Ultrathermostat bei der Arbeitstemperatur ($\pm 0,01$ °C) aufbewahrt.

Die Ag/AgX-Elektroden wurden nach *Selbin* und *Bailar* bereitet, aber eine kleinere Stromdichte benutzt. Diese Veränderung der Vorschrift verbessert die Qualität der Elektroden. Die Versilberung der Platinelektroden dauerte 10 Stdn. bei einer Stromdichte von 1 mA/cm². Die Bildung der AgX-Schicht dauerte 1 Stde. bei der Stromdichte 1 mA/cm².

Literatur

- ¹ *L. A. Cugaev*, Izbrannyye Trudy, Abschnitt 1, S. 208. Moscow: Izd. Akad. Nauk SSSR. 1954.
- ² *V. M. Peshkova*, J. analit. Khim. [russ.] **10**, 86 (1955).
- ³ *V. M. Peshkova*, *G. A. Gonciarova* und *E. A. Gribova*, J. analit. Khim. [russ.] **8**, 114 (1953).
- ⁴ *G. P. Syrzova* und *Nguen zui Liung*, J. neorgan. Khim. [russ.] **15**, 1027 (1970).
- ⁵ *C. V. Banks* und *S. Anderson*, J. Inorg. Chem. **2**, 112 (1963).
- ⁶ *R. Heilmann* und *P. Baret*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **C 267**, 579 (1968).
- ⁷ *A. Treibs* und *K. Hintermeier*, Chem. Ber. **87**, 1163 (1954).
- ⁸ *E. Borello* und *M. Colombo*, Gazz. chim. ital. **87**, 615 (1957).
- ⁹ *M. Millone*, *E. Borello* und *C. Ambrosio*, J. inorg. nucl. Chem. **8**, 496 (1958).
- ¹⁰ *Cs. Várhelyi*, *G. Boda* und *L. Bradu*, Anal. Univ. Buc., Ser. St. nat., **14** (1), 69 (1965).
- ¹¹ *I. Gănescu*, *Cs. Várhelyi* und *D. Oprescu*, Rev. Roum. Chim. **13**, 1321 (1968).
- ¹² *R. Ripan*, *I. Gănescu* und *Cs. Várhelyi*, Z. anorg. allgem. Chem. **357**, 140 (1968).
- ¹³ *A. Nakahara*, Bull. chem. Soc. Japan **28**, 473 (1955).
- ¹⁴ *R. Ripan*, *Cs. Várhelyi* und *E. Hamburg*, Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem. **1964** (2), 33.
- ¹⁵ *J. Zsakó*, *Cs. Várhelyi* und *Z. Finta*, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. **1969** (1), 51.
- ¹⁶ *Cs. Várhelyi*, *Z. Finta* und *J. Zsakó*, Rev. Roum. Chim. **14**, 1133 (1969).
- ¹⁷ *Z. Finta*, *J. Zsakó* und *Cs. Várhelyi*, Z. physik. Chem. [Leipzig] **242**, 200 (1969).
- ¹⁸ *F. Basolo* und *R. G. Pearson*, Mechanism of Inorganic Reactions, S. 93. New York: Wiley. 1958.
- ¹⁹ *J. Zsakó*, *Cs. Várhelyi* und *D. Dobocan*, J. inorg. nucl. Chem. **31**, 1459 (1969).
- ²⁰ *S. C. Chan*, *C. Y. Cheng* und *F. Leh*, J. Chem. Soc. [London] **1958**, 4536.
- ²¹ *Cs. Várhelyi* und *S. Kövendi*, J. prakt. Chem. [4] **34**, 209 (1966).
- ²² *J. Selbin* und *J. C. Bailar*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4285 (1957).

Dr. Cs. Várhelyi
Facultatea de Chimie
Str. Arany J. 11
Cluj
Rumänien