

Der Cyano-nitro-bis-biacetyldioximato-kobalt(III)-Komplex und seine Aquotisierungskinetik in saurem Medium

Über α -Dioximinkomplexe der Übergangsmetalle, 50. Mitt.

Von

Csaba Várhelyi, Zoltán Finta und Sándor Kiss

Chemische Fakultät der „Babeş-Bolyai“-Universität, Cluj-Napoca,
Rumänien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 30. April 1975)

*On the Dioximine Complexes of Transition Metals, 50.: The
Cyano-nitro-bis-biacetyldioximato-cobalt(III)-complex and its
Aquotization Kinetics in Acidic Medium*

The $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{CN})(\text{NO}_2)]^-$ complex ($\text{BH}_2 = \text{biacetyl-}$
dioxime) has been obtained by means of an anation reaction
from the $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ nonelectrolyte with KCN in
aqueous solution. The free acid $\text{H}[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{CN})(\text{NO}_2)] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
and 12 derivatives were obtained by double decomposition
reactions. The thermal decomposition of some of these com-
pounds was thermogravimetrically studied. Kinetics of the
aquotization of the $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{CN})(\text{NO}_2)]^-$ was investigated
in acid solution by following the change of the concentration
of the free NO_2^- -ions by means of a diazotation reaction.
The kinetic parameters of the reaction are given.

Die Cyano-komplexe des Kobalts(III) wurden bisher wenig
untersucht. Außer der wohlbekanntem Hexacyano-kobalt(III)-
Säure: $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ wurden einige Cyano-aquo-kobalt(III)-Säuren,
wie $\text{H}_2[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]$, $\text{H}[\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ sowie Halogeno-pentacyano-
kobalt(III)-Säuren ($\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_5\text{X}]$) dargestellt und charakterisiert¹⁻³.
Die Kinetik der Aquotisierung der Halogeno-cyano-Säuren und der
Anationsreaktionen der $\text{H}_2[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]$ mit Cl^- , Br^- , J^- , NH_3 und
Pyridin wurden untersucht⁴.

Von *Maki*⁵ wurde zuerst beobachtet, daß das CN^- -Ion in Dioximin-
komplexe des Kobalts leicht eingebaut werden kann.

In einer vorhergehenden Arbeit⁶ berichteten wir über die Darstel-

lung einiger $[\text{Co}(\text{diox} \cdot \text{H})_2(\text{CN})_2]^-$ -Komplexe* aus den Komponenten durch die klassische Luftoxydationsmethode.

Das Interesse für die Cyano-dioximchelate des Kobalts wurde nach der Entdeckung der überraschenden Ähnlichkeit der Molekularstruktur dieser Verbindungen mit derjenigen des Grundgerüsts des B₁₂-Vitamins und anderer „Cyano-kobalamine“ geweckt⁷.

Wir haben beobachtet, daß das koordinierte Wassermolekül im $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ durch CN⁻-Ion leicht ausgetauscht werden kann. Durch diese Anationsreaktion erhält man das Anion einer neuen einbasischen Komplexsäure: $\text{H}[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{NO}_2)(\text{CN})]$. Die freie Säure kann aus der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes durch Behandeln mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure ausgeschieden werden, sie ist mittelstark. Der pH-Wert einer mit KOH halbneutralisierten $2 \cdot 10^{-3} M$ -Lösung des $\text{H}[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{CN})(\text{NO}_2)]$ beträgt 2,99—3,01, analog zu einbasischen Komplexsäuren von diesem Typ, wie z. B. $\text{H}[\text{Co}(\text{BH})_2\text{Cl}(\text{NCS})]$, $\text{H}[\text{Co}(\text{BH})_2\text{Cl}(\text{N}_3)]$, $\text{H}[\text{Co}(\text{BH})_2\text{Cl}(\text{CN})]$ usw.^{8, 9}.

Im Gegensatz zu anderen einbasischen Komplexsäuren, wie $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]$, $\text{H}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$, bildet die Cyano-nitro-säure keine wohldefinierten, kristallinen Salze des Typs

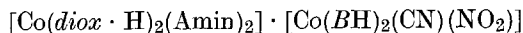


mit heterocyclischen N-Basen und Alkaloiden. Von den Metallderivaten sind die Ag(I), Tl(I), Hg₂(II) und Cu(I)-Salze schwerlöslich. Die zwei- und dreiwertigen Übergangsmetalle bilden leicht lösliche Derivate mit dem oben erwähnten Anion.

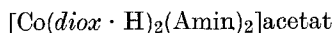
Fällungsreaktionen mit Komplexen von Hexammin- und Monoacidopentammin-Typ, z. B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}(\text{Amin})]^{2+}$, sind auch für das $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{CN})(\text{NO}_2)]^-$ -Anion nicht charakteristisch.

Wir haben aber eine Reihe von kristallinen Salzen mit Kationen des Diacido-tetrammin-Typs erhalten (Tab. 1).

Die binären Komplexsalze mit der Zusammensetzung:



fallen aus den wäßrigen alkoholischen Lösungen von



und $\text{K}[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{CN})(\text{NO}_2)]$ als schöne, charakteristische Kristalle (Tab. 2).

Die thermische Stabilität von $\text{H}[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{CN})(\text{NO}_2)] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{CN})(\text{NO}_2)] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ wurde thermogravimetrisch untersucht.

* $\text{diox} \cdot \text{H}_2 = \alpha$ -Diketon-dioxim; hier Biacetyldioxim (BH_2), 1,2-Cyclopentandion-dioxim ($\text{Cpdiox} \cdot \text{H}_2$) oder 1,2-Cyclohexandion-dioxim ($\text{Niox} \cdot \text{H}_2$).

Tabelle 1. Neue Derivate des $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{CN})(\text{NO}_2)]^-$ -Anions* mit Metallen und Metall(III)-aminen

	Ausb., % d. Th.	Charakteristik	Analyse		
			Ber.	Gef.	
CsA	20	braune Prismen	Co	11,93	11,41
Hg ₂ A ₂	85	gelbe Mikrokrist.	Co	10,50	10,40
<i>trans</i> -[Co(<i>pn</i>) ₂ Cl ₂] · A	60	gelbgrüne Prismen	N	14,95	14,70
<i>trans</i> -[Co(<i>py</i>) ₄ Cl ₂]A	76	hellgelbe Mikrokrist.	Co	14,60	14,50
<i>trans</i> -[Cr(<i>en</i>) ₂ (NCS) ₂]A	70	kleine gelbe Prismen	Co + Cr	17,08	16,87
			N	25,87	25,68

* A = $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{CN})(\text{NO}_2)]^-$. In den Formeln bedeutet ferner: *anl* = Anilin, *o-ans* = o-Anisidin, *p-bran* = p-Bromanilin, *en* = Äthylen-diamin, *m-tol* = m-Toluidin, *py* = Pyridin, *thh* = Thioharnstoff, *pn* = 1,2-Propylendiamin.

Tabelle 2. Binäre Komplexsalze des Typs
 $[\text{Co}(\text{diox} \cdot \text{H})_2(\text{Amin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{BH})_2(\text{CN})(\text{NO}_2)]^*$

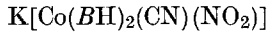
	Ausb., % d. Th.	Charakteristik	Analyse		
			Ber.	Gef.	
$[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{py})_2]A$	70	kleine gelbe Nadeln	Co	14,58	14,43
$[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{thh})_2]A$	50	kleine gelbe un- regelm. Krist.	N	20,78	20,64
$[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{o-ans})_2]A$	55	unregelm. braune Prismen	Co	13,14	13,22
$[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{p-bran})_2]A$	45	schimmernde, braune Prismen	Co	11,85	11,97
$[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{m-tol})_2]A$	50	braune Prismen	N	16,90	16,78
$[\text{Co}(\text{Niox} \cdot \text{H})_2(\text{py})_2]A$	75	gelbbraune Mikrokrist.	Co	13,66	13,55
$[\text{Co}(\text{Niox} \cdot \text{H})_2(\text{anl})_2]A$	60	braune Prismen	N	19,47	19,33
			Co	13,24	13,19
			N	18,86	18,67

* Siehe Fußnote zu Tab. 1

Die freie Säure verliert ihr Kristallwasser bis 120—130° und zersetzt sich plötzlich um 150—155° ohne Bildung von stöchiometrischen Abbauzwischenprodukten. Die Zersetzungstemperatur des Kaliumsalzes liegt über 205—210 °C. Das Endprodukt der Thermolyse bei 900° ist

in diesem Fall $K_2O + Co_3O_4$. Die thermogravimetrischen Kurven der oben erwähnten Substanzen sind in der Abb. 1 wiedergegeben.

Die Ultrarotspektren von $H[Co(BH)_2(CN)(NO_2)]$ und



zeigen geometrisch *trans*-Konfiguration für das $[Co(BH)_2(CN)(NO_2)]^-$ -Anion. Die zwei Biacetyldioximinliganden besetzen die Äquatorialebene

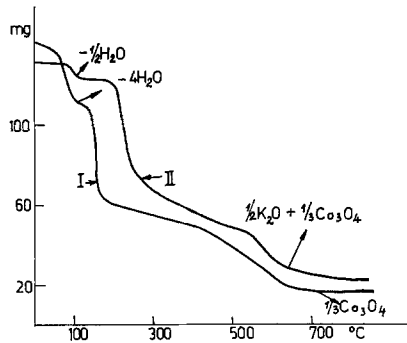
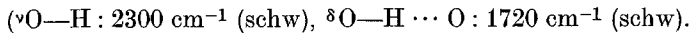


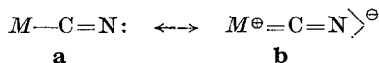
Abb. 1. Thermogramme: I. $H[Co(BH)_2(CN)(NO_2)] \cdot 4 H_2O$.
II. $K[Co(BH)_2(CN)(NO_2)] \cdot \frac{1}{2} H_2O$. (Aufheizgeschwindigkeit: $10^\circ/\text{min}$)

des Oktaedermodells, und diese geometrische Anordnung ist durch zwei sehr kurze $O-H \cdots O$ -Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert^{10, 11}



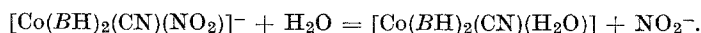
In diesen Spektrogrammen fehlt die $\nu_s N-O(NO_2)$ -Schwingungsfrequenz um $1038-1040 \text{ cm}^{-1}$, welche für die Nitrito-Komplexe mit $M-O-N-O$ -Bindungen charakteristisch ist. Die $\nu_{as} N-O$ und $\nu_s N-O$ erscheinen bei 1423 cm^{-1} (s. s.), bzw. bei 1338 cm^{-1} (s. s.), wie bei allen Nitro-Komplexen des Kobalts (z. B. $[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$, $[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$ usw. Die $Co-NO_2$ -Bindung wird hier durch das Stickstoffatom gebildet¹².

Bei 2150 und 2180 cm^{-1} erscheinen scharfe Banden, die den $\nu C=N$ -Valerzschwingungsfrequenzen des komplexgebundenen Cyan-ions zuzuordnen sind; bei dem freien, nichtkoordinierten CN^- -Ion, wie z. B. im Falle des KCN , liegen diese Frequenzen bei 2080 cm^{-1} . Die Verschiebung der $\nu C=N$ -Frequenzen nach höheren Werten wegen Koordination kann durch Resonanz erklärt werden:



Für das komplexgebundene Cyanion ist die Struktur **b** wahrscheinlich^{13, 14}.

In wäßrigen Lösungen erleidet das $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{CN})(\text{NO}_2)]^-$ -Ion eine Aquotisierung und das NO_2^- -Ion wird in der inneren Koordinationssphäre gegen Wassermoleküle ausgetauscht.



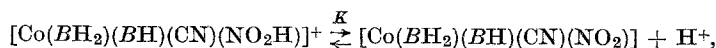
In der vorliegenden Arbeit wurde die Aquotisierungskinetik dieses Komplexes bei verschiedenen Temperaturen und Wasserstoffionen-

Tabelle 3. Globale Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die Aquotisierung des $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{CN})(\text{NO}_2)]^-$ für verschiedene Temperaturen und pH-Werte ($\mu = 1,0M$)

$[\text{H}^+] \cdot 10^2 M$	$k_{\text{exp}} \cdot 10^5, \text{s}^{-1}$			
	18°	22°	25°	28°
1,0	—	—	0,909	1,23
2,0	0,617	0,980	1,42	2,08
3,0	0,781	1,21	1,80	2,56
5,0	0,935	1,55	2,32	3,17
7,0	1,06	1,67	2,53	3,70
10,0	1,14	1,85	2,74	4,00
15,0	1,23	2,02	3,12	4,26
20,0	1,30	2,12	3,15	4,65
25,0	—	2,14	3,30	4,72
30,0	—	—	3,30	5,00

konzentrationen untersucht. Unter unseren Versuchsbedingungen ist die Reaktion scheinbar von erster Ordnung. Die aus den experimentellen Daten berechneten globalen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, nimmt die globale Geschwindigkeitskonstante bei einer gegebenen Temperatur mit der Erhöhung der Säurekonzentration ab und nähert sich einem Grenzwert. Nach unseren vorhergehenden¹⁵⁻¹⁸ Beobachtungen bei anderen Nitro-dioximinkobalt(III)-Komplexen, wie $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{NO}_2)_2]^-$, $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)]$, $[\text{Co}(\text{Cpdox} \cdot \text{H})_2(\text{NO}_2)_2]^-$, $[\text{Co}(\text{Nioox} \cdot \text{H})_2(\text{NO}_2)_2]^-$, ist die Ursache dieses Verhaltens in folgendem protolytischen Vor-Gleichgewicht zu suchen:



wobei K die Dissoziationskonstante der konjugierten Säure bezeichnet.

Nach der raschen Einstellung des Gleichgewichtes aquotisieren sich

nebeneinander die beiden konjugierten Formen; die Aquotisierungsgeschwindigkeit der konjugierten Säure ist aber größer.

Auf Grund dieses Reaktionsschemas können die Dissoziationskonstanten der konjugierten Säure und ihre Aquotisierungsgeschwindigkeitskonstante nach einer graphischen Methode bestimmt werden. Für

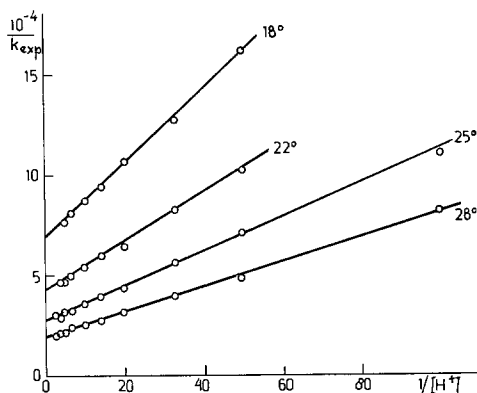


Abb. 2. Bestimmung der Aquotisierungsgeschwindigkeitskonstante k_1

Tabelle 4. Säuredissoziationskonstante (K) und die kinetischen Parameter der $[\text{Co}(\text{BH}_2)(\text{BH})(\text{CN})(\text{NO}_2\text{H})]^+$ konjugierten Säure

$t, ^\circ\text{C}$	$K \cdot 10^2$	$k_1 \cdot 10^5, \text{s}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger, \text{kcal/Mol}$	$\Delta S^\ddagger, \text{E. e.}$
18	2,63	1,45	$22,4 \pm 0,5$	— 3,6
22	2,91	2,40		
25	3,04	3,65		
28	3,36	5,41		

diesen Zweck verwendet man die bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen berechneten globalen Geschwindigkeitskonstanten.

Nach der folgenden Gleichung¹⁵:

$$\frac{1}{k_{\text{exp}}} = \frac{K}{k_1} \frac{1}{[\text{H}^+]} + \frac{1}{k_1}$$

wurden die oben erwähnten Daten erhalten (k_1 ist die Aquotisierungsgeschwindigkeitskonstante der konjugierten Säure).

Die Methode ist in Abb. 2 illustriert. Die mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate berechneten K - und k_1 -Werte sind in Tab. 4 zusammengestellt.

In dieser Tabelle sind auch die Aktivierungsparameter der Aquotisierung der konjugierten Säure ersichtlich. Diese Werte wurden auf Grund der Theorie der Absolutgeschwindigkeiten erhalten.

Experimenteller Teil

Darstellung der $\text{H}[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{CN})(\text{NO}_2)] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ -Säure

Zu einer Lösung von 36,0 g $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ (0,1 Mol) in 200 ml Wasser werden auf dem Wasserbade 6,5 g KCN (0,1 Mol) in 100 ml Wasser in kleinen Portionen innerhalb einer halben Stunde, zugesetzt; dann wird filtriert und mit 100 ml 30proz. H_2SO_4 angesäuert. Nach einigen Minuten wird filtriert, mit eisgekühltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Lange, gelbe Nadeln, Ausb. 70—75%.

$\text{HCo}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{CN})(\text{NO}_2) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 13,60, N 19,40, H_2O 16,63.
Gef. Co 13,80, N 19,10, H_2O 16,20.

Das leicht lösliche Kaliumsalz: $\text{K}[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{CN})(\text{NO}_2)] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ wird aus 0,1 Mol $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ und 0,1 Mol KCN in 100 ml Wasser unter halbstündigem Umschütteln auf dem Wasserbade erhalten; hellgelbe Plättchen, Ausb. 60—65%.

Ber. Co 14,40, N 20,53. Gef. Co 14,60, N 20,60.

Darstellung von $[\text{M}^{\text{III}}(\text{Amin})_4\text{X}_2] \cdot [\text{Co}(\text{BH})_2(\text{CN})(\text{NO}_2)]$ -Salzen

Zu 5 mMol $[\text{M}(\text{Amin})_4\text{X}_2]\text{Cl}$ in 50—100 ml Wasser gießt man die Lösung von 5 mMol $\text{K}[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{CN})(\text{NO}_2)]$ in 50 ml Wasser und saugt nach 10—15 Min. ab; mit Wasser waschen, an der Luft trocknen.

$[\text{Co}(\text{diox} \cdot \text{H})_2(\text{Amin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{BH})_2(\text{CN})(\text{NO}_2)]$: 5 mMol $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{Amin})_2]$ -acetat bzw. $[\text{Co}(\text{Niox} \cdot \text{H})_2(\text{Amin})_2]$ -acetat werden in 50—100 ml 50proz. Äthanol mit 5 mMol $\text{K}[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{CN})(\text{NO}_2)]$ in Wasser gemischt. Nach 30—60 Min. werden die Salze abgesaugt und wie oben verarbeitet.

Analyse

Der Kobaltgehalt der Proben wurde komplexometrisch unter Verwendung von Murexid als Indikator in Acetatpuffer bestimmt. Die org. Bestandteile der Proben wurden vor der Titration mit konz. H_2SO_4 zerstört. N wurde gasvolumetrisch bestimmt. In chromhaltigen Proben wurde die Summe von Co_3O_4 und Cr_2O_3 nach Glühen bei 900° gewogen.

Kinetische Messungen

Die Einwaage wurde in heißem Wasser gelöst, mit der nötigen Menge von HClO_4 und NaNO_3 -Lösung gemischt und auf 100 ml aufgefüllt. Anfangskonzentration der Komplexverbindung: 10^{-3} Mol/l. Die Ionenstärke wurde mit NaNO_3 auf $J = 1,0M$ eingestellt. Die zu untersuchende Lösung wurde in einem Ultrathermostat auf Arbeitstemp. gehalten; von Zeit zu Zeit wurden je 2 ml entnommen und in einer Mischung von 2 ml 0,02M-Sulphanilsäure und 2 ml 0,02M- α -Naphthylamin (in 1proz. Essigsäure) diazotiert^{19, 20}. Nach 10 Min. wurde mit gesätt. Boraxlösung auf 50 ml aufgefüllt und die Extinktion unter Verwendung eines Grünfilters ($\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$) gemessen. Für die Ermittlung der NO_2^- -Konzentration wurde eine Eichkurve aufgenommen.

Literatur

- ¹ P. R. Ráy und N. K. Dutt, Z. anorg. allgem. Chem. **234**, 65 (1937).
- ² P. R. Ráy und T. Guptachaudhuri, Z. anorg. allgem. Chem. **220**, 154 (1934).
- ³ D. Banerjea und T. P. Das Gupta, J. inorg. nucl. Chem. **29**, 1021 (1967).
- ⁴ P. Tewari, R. W. Gawer, H. K. Wilcox und W. K. Wilmarth, J. Inorg. Chem. **6**, 611 (1967).
- ⁵ N. Maki, Nature [London] **188**, 224 (1960).
- ⁶ Cs. Várhelyi, I. Gănescu und L. Szotyori, Z. anorg. allgem. Chem. **386**, 232 (1971).
- ⁷ P. G. Lenhert und D. Crowfoot-Hodgin, Nature [London] **192**, 937 (1961).
- ⁸ A. V. Ablov und N. M. Samush, J. neorgan. Khim. [russ.] **3**, 1818 (1958).
- ⁹ A. V. Ablov, N. M. Samush und M. S. Popov, Dokl. Akad. Nauk SSSR. **106**, 665 (1956).
- ¹⁰ A. Nakahara, Bull. chem. Soc. Japan **28**, 473 (1955).
- ¹¹ R. Blinc und D. Hadzi, J. Chem. Soc. [London] **1958**, 4536.
- ¹² R. B. Penland, T. J. Lane und J. V. Quagliano, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 887 (1956).
- ¹³ W. P. Griffith und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 2757.
- ¹⁴ M. F. El-Sayed und R. K. Sheline, J. inorg. nucl. Chem. **6**, 187 (1958).
- ¹⁵ J. Zsakó, Z. Finta und Cs. Várhelyi, Proc. 3rd Sympos. Coord. Chem. Debrecen (Hungary), S. 333 (1970).
- ¹⁶ Z. Finta, J. Zsakó und Cs. Várhelyi, Rev. Roum. Chim. **16**, 1731 (1971).
- ¹⁷ Cs. Várhelyi, J. Zsakó und Z. Finta, J. inorg. nucl. Chem. **34**, 2583 (1972).
- ¹⁸ Z. Finta, Cs. Várhelyi und E. Dakó, J. inorg. nucl. Chem., im Druck.
- ¹⁹ P. Griess, Ber. dtseh. chem. Ges. **12**, 428 (1879); L. Ilosvay, Bull. soc. chim. France **2**, 347 (1889).
- ²⁰ K. A. Pülkington und P. J. Staples, J. inorg. nucl. Chem. **29**, 1029 (1967).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Cs. Várhelyi
Chemische Fakultät der
„Babeş-Bolyai“-Universität
Str. Arany János 11
Cluj-Napoca
Rumänien