

Neue Azidokomplexe des Kobalts(III) mit Biacetyldioxim

Über α -Dioximinkomplexe der Übergangsmetalle, 48. Mitt.*

Von

Csaba Várhelyi, Zoltán Finta und Sándor Kiss

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Januar 1975)

*New Azido Complexes of Cobalt(III) with Biacetyl Dioxime.
On α -Dioximine Complexes of Transition Metals. XLVIII*

New mixed azido-complexes of the type: $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)\text{X}]^-$ ($\text{BH}_2 = \text{biacetyl dioxime}$) were obtained by substitution reactions from the nonelectrolytes: $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]$ and from the $\text{H}[\text{Co}(\text{BH})_2\text{Cl}_2]$ acid, resp., with NaN_3 , in aqueous solutions or in dil. alcohol. The formulae of the new complex anions were proved by means of double decomposition reactions. Azido-amine nonelectrolytes of the type $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)$ (*amine*)] are formed from $\text{H}[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)\text{Cl}]$ with aromatic amines and pyridine bases. In order to clear up some structural problems, a spectrophotometric study has been made in the IR region.

Die Azide der Schwermetalle und die Alkali- und Erdalkalisalze der homogenen Azido-komplexe: $[\text{M}(\text{N}_3)_4]^{n-}$ und $[\text{M}(\text{N}_3)_6]^{m-}$ sind unbeständig und zersetzen sich im allgemeinen explosionsartig, auch beim Rühren. Beck und Mitarb.¹⁻³ haben die Tetra- und Hexaazido-komplexe $[\text{M}(\text{N}_3)_4]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II}), \text{Au}(\text{III})$ usw.) bzw. $[\text{M}(\text{N}_3)_6]^{m-}$ [$\text{M} = \text{Ru}(\text{III}), \text{Rh}(\text{III}), \text{Pt}(\text{IV}), \text{Sn}(\text{IV}), \text{Pb}(\text{IV})$ usw.] als Tetraphenylphosphonium- und Tetraphenylarsoniumsalze stabilisiert. Die organischen, voluminösen Bestandteile dieser Komplexsalze „verdünnen“ die Azide; deshalb sind diese Verbindungen ohne Explosionsgefahr zu handhaben.

Die Explosionsneigung der Azide tritt auch in verschiedenen ge-

* 47. Mitt.: Z. Finta und Cs. Várhelyi, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 83 (3/4) 281 (1974).

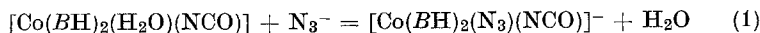
mischten Koordinationsverbindungen zurück. Die gemischten Azido-komplexe des Rhodiums⁴, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_3)]^{2+}$, des Chroms $\{[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_3)]^{2+}, [\text{Cr}(\text{en})_2(\text{N}_3)_2]^{+}\}$ ⁵, des Eisens $\{[\text{Fe}(\text{o-Phen})_2(\text{N}_3)_2]^{+}\}$ ⁶ und besonders die des Kobalts: $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_3)]^{2+}, [\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)(\text{N}_3)]^{+}, [\text{Co}(\text{en})_2(\text{N}_3)_2]^{+}\}$ ⁷ sind verschiedenen Substitutionsreaktionen leicht zugänglich.

Das Azid-Ion mit starken nukleophilen Eigenschaften substituiert leicht H_2O bzw. Halogen-liganden in den Aquo- und Halogeno-komplexen der Übergangsmetalle, z. B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ usw. Spektroskopische und potentiometrische Untersuchungen der Austauschreaktionen (Anatation) an verschiedenen Aquo-komplexen mit N_3^- -Ion zeigen die Bildung von Azido-aquo-komplexen $\{[M(\text{H}_2\text{O})_5(\text{N}_3)]^{m+}, [M(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_3)_2]^{n+}, \text{usw.}\}$ ^{8, 9} an.

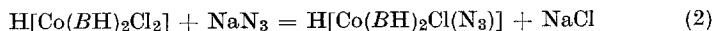
Wir haben beobachtet, daß das Azid-ion in die innere Koordinationssphäre der Dioximin-chelate des Kobalts(III) leicht eingebaut werden kann. In einer früheren Arbeit¹⁰ berichteten wir über die Bildung von $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)(\text{NO}_2)]^-$.

In Fortsetzung dieser Arbeit haben wir eine Reihe von Anatationsreaktionen des $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]^*$ mit NaN_3 in wäßriger Lösung durchgeführt. Für diesen Zweck verwendeten wir $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NCO}, \text{NCS}$ und NCSe .

Unter Verwendung von Pseudohalogeno-aquo-nichtelektrolyten und NaN_3 in stöchiometrischen Verhältnissen entstehen $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)(\text{NCO})]^-$, $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)(\text{NCS})]^-$ und $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)(\text{NCSe})]^-$ Anionen in quantitativer Ausbeute, z. B.



Die Halogeno-aquo-nichtelektrolyte geben in dieser Reaktion nur unreine Produkte. Neben den $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)\text{X}]^-$ -Komplexen entsteht auch das Diazido-derivat $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)_2]^-$ in verschiedenen Verhältnissen. Für die Darstellung der Azido-halogenokomplexe ist es zweckmäßig, die Dihalogeno-säuren als Ausgangssubstanzen zu verwenden, z. B.



Die entsprechenden einbasischen Komplexsäuren — mit Ausnahme von $\text{H}[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)(\text{NCO})]$ — können aus den wäßrigen Lösungen durch 40—50proz. Schwefelsäure oder 20—25proz. Salzsäure ausgefällt werden.

Die erhaltenen Azido-säuren sind in der Tab. 1 charakterisiert.

* BH bezeichnet das Monoanion des Biacetyldioxims, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2$.

Die $H[Co(BH)_2(N_3)X]$ sind starke einbasische Säuren; mit 0,1*n*-KOH halbneutralisierte $2 \cdot 10^{-3}$ mol- $H[Co(BH)_2(N_3)X]$ -Lösungen in Wasser haben pH-Werte zwischen 2,98 und 3,03.

Das $[Co(BH)_2(N_3)(NCO)]^-$ -Ion zersetzt sich beim Ansäuern der wäßrigen Lösung je nach der freien Mineralsäurekonzentration zu $[Co(BH)_2(N_3)(NH_3)]$, (Nichtelektrolyt) (pH > 2) bzw. $[Co(BH)_2(N_3)(H_2O)]$ (pH < 2).

Analoge Erscheinungen wurden von *Ablov*^{11, 12} bei $[Co(BH)_2(NCO)_2]^-$ - und $[Co(BH)_2Cl(NCO)]^-$ -Derivate beschrieben.

Tabelle 1. Neue Azido-komplexsäuren des Typs $H[Co(BH)_2(N_3)X]$

Formel	Ausb., %	Charakteristik	Analyse		
			Ber.	Gef.	
$H[Co(BH)_2(N_3)_2] \cdot H_2O$	60	glänzende, braune Prismen	Co	15,02	14,88
			H ₂ O	4,59	4,24
			N	35,72	35,09
$H[Co(BH)_2(N_3)(NCS)] \cdot 2 H_2O$	70	braune Prismen	Co	13,83	13,70
			N	26,29	25,87
$H[Co(BH)_2(N_3)(NCSe)]$	75	braune Prismen	Co	13,48	13,33
			N	25,63	26,03

Die $[Co(BH)_2(N_3)X]^-$ -Anionen bilden schwerlösliche Salze mit Ag(I), Tl(I) und Cu(I) und mit verschiedenen Metall(III)-ammin-kationen des Diacido-tetrammin-typs: $[Co(NH_3)_4X_2]^+$, $[Co(en)_2X_2]^+$, $[Co(pn)_2X_2]^+$, $[Cr(en)_2X_2]^+$ („en“ = Äthylendiamin, „pn“ = 1,2-Propylendiamin; s. Tab. 2).

Die zwei- und dreiwertigen Metallkationen (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+}) und die Hexammin- bzw. Monoacidopentammin-komplexe des Kobalts und Chroms, z. B. $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(en)_3]^{3+}$, $[Cr(en)_3]^{3+}$, $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$, $[Co(en)_2X(Amin)]^{2+}$ sind als Fällungsreagentien für die oben erwähnten einbasischen Komplexsäuren ungeeignet.

Die $H[Co(BH)_2(N_3)X]$ -komplexe bilden schöne, charakteristische, kristalline Fällungen mit $[Co(Diox \cdot H)_2(Amin)_2]^+$ -basen*. (Das Proton sitzt wahrscheinlich am Oxim-Sauerstoff.)

Einige Derivate des $[Co(Diox \cdot H)_2(Amin)_2] \cdot [Co(BH)_2(N_3)X]$ -Typs sind in Tab. 3 charakterisiert.

* $Diox \cdot H_2$ = Dimethylglyoxim-, Nyoxim-, Heptoxim-, Diaminoglyoxim-monoion.

Tabelle 2. Metall- und Metall(III)-amin-derivate der $H[Co(BH)(N_3)X]$ -Säuren

Formel	Mol- gew., ber.	Ausb., %	Charakteristik	Ber.	Analyse Gef.
$Ag[Co(BH)_2(N_3)Cl]$	474,5	80	gelbbraune mikro- krist. Masse	Co 12,42	12,20
$Ag[Co(BH)_2(N_3)_2]$	481,0	70	gelbbraune mikro- krist. Masse	Co 12,25 Ag 22,42	11,95 22,10
$Ag[Co(BH)_2(N_3)(NCO)]$	481,0	60	schimmernde, braune unregelmäßige Krist.	Co 12,25 Ag 22,42	12,10 22,60
<i>trans</i> $[Co(en)_2Cl_2] \cdot [Co(BH)_2(N_3)_2]$	623,0	40	gelbgrüne rhomb. Platten	Co 18,92 N 31,48	18,60 31,90
<i>trans</i> $[Co(en)_2Br_2] \cdot [Co(BH)_2(N_3)(NCO)]$	711,9	60	dicke, lange gelbgrüne Platten	Co 16,55 N 23,61	16,42 23,18
<i>trans</i> $[Co(en)_2Cl_2] \cdot [Co(BH)_2(N_3)(NCO)]$	623,0	35	gelbgrüne lange Plättchen	Co 18,92	18,83
<i>trans</i> $[Co(en)_2Cl_2] \cdot [Co(BH)_2(N_3)(NCS)]$	639,1	50	braune unregelmäßige Platten	Co 18,44	18,64
<i>trans</i> $[Co(en)_2Cl_2] \cdot [Co(BH)_2(N_3)(NCS_e)]$	686,0	60	gelbe Platten	Co 17,18 N 24,50	17,44 24,19
$[Co(py)_4Cl_2] \cdot [Co(BH)_2(N_3)Cl]$	812,8	75	schimmernde Plätt- chen	Co 14,50	14,55
$[Co(py)_4Cl_2] \cdot [Co(BH)_2(N_3)(NCO)]$	819,5	60	hellgelbe mikrokrist. Masse	Co 14,39	14,26
$[Co(py)_4Cl_2] \cdot [Co(BH)_2(N_3)_2]$	819,5	50	schimmernde gelbe Nadelchen	Co 14,39 N 23,93	14,49 24,25

$[\text{Co}(\text{py})_4\text{Cl}_2] \cdot [\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)(\text{NCS})]$	835,5	60	hellbraune mikro- krist. Masse	Co 14,11	14,23
$[\text{Co}(\text{py})_4\text{Cl}_2] \cdot [\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)(\text{NCS}_6)]$	882,4	70	hellbraune mikro- krist. Masse	Co 13,36	13,20
<i>trans</i> $[\text{Co}(\text{pm})_2\text{Cl}_2] \cdot [\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)_2]$	653,3	45	schimmernde, gelb- grüne Platten	N 19,05	19,25
<i>trans</i> $[\text{Co}(\text{pm})_2\text{Cl}_2] \cdot [\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)(\text{NCS})]$	669,3	50	hellbraune krist. Masse	Co 18,04	18,13
<i>trans</i> $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2] \cdot [\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)_2]$	661,3	40	gelbe unregelmäßige krist. Masse	Co 17,61	17,38
<i>trans</i> $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2] \cdot [\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)(\text{NCS})]$	677,4	55	dunkelgelbe unregel- mäßige Krist.	$\frac{1}{3} \text{Co}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3$ 23,64	$\frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3$ 23,10
				$\frac{1}{3} \text{Co}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3$ 23,08	$\frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3$ 22,60
				N 28,95	28,49

Tabelle 3. *Binäre Komplexsalze des Typs* $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{Amin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)_X]^*$

Formel	Mol- gew., ber.	Ausb., %	Charakteristik	Analyse Ber.	Gef.	
$[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{m-xytl})_2] \cdot [\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)\text{Cl}]$	898,1	60	kurze, braune Prismen	Co N	13,12 20,28	12,96 20,40
$[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{p-phenet})_2] \cdot [\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)\text{Cl}]$	930,1	45	dünne, braune Platten	Co	12,67	12,44
$[\text{Co}(\text{BH})_2(\beta\text{-N})_2] \cdot [\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)(\text{NCS})]$	964,7	85	braune mikrokrist.	Co	12,22	11,90
			Masse	N	20,33	20,14
$[\text{Co}(\text{BH})_2(\beta\text{-N})_2] \cdot [\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)(\text{NCS}_2)]$	1011,6	88	braune mikrokrist.	Co	11,66	11,55
			Masse	N	19,40	19,18
$[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{p-tol})_2] \cdot [\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)(\text{NCO})]$	876,6	40	braune Dendrite	Co	13,45	13,52
$[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{acet})_2] \cdot [\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)(\text{NCO})]$	848,6	55	braune Prismen	Co	13,89	13,67
$[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{m-xytl})_2] \cdot [\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)(\text{NCO})]$	904,7	60	lange braune Nadeln	Co	13,03	13,12
				N	21,68	21,84
$[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{py})_2] \cdot [\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)(\text{NCO})]$	820,5	75	kleine braune Nadeln	Co	14,36	14,24
$[\text{Co}(\text{BH})_2(\beta\text{-N})_2] \cdot [\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)_2]$	948,7	85	braune mikrokrist.	Co	12,42	12,17
			Masse	N	23,62	23,34
$[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{p-tol})_2] \cdot [\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)_2]$	876,6	70	gelbbraune Prismen	Co	13,45	13,54
$[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{m-xytl})_2] \cdot [\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)_2]$	904,6	65	hellbraune Nadeln	Co	13,03	13,12
				N	24,77	24,41
$[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{py})_2] \cdot [\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)_2]$	820,5	75	gelbbraune Platten	Co	14,36	14,29

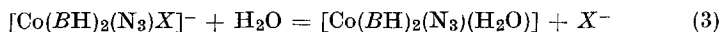
* *amil* = Amilin, $\beta\text{-N}$ = β -Naphthylamin, *phenet* = Phenetidin, *phenet* = Phenetidin, *tol* = Toluidin, *xytl* = Xylidin.

Tabelle 4. Azido-nichteletrolyte des Typs $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)(\text{Amin})]^*$

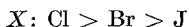
Formel	Mol- gew., ber.	Ausb., %	Charakteristik	Analyse Ber. Gef.
$[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)(\text{py})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	428,2	70	dunkelbraune rektanguläre Platten	Co 13,76 H ₂ O 4,20 N 26,10
$[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)(\beta\text{-pic})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	442,2	80	braunrote rektanguläre Platten	Co 13,33 H ₂ O 4,07
$[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)(\text{p-tol})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	474,3	60	schimmernde, braune Prismen	Co 12,43 N 23,63
$[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)(\text{m-Apph})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	476,16	50	rötlichbraune quadratische Prismen	Co 12,37 N 23,14
$[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)(\alpha\text{-N})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	510,36	80	rotbraune Dendrite	Co 11,49
$[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)(\beta\text{-N})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	510,36	80	glänzende, hellbraune Nadeln	Co 11,49 N 21,95

* Apph = Aminophenol, N = Naphthylamin, pic = Picolin, tol = Toluidin.

Wir haben beobachtet, daß sich die Azido-halogeno-komplexe in wäßrigen Lösungen leicht aquotisieren.



Die Aquotisierungsgeschwindigkeit nimmt in der Reihenfolge



ab.

Die Halogenionen in diesen Komplexen können auch durch aromatische Amine mit pK-Werten 9—12 (Anilin, Alkyl-aniline, Alkoxy-aniline, Naphthylamine) oder auch durch Pyridinbasen (*Py*, β - oder γ -Picolin) ausgetauscht werden.

Einige Nichtelektrolyte dieses Typs enthält Tab. 4.

Es ist bemerkenswert, daß die sehr schwachen aromatischen Basen mit pK-Werten 13—16, z. B. Nitroaniline, Nitrotoluidine, Anthranilsäuren und Sulfanilsäuren, für diese Substitutionsreaktion ungeeignet sind.

Im Gegensatz zu den Schwermetallaziden und den homogenen Azidokomplexen, wie $\text{Na}_2[\text{M}(\text{N}_3)_4]$, $\text{Na}_3[\text{M}(\text{N}_3)_6]$, $\text{Na}_2[\text{M}(\text{N}_3)_6]$, sind alle von uns erhaltenen Substanzen berührungstabil, also leicht zu handhaben.

Die UR-Spektren der Azido-metallkomplexe zeigen jeweils fünf charakteristische Absorptionen, u. zw. bei 2050, 1300, 600, 300 bis 400 und 200 cm^{-1} . Diese Banden können in erster Näherung als Gruppenfrequenzen einer $\text{M}-\text{N}_3$ -Gruppe aufgefaßt^{13, 14}, und der antisymmetrischen $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$, und symmetrischen $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ Azid-Valenzschwingung, den δ_{N_3} -Deformationschwingungen, der Metall—N-Valenzschwingung, sowie der $\text{M}-\text{N}-\text{N}$ -Deformationschwingung ($\delta \text{M}-\text{N}-\text{N}$) zugeordnet werden. Die noch zu erwartenden $\text{N}-\text{M}-\text{N}$ -Deformationschwingungen liegen vermutlich bei sehr kleinen Wellenzahlen ($\approx 100 \text{ cm}^{-1}$)¹⁵.

In den IR-Spektren der Azide werden jedoch in fast allen Fällen mehr als diese 5 Banden gefunden. Dies läßt auf eine Symmetrieebnenminderung und damit auf gewinkelte $\text{M}-\text{N}_3$ -Gruppen entsprechend $\text{M}/\text{N}-\text{N}-\text{N}$ schließen¹⁶. Das freie, nichtkoordinierte Azid-ion ist linear und symmetrisch, mit gleichen N—N-Atomabständen. Durch Koordination ändern sich die N—N-Atomabstände. Mit der Steigerung der π -Wechselwirkung zwischen dem p-Orbital des N-Atoms und dem d-Orbital des Metallions nimmt auch der N—N-Abstand zu; damit wächst auch die Energie der $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Vibration.

Wir haben die IR-Spektren einiger Azido-bis-dimethylglyoximinkobalt(III)-komplexe in KBr-Preßlingen aufgenommen.

In allen untersuchten Fällen erscheinen die $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Frequenzen,

welche die wichtigsten Azid-vibrationen zur koordinationschemischen Diagnostik sind, als sehr starke, scharfe Banden um 2010—2030 cm^{-1} . Bei der Diazido-säure beobachteten wir eine doppelte Bande in diesem Gebiet. Diese Erscheinung spricht für einen Unterschied in der Stärke der beiden $\text{Co}-\text{N}_3$ -Bindungen. Die anderen wichtigsten Schwingungsfrequenzen der Azido-Gruppe erscheinen um 1300 cm^{-1} ($\nu_s\text{N}_3$), 570 bis

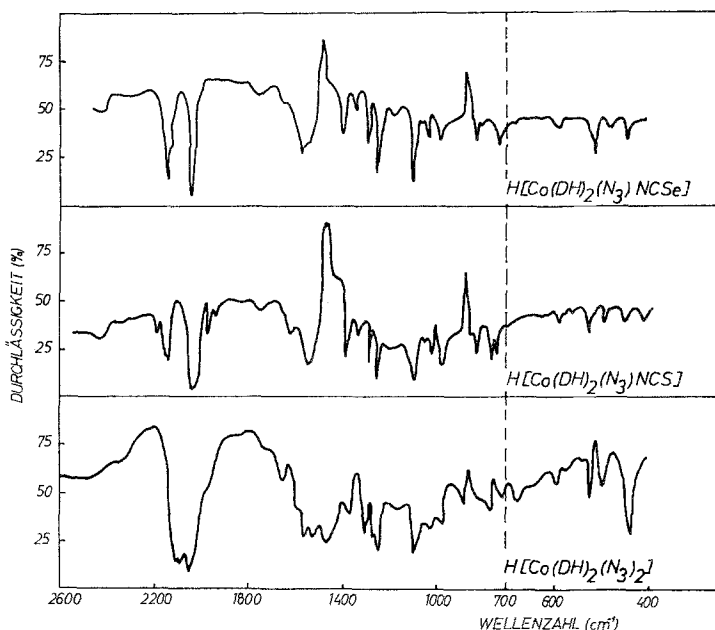


Abb. 1. Infrarotspektren einiger $\text{H}[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)\text{X}]$ -Säuren

620 cm^{-1} (δN_3) und 430—460 cm^{-1} ($\nu\text{Co}-\text{N}_3$). Die symmetrische $\nu_s\text{N}_3$ -Vibration ist eine mittelstarke Bande. Die Azid-deformationsfrequenzen mit schwächeren Intensitäten sind im allgemeinen von anderen Ligandfrequenzen überlagert.

Im Vergleich mit den Azido-Komplexen des Chroms treten die $\nu_{as}\text{N}_3$ -Valenzschwingungen der oben erwähnten Kobalt(III)-komplexe bei niedrigeren Wellenzahlen auf: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_3)]^{2+}$: $\nu_{as}\text{N}_3$ 2099 cm^{-1} , $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{N}_3)_3]$: $\nu_{as}\text{N}_3$ 2070—2080 cm^{-1} . Diese Verschiebung zeigt eine Steigerung des kovalenten Charakters in der Reihenfolge $\text{Co}-\text{N}_3 < \text{Cr}-\text{N}_3$ an, in Übereinstimmung mit der Verminderung der Aquationsgeschwindigkeit in derselben Richtung^{17, 18}.

In den Spektren der Azido-komplexe mit NCO^- -, NCS^- - und NCSe^- -

Liganden liegen sehr starke, scharfe Banden bei 2100—2200 cm^{-1} , die den $\nu \text{C}=\text{N}$ Valenzschwingungsfrequenzen zuzuordnen sind^{19–22}. Die Lage der $\nu \text{C}=\text{N}$ -Banden bestätigt, daß die NCX^- -Liganden mit zwei Donoratomen wahrscheinlich durch das Stickstoffatom an Kobalt gebunden sind. Wegen Valenzisomerie ist auch die Möglichkeit einer $\text{Co}-\text{S}$ - (bzw. $\text{Co}-\text{Se}$ -)Bindung nicht ausgeschlossen. Die höchsten $\nu \text{C}=\text{N}$ -Werte sind bei NCO -Derivaten erkennbar in Übereinstimmung mit dem Zunehmen des Ionengewichtes:

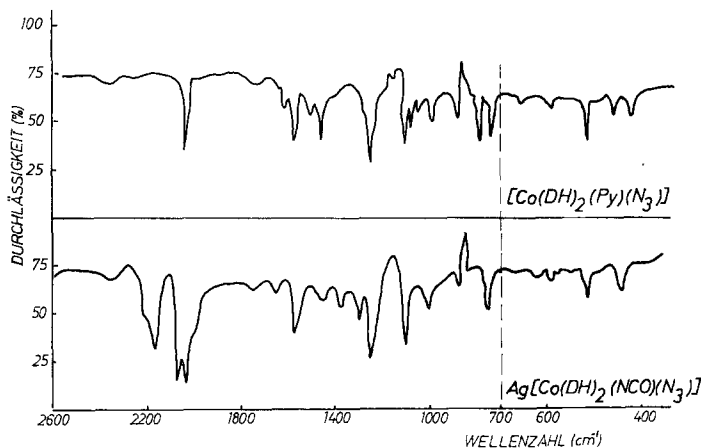
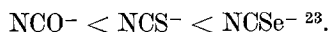


Abb. 2. Infrarotspektren von $\text{Ag}[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{NCO})(\text{N}_3)]$ und $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{py})(\text{N}_3)]$

Die anderen charakteristischen NCX -Banden: ν_{CX} , δ_{NCX} liegen im Spektralbereich von 400—900 cm^{-1} und sind wegen der Überlagerung der Absorptionsbanden des koordinierten Biacetyldioxims schwer zu identifizieren. Die sehr scharfen Absorptionsbanden des koordinierten Diacetyldioxims: $\nu \text{N}-\text{O}$, $\nu \text{N}-\text{OH}$ und $\nu \text{C}=\text{N}$ (Oxim) treten bei 1238—1242, 1090—1098 bzw. bei 1550—1570 cm^{-1} auf, wie bei Komplexen des Typs $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$ und $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{Amin})\text{X}]$, und werden durch die Koordination nur sehr wenig beeinflusst²⁴.

Die $\text{Co}-\text{N}(\text{Oxim})$ -Bande finden wir in allen Fällen bei 510 bis 515 cm^{-1} , die $\text{Co}-\text{N}_3$ -Frequenzen bei 440—460 cm^{-1} .

Die bei 2300—2350 cm^{-1} (schw.) bzw. um 1700—1750 cm^{-1} (schw.) auftretenden Banden sind den $\nu \text{O}-\text{H}$ -Valenzschwingungsfrequenzen bzw. den $\delta \text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Deformationsschwingungen der sehr starken intramolekularen $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zuzuord-

nen^{25, 26}. Diese Wasserstoffbindungen stabilisieren das koplanare $\text{Co}(\text{BH})_2$ -Radikal und die trans-Konfiguration des oktaedrischen $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)\text{X}]^-$ -Komplexes.

Experimenteller Teil

Darstellung von $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})]$ und $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NCSe})]$

Eine 3—4proz. $\text{H}(\text{Co}(\text{BH})_2(\text{NCS})_2)$ - bzw. $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{NCSe})_2]$ -Lösung in verd. Äthanol (1 : 1) wurde in der Kälte mit überschüss. NH_3 -Lösung (1 : 3) tropfenweise versetzt.

Die ausgeschiedene hellbraune mikrokristalline Masse wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und zur Anationsreaktion verwendet.

Darstellung von $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NCO})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

0,1 Mol $\text{H}[\text{Co}(\text{BH})_2\text{Cl}_2]$ in 150 ml H_2O suspendiert, wurden mit 0,2 Mol KCNO behandelt. Die Dichlorosäure löst sich allmählich, und hellrote, glänzende Kristalle scheiden sich aus der Lösung aus. Die kristalline Masse (unregelmäßige, dünne Platten) wurde abfiltriert, gewaschen und an der Luft getrocknet; Ausb. 75%.

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{CoN}_5\text{O}_7$. Ber. Co 16,05, N 19,08. Gef. Co 15,80, N 18,86.

Darstellung der $\text{H}[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)\text{X}]$ -Säuren

0,1 Mol $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NCX})]$ in 150 ml Wasser wurden mit 0,1 Mol NaN_3 in 20 ml Wasser behandelt. Die Aquo-nichtelektrolyten wurden leicht in die entsprechenden $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)\text{X}]^-$ -Komplexe übergeführt. Die freien Säuren wurden aus den gebildeten roten Lösungen durch 40proz. H_2SO_4 ausgefällt.

Darstellung von $\text{H}[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)\text{Cl}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Je 0,1 Mol $\text{H}[\text{Co}(\text{BH})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ in 200 ml wäbr. Suspension wurden mit 0,08 Mol NaN_3 in 25 ml Wasser bzw. mit 0,25 Mol NaN_3 in 50 ml Wasser, unter ständigem Umrühren umgesetzt.

Die Dichloro-säure löst sich leicht; die gemischten Azido-säuren wurden mit einem großen Überschuß von konz. HCl ausgefällt.

Reinigung der Rohprodukte

Die Azido-säuren wurden in Methanol gelöst und in 50proz. H_2SO_4 oder 25proz. HCl eingetropft. Die ausgeschiedenen kristallinen Massen wurden abgesaugt, mit wenig eisgekühltem Wasser und dann mit Äther—Äthanol-Mischungen (10 : 1) ausgewaschen.

Darstellung von $\text{M}^{\text{I}}[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)\text{X}]$, $[\text{M}^{\text{III}}(\text{Amin})_4\text{Y}_2][\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)\text{X}]$ und $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{Amin})_2][\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)\text{X}]$

Für die doppelte Umsetzung wurden 5 mMol $\text{H}[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)\text{X}]$ oder $\text{Na}[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)\text{X}]$ in 50—100 ml Wasser und je 5—10 mMol $\text{M}^{\text{I}}(\text{NO}_3)$, $[\text{Co}(\text{Amin})_4\text{Y}_2]\text{Cl}$, $[\text{Cr}(\text{Amin})_4\text{Y}_2]\text{Cl}$ in 50—100 ml Wasser bzw. 5—10 mMol $[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{Amin})_2]\text{Cl}$ ²⁷ in 100 ml 50—70proz. Äthanol verwendet. Nach 30—60 Min. Stehenlassen wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Darstellung von [Co(BH)₂(N₃)(Amin)] — Nichtelektrolyte

10 mMol $\text{H}[\text{Co}(\text{BH})_2(\text{N}_3)\text{Cl}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 60—80 ml Wasser mit 10 mMol Amin in 15—20 ml Äthanol behandelt. Nach der Auflösung der Azido-chloro-säure wurden schöne, charakteristische kristalline Massen ausgeschieden, die wie oben verarbeitet wurden.

Die Infrarotspektren

einiger Azido-derivate wurden mit einem UR 20 (Carl Zeiss Jena)-Spektrophotometer in KBr-Preßlingen untersucht.

Analyse

Der Kobaltgehalt der Proben wurde in Acetatpuffer komplexometrisch unter Verwendung von Murexid als Indikator bestimmt. Der Stickstoffgehalt wurde gasvolumetrisch ermittelt.

Literatur

- ¹ W. Beck, E. Schuierer, K. Feldl, P. Pöllmann und W. Feldhammer, *Angew. Chem.* **77**, 458 (1965); **78**, 267 (1966).
- ² W. Beck, W. Fehhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer und K. Feldl, *Chem. Ber.* **100**, 2335 (1967).
- ³ W. Beck, E. Schuierer, K. Feldl, P. Pöllmann und W. Feldhammer, *Z. Naturforsch.* **21 b**, 811 (1966).
- ⁴ C. S. Davis und G. C. Lalor, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 445.
- ⁵ K. Linhard, H. Flygare und M. Weigel, *Z. anorg. allg. Chem.* **262**, 328 (1950); **263**, 233, 245 (1950).
- ⁶ K. Madeja, W. Wilke und S. Smidt, *Z. anorg. allg. Chem.* **346**, 306 (1966).
- ⁷ P. J. Staples und M. L. Tobe, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4812; **1963**, 3226.
- ⁸ R. G. Clem und E. H. Huffmann, *J. inorg. nucl. Chem.* **27**, 365 (1965).
- ⁹ F. G. Sherif und K. F. Michail, *J. inorg. nucl. Chem.* **25**, 999 (1963).
- ¹⁰ Cs. Várhelyi, F. Mánok und S. Kiss, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.* **18** (2), 102 (1973).
- ¹¹ A. V. Ablov, A. A. Popova und N. M. Samus', *J. neorgan. Khim. [russ.]* **14**, 994 (1969); **15**, 462 (1970).
- ¹² A. V. Ablov, N. M. Samus' und A. A. Popova, *J. neorgan. Khim. [russ.]* **16**, 411 (1971).
- ¹³ P. Gray und C. Waddington, *Trans. Faraday Soc.* **53**, 901 (1957).
- ¹⁴ H. Papazian, *J. Chem. Phys.* **34**, 1614 (1961).
- ¹⁵ D. Milligan, H. W. Brown und G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **25**, 1080 (1956).
- ¹⁶ D. Foster und W. D. Horrocks, *J. Inorg. Chem. [Washington]* **5**, 1510 (1966).
- ¹⁷ G. J. Palenik, *Acta crystallogr. [London]* **17**, 360 (1964).
- ¹⁸ J. Fujita, K. Nakamoto und M. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 3295 (1956).
- ¹⁹ A. Sabatini und E. Bertini, *J. Inorg. Chem. [Washington]* **4**, 959 (1965).
- ²⁰ A. Tramer, *J. Chim. Phys.* **59**, 232 (1962).
- ²¹ A. Tarco, C. Pecile und M. Nicolini, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3008.
- ²² H. W. Morgan, *J. inorg. nucl. Chem.* **16**, 367 (1961).
- ²³ J. L. Burmeister und L. E. Williams, *J. Inorg. Chem. [Washington]* **5**, 1133 (1966).

- ²⁴ R. Ripan, Cs. Várhelyi und E. Hamburg, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. **9** (2), 33 (1964).
- ²⁵ A. Nakahara, Bull. chem. Soc. Japan **28**, 473 (1955).
- ²⁶ R. Blinc und D. Hadzi, J. chem. Soc. [London] **1958**, 4536.
- ²⁷ Cs. Várhelyi und S. Kövendi, J. prakt. Chem. [4] **34**, 209 (1966).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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