

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Die Öffnung des Chelat-4-Ringes vom Tetrammincarbonato-Kobalt(III)-Ion*

Das Kation $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3^+$, dessen rote Salze schon von S.M. JÖRGENSEN beschrieben worden sind¹, ist von A. WERNER mit einem Chelat-4-ring (I) formuliert worden². Die vier koordinierten Stickstoffatome N können natürlich auch chelatartig miteinander verbunden sein, wie z. B. im Äthylendiaminkomplex $(\text{en})_2\text{CoCO}_3^+$. Diese Salze werden oft für die Synthese von Bis-acido-tetramminkomplexen herangezogen, da sich die Carbonatgruppe leicht abspalten läßt. Bei Zugabe von Säure in wässriger Lösung erfolgt z. B. sofort Entwicklung von CO_2 unter Bildung des Diaquotetramminkomplexes.

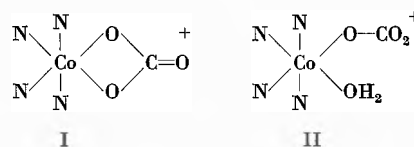
In den letzten Jahren hat man am Vorhandensein des Chelatringes des in Wasser gelösten Komplexions zu zweifeln begonnen. Ein Vierring muß natürlich recht gespannt sein, wie es kürzlich durch die röntgenographische Strukturaufklärung des kristallisierten Tetrammincarbonatkobaltbromides³ tatsächlich demonstriert worden ist. Chelat-4-ringe entstehen denn auch bei der Komplexbildung in wässriger Lösung gewöhnlich nicht; so fungiert Acetat stets nur als einzähniger Ligand, und Carbonat fällt mit fast allen mehrwertigen Metallionen Niederschläge, weil es verschiedene Metallionen miteinander verknüpft, also brückenartig und nicht chelatartig koordiniert.

* Vorgetragen an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 20. Februar 1965 in Bern.

¹ *Z. anorg. Chem.* 2 (1892) 279.

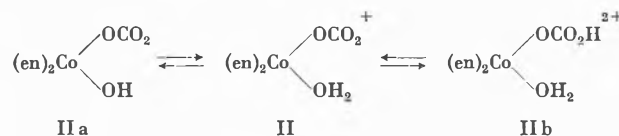
² *Z. physikal. Chem.* 12 (1893) 46.

³ G. A. BARCLAY und B. F. HOSKINS, *J. Chem. Soc.* 1962, 586.



Deshalb erschien die Formulierung II wahrscheinlicher als I. Für das Vorliegen des Aquo-carbonatokomplexes II in Lösung sprach auch der beim Studium des Carbonataustausches mit ¹⁴C-Hydrogencarbonat gemachte Befund, daß kein Isotopeneffekt vorhanden ist⁴.

Durch Untersuchung des Kations $(\text{en})_2\text{CoCO}_3^+$ in der Strömungsapparatur (= St. A.) konnten wir nun aber eindeutig zeigen, daß nicht nur im festen Salz, sondern auch in der Lösung das ring-geschlossene Kation I vorliegt. Der offene Komplex II muß nämlich sowohl ein Protondonator als auch ein Protonakzeptor sein:

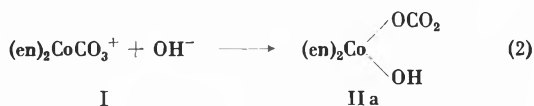


Beim Alkalisieren und Acidifieren des Komplexes zeigt sich nun, daß dieser zwischen den pH-Werten 3 und 11 aprotisch ist.

⁴ Zusammenfassung und Neuinterpretation der Carbonataustauschkinetik: G. LAPIDUS und G. M. HARRIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 1223.

Man darf allerdings nicht einfach mit einer starken Säure titrieren, wenn man das Fehlen der basischen Natur nachweisen will, da dabei rasche Zersetzung eintritt. Unsere St. A. erlaubt es, die Lösungen von Komplex und Säure sehr rasch zu mischen und innerhalb von $5 \cdot 10^{-3}$ sec auch eine pH-Messung vorzunehmen⁵. Für einfache Protonierungsreaktionen genügt diese Zeit völlig, um ins Gleichgewicht zu kommen. Die Zersetzungsreaktion benötigt andererseits mehr Zeit, um auch nur merklich anzulaufen. Die Tatsache, daß der Bis-äthylendiamin-carbonatkomplex beim Acidifizieren in der St. A. keine Säure verbraucht, zeigt, daß er aprotisch ist und nicht die Struktur II haben kann. Der Säureverbrauch setzt erst ein, nachdem wir die Messung bereits vollzogen haben, und ist auf die Zersetzungsreaktion zurückzuführen.

Auch beim raschen Alkalisieren in der St. A. erfolgt kein Verbrauch des zugeströmten OH^- innerhalb der kurzen Zeit, die wir für die pH-Messung am frischen Gemisch benötigen. Der in der Lösung vorliegende Carbonatkomplex ist also auch kein Protodonator. Die Reaktion mit Alkalihydroxid ist vielmehr ein recht langsamer Vorgang gemäß Formulierung (2):



Man kann die Geschwindigkeit dieser Ringöffnung mit der St. A. sehr schön untersuchen, indem man etwa äquimolare Gemische von Komplex und NaOH nach verschiedenen Zeiten rasch-acidifiziert. Dabei wurden die Titrationskurven der Abb. 1 erhalten. Man beachte, daß für jeden Punkt dieser Kurven die alkalische Lösung des Komplexes mit einer HCl-Lösung passender Konzentration strömend gemischt und die pH-Messung am frischen Gemisch im Alter von nicht mehr als 5 msec vorgenommen worden ist. Die Kurven durchlaufen zwei Puffergebiete, indem im oberen ($pK = 8,75$) der nach Gl. (2) langsam entstandene Hydroxocarbonatkomplex in den Aquokomplex übergeht (II a \rightarrow II) und im untern ($pK = 5,32$) der Aquocarbonato- in den Aquobicarbonatkomplex überführt wird (II \rightarrow II b).

Daß das erste Proton an den Hydroxoliganden und das zweite an den Carbonatliganden geht, erkennt man an der Stabilität der frischen Mischungen. Solche aus dem oberen Puffergebiet werden beim Altern nur langsam alkalischer, indem der pH-Anstieg erst nach etwa 1 sec bemerkbar wird. Der Verbrauch an H^+ , der diesen Anstieg bedingt, ist darauf zurückzuführen, daß sich der Aquokomplex in den Ringkomplex zurückverwandelt (II \rightarrow I) und aus dem Hydroxokomplex nachgeliefert wird. Die Halbwertzeit II \rightarrow I beträgt bei pH 8,7 etwa 1 min.

Auch die frischen Mischungen aus dem untern Puffergebiet erhöhen das pH beim Altern, nur ist der Anstieg

⁵ G. SCHWARZENBACH, IUPAC-J. 5 (1962) 377.

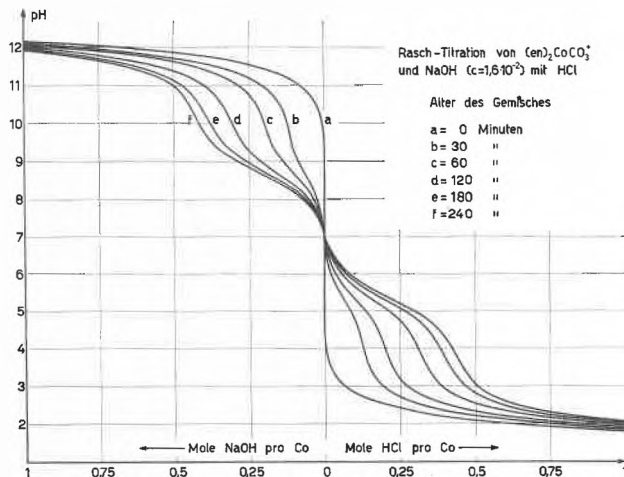
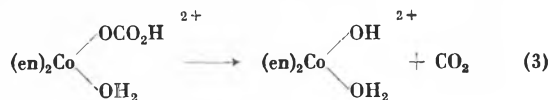
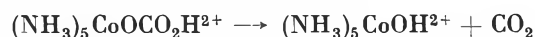


Abb. 1. Rasch-Titration von $(\text{en})_2\text{CoCO}_3^+$ und NaOH (beide mit der Konzentration $c = 1,6 \cdot 10^{-2}$) mit HCl

sehr viel rascher und ist schon nach 10 bis 100 msec bemerkbar. Daß das pH steigt, beweist, daß das Protonierungsprodukt nach Gl. (3) CO_2 verliert, denn wenn sich der Chelatring zurückbilden würde, so müßte das pH fallen.



Reaktion (3) ist von etwa derselben Geschwindigkeit wie der Zerfall des protonierten Pentammincarbonatkomplexes



und wie der Zerfall der wahren Kohlensäure ($\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$). In allen drei Fällen wird dabei eine C-O-Bindung gesprengt⁶.

Die Breite obiger Puffergebiete liefert uns die Konzentration des Komplexes mit offenem Chelatring (Hydroxocarbonatkomplex) in den Gemischen von Komplex und NaOH, deren Alter auf Abb. 1 ebenfalls vermerkt ist. In Abb. 2 sind diese Öffnungsgrade als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Kurven zeigen, daß die Reaktion (2) bei den gewählten Konzentrationen von Komplex und NaOH ($c = 1,6 \cdot 10^{-2}$) offensichtlich zu einem mittleren Gleichgewicht führt. Dieses kann allerdings nicht abgewartet werden, da nach etwa 4 h in den alkalischen Lösungen freies Carbonat aufzutreten beginnt (Nachweis durch Fällung mit Ba^{2+}), also auch der Dihydroxokomplex in merklichen Mengen entsteht. Das experimentell zugängliche Stück der Abb. 2 kann man aber mit Gl. (4) darstellen und dann auf $t = \infty$ extrapolieren:

$$-\frac{d[\text{I}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{I}] \cdot [\text{OH}^-] - k_2 \cdot [\text{II a}], \quad (4)$$

⁶ H. TAUBE, J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952) 268, 75 (1953) 4099.

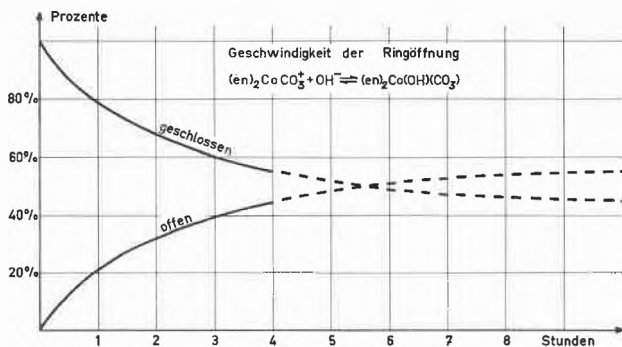
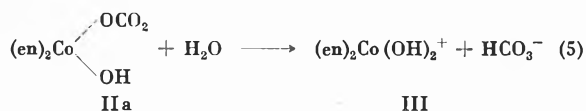


Abb. 2

wobei [I] und [IIa] die Konzentrationen der an (2) teilnehmenden Komplexe bedeuten. k_1 und k_2 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion von (2) und deren Verhältnis die Gleichgewichtskonstante der Reaktion. Die erhaltenen Zahlenwerte sind in Abb. 3 vermerkt.

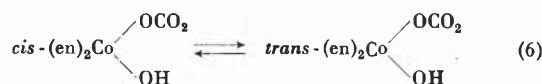
Man kann die Aquotisierung des Komplexes nach (5) dadurch verhindern, daß man die Ringöffnung nach (2) in Gegenwart von freiem Bicarbonat-Carbonat vor sich gehen läßt.



Wir konnten zeigen, daß bei einer HCO_3^- -Konzentration von etwa 10^{-2} nur wenige Prozente des Carbonatkomplexes in den Dihydroxokomplex übergehen, so daß die Gleichgewichtskonstante von (5) etwa 10^{-3} betragen muß.

Wenn man aber das Gleichgewicht der Reaktion (2) in Gegenwart von genügenden Mengen an freiem Car-

bonat-Bicarbonat abwartet, so findet man, daß ein großer Teil des *cis*-Hydroxocarbonatkomplexes sich in das *trans*-Isomere verwandelt. Man kann diese Isomerisierung optisch verfolgen, da sich die beiden Hydroxocarbonatkomplexe im Absorptionsspektrum voneinander unterscheiden, während die *cis*-Form von II a fast genau gleich absorbiert wie I. Derart wurde die Halbwertszeit des Übergangs von *cis* in *trans* [Reaktion (6)] zu etwa 9 Tagen ermittelt.



In Gegenwart von freiem Carbonat-Bicarbonat kann der Gleichgewichtszustand von (2) und (6) abgewartet werden, da (5) nicht in wesentlichem Ausmaß vor sich geht. Die Menge des Hydroxocarbonatkomplexes, der sich dabei bildet (Summe der Konzentrationen der beiden Isomeren), wurde mit Hilfe eines Kationentauschers ermittelt, durch welchen der ungeladene Hydroxocarbonatkomplex durchläuft, während die positiv geladenen Spezies der Komplexe zurückgehalten werden. Durch Kombination der Gleichgewichtskonstanten Ring \rightleftharpoons *cis*-Hydroxocarbonatkomplex (Abb. 2) mit derjenigen des Gleichgewichtes Ring \rightleftharpoons Isomergemisch (Ionentauschermethode) ergibt sich auch das Gleichgewicht der Reaktion (6), womit auch die Halbwertszeit des Rückvorganges von (6) bekannt wird. Alle diese Daten sind in Abb. 3 enthalten. Durch Rasch-acidifizierung in der St. A. sind schließlich auch die *pK*-Werte der *trans*-Hydroxo- und *trans*-Aquocarbonatkomplexe bestimmt worden. Die erhaltenen Zahlen sind aber noch recht ungenau, da der mit dem Ionentauscher abgetrennte

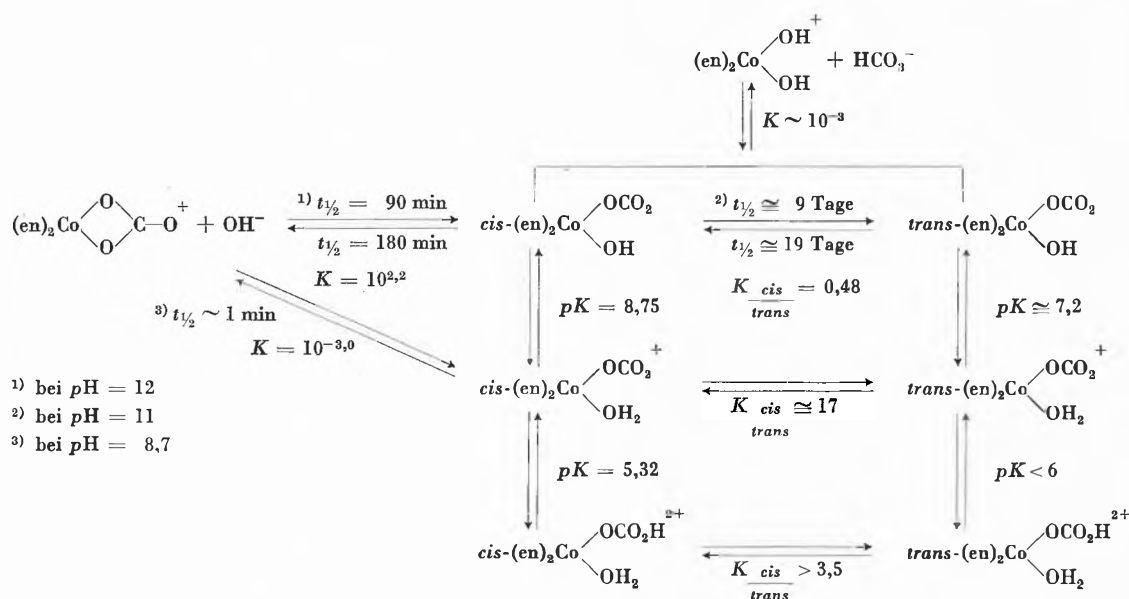


Abb. 3. Öffnung des Chelat-4-Ringes. Gleichgewichte und Halbwertszeiten (bei 20°)

Hydroxocarbonatkomplex neben der *trans*-Form auch etwas *cis*-Isomeres enthält und weil es nicht gelang, das noch vorhandene freie Bicarbonat völlig abzutrennen.

Es ist sicher, daß bei der Öffnung des Chelat-4-ringes in saurer Lösung der Angriff der Wassermolekel (Übergang I \rightarrow II) am Kobalt erfolgt und die Ablösung von CO₂ nachträglich durch Bruch der O-C-Bindung vor sich geht, denn TAUBE konnte zeigen⁷, daß bei der Zersetzung

des Tetrammincarbonatkomplexes mit Säure in Wasser mit ¹⁸O nur ein einziger markierter Sauerstoff in den Komplex eintritt. Es ist naheliegend, anzunehmen, daß die Ringöffnung auch in alkalischer Lösung (Reaktion 2) durch Anlagerung des OH⁻-Ions an das Metallatom vor sich geht.

H. SCHEIDEGGER und G. SCHWARZENBACH

Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

⁷ J. Amer. Chem. Soc. 75 (1953) 4099.