

Trennung von Metalkomplexisomerien mit Ionenaustauscher. II*. Über Dichloro-bis-äthylendiamin-kobalt (III)- und Dirhodanato-bis-äthyl- endiamin-kobalt (III)-ionen

Von Motoshichi MORI, Muraji SHIBATA und Masatoshi NANASAWA

(Eingegangen am 30. April 1956)

Wir forschten in diesem Versuche das Verhalten der Komplexisomerie gegen Ionenaustauscher und ihre Trennung auszuführen. Wir veröffentlichten schon über sogenannte Flavo- und Croseo-kobaltsalze¹⁾ und berichten hier über *cis*-, *trans*-Dichloro-bis-äthylendiamin-kobalt (III)-chlorid und *cis*-, *trans*-Dirhodanato-bis-äthylendiamin-kobalt (III)-chlorid.

Experimenteller Teil

Herstellung von Komplexsalzen.—*cis*-, *trans*-[Coen₂Cl₂]Cl und *trans*-[Coen₂(CNS)₂]Cl wurden nach der Literatur²⁾ dargestellt, während *cis*-[Coen₂(CNS)₂]Cl auf unsere Weise hergestellt wurde.

Fünf Gramme [Coen₂CO₃]Cl·H₂O wurden in Wasser von 50 ccm gelöst und darin 4 g KCNS zugegeben. Nachdem das Gemisch mit Essigsäure angesäuert wurde, wurde es konzentriert, um das rohe Salz zu gewinnen. Die Reinigung geschah durch Lösen in verd. Salzsäure und dann noch einmal in Wasser.

Wir vergewisserten uns, dass alle diese Komplexsalze durch Messung ihrer Absorptionsspektren unvermischt sind. Die Salzlösungen wurden zu einer etwa 10⁻² M Konzentration zubereitet und als Probelösungen gebraucht.

Durchführung der Elutionsversuche.—Als Austauschmaterial war der Kationenaustauscher Amberlit IR 120 in der Na-Form verwendet. Neun Gramme davon wurden mit Wasser in eine Säule von 1,5 cm Durchmesser und 30 cm Höhe eingefüllt. Je 5 cm der oben gezeigten Probelösung wurden darauf einzeln oder gemischt gegeben. Nachdem die Säule mit Wasser genug gewaschen wurde, wurde 0,5 M Natriumchloridlösung ($f=1.012$) weiter als Eluierungsmittel eingegossen. Die ausfließende Lösung, die eine Durchflussgeschwindigkeit von 1 ccm in 3,5 Minuten einhält, wurde je 10 cm mit Hilfe von automatischem Fraktionierkollektor gesammelt.

Die Erkennung von *cis*- oder *trans*-Ionen wurde bei ihren Maximalwellenlängen durch Messung der Extinktion von einzelner Fraktion ausgeführt. D.h. die Wellenlängen 535 m μ und 615 m μ sind zur Unterscheidung der *cis*-, *trans*-[Coen₂Cl₂]⁺, und die 490 m μ und 505 m μ zu der von *cis*-, *trans*-[Coen₂(CNS)₂]⁺ benutzt worden.

Messungen der Adsorptionsmenge von Komplexionen an Austauschern.—Zwanzig Kubikzentimeter der von 10⁻² M zu 10⁻⁴ M präparierten Lösung wurden in die Erlenmeyerflasche, worin 100 mg Austauscher sind, eingeleitet. Sie wurde drei Stunden im auf 25°C gehaltenen Thermostat gestellt und oft gerührt. Die Lösung wurde vom Adsorbens abgetrennt und ihre Extinktion bei Maximalwellenlänge gemessen. Die Extinktion der ohne Adsorbens gestellten Lösung wurde auch gleich gemessen. Durch die Differenz von beiden Extinktionen rechnete man die Adsorptionsmenge im mm an 100 mg Austauscher.

Zu den alleinigen Lichtabsorptionsmessungen wurde Beckman DU Typus Spektrophotometer mit der 1,00 cm Küvette benutzt.

Ergebnisse

Tabelle I und Abb. 1 zeigen das Ergebnis, das nach der obigen Weise infolge der Trennung der gemischten Lösung von *cis*-, *trans*-[Coen₂Cl₂]⁺ gewonnen wurde. Bei der einzelnen Lösung sowohl als auch der Gemischten strömte jedes Komplexion mit dem gleichen Verhältnis aus.

Es begann nämlich das *trans*-Ion in der Fraktionsnummer 6 zu erscheinen und zeigte das Konzentrationsmaximum in der Nummer 7, wurde aber in der Nummer 10 kaum nachgewiesen. Das *cis*-Ion begann in der Nummer 10 zu erscheinen und zeigte das Maximum in der Nr. 12.

Die gleiche Erscheinung wurde auch über *cis*-, *trans*-[Coen₂(CNS)₂]⁺ beobachtet (Siehe Tabelle II und Abb. 2). Bei dem *trans*-Ion erscheint das Maximum der Konzentrationsverteilung in der Nr. 5, bei dem *cis*-Ion in der Nr. 14. Es wurde beobachtet, dass dieses Ion im ganzen langsam ausströmt. Das *cis*-Ion strömte mit voller Wirkung als 2 M Natriumchlorid Lösung statt der 0,5 M Lösung abgetropft wurde, sofort nachdem das *trans*-Ion fast schloss.

Tabelle III und Abb. 3 zeigen das Ergebnis der Trennung von *cis*-, *trans*-[Coen₂(NO₂)₂]⁺. Wir versuchten schon mit Austauscher von NH₄-Form über dieselben¹⁾, aber wir wiederholten es um ihre Trennung zu vergleichen. Das *trans*-Ion zeigt hier in der Fraktionsnummer 6 seine maximale Verteilung und *cis*-Ion in der Nr. 17.

* Dies wurde auf der 9ten Generalversammlung der Chemischen Gesellschaft von Japan vorgetragen, am 2. April, 1956, in Kyoto.

1) M. Mori, M. Shibata und J. Azami, *J. Chem. Soc. Japan*, 76, 1003 (1955).

2) T. Inoue, "Synthetische anorganische Chemie (Mukikagaku-Seizo-Jikken)", Shokabo, Tokyo, 1946.

TABELLE I
TRENNUNG EINES GEMISCHES VON *cis*-
UND *trans*-[Coen₂Cl₂]⁺

| Fraktion Nr. | E_{535} | E_{615} | E_{615}/E_{535} |
|-----------------|-----------|-----------|-------------------|
| 5 | 0 | 0 | — |
| 6 | 0.010 | 0.056 | 5.60 |
| 7 | 0.030 | 0.166 | 5.53 |
| 8 | 0.030 | 0.165 | 5.50 |
| 9 | 0.016 | 0.084 | 5.25 |
| 10 | 0.050 | 0.024 | 0.48 |
| 11 | 0.114 | 0.039 | 0.37 |
| 12 | 0.155 | 0.047 | 0.30 |
| 13 | 0.133 | 0.040 | 0.30 |
| 14 | 0.087 | 0.029 | 0.33 |
| 15 | 0.048 | 0.015 | 0.31 |
| 16 | 0.030 | 0.010 | 0.33 |
| 17 | 0.019 | 0.006 | 0.31 |
| 18 | 0.008 | 0.003 | 0.37 |

TABELLE II
TRENNUNG EINES GEMISCHES VON *cis*-
UND *trans*-[Coen₂(CNS)₂]⁺

| Fraktion Nr. | E_{490} | E_{505} | E_{505}/E_{490} |
|-----------------|-----------|-----------|-------------------|
| 2 | 0 | 0 | — |
| 3 | 0.031 | 0.036 | 1.16 |
| 4 | 0.200 | 0.229 | 1.15 |
| 5 | 0.362 | 0.410 | 1.13 |
| 6 | 0.328 | 0.370 | 1.13 |
| 7 | 0.216 | 0.246 | 1.14 |
| 8 | 0.123 | 0.138 | 1.12 |
| 9 | 0.076 | 0.086 | 1.13 |
| 10 | 0.051 | 0.050 | 1.02 |
| 11 | 0.100 | 0.090 | 0.90 |
| 12 | 0.125 | 0.112 | 0.89 |
| 13 | 0.132 | 0.119 | 0.90 |
| 14 | 0.140 | 0.125 | 0.89 |
| 15 | 0.135 | 0.122 | 0.90 |
| 16 | 0.130 | 0.114 | 0.88 |
| 17 | 0.120 | 0.106 | 0.88 |
| 18 | 0.109 | 0.100 | 0.91 |
| 19 | 0.082 | 0.073 | 0.89 |
| 20 | 0.072 | 0.063 | 0.87 |
| 21 | 0.065 | 0.060 | 0.92 |
| 22 | 0.056 | 0.050 | 0.89 |
| 23 | 0.037 | 0.034 | 0.91 |
| 24 | 0.020 | 0.018 | 0.90 |
| 25 | 0.009 | 0.008 | 0.88 |

TABELLE III
TRENNUNG EINES GEMISCHES VON *cis*-
UND *trans*-[Coen₂(NO₂)₂]⁺

| Fraktion Nr. | E_{324} | E_{340} | E_{340}/E_{324} |
|-----------------|-----------|-----------|-------------------|
| 3 | 0 | 0 | — |
| 4 | 0.149 | 0.190 | 1.28 |
| 5 | 2.519 | 3.245 | 1.29 |
| 6 | 6.468 | 8.360 | 1.29 |
| 7 | 4.455 | 5.742 | 1.29 |
| 8 | 1.276 | 1.606 | 1.26 |

| Fraktion Nr. | E_{324} | E_{340} | E_{340}/E_{324} |
|-----------------|-----------|-----------|-------------------|
| 9 | 0.216 | 0.269 | 1.25 |
| 10 | 0.100 | 0.125 | 1.25 |
| 11 | 0.092 | 0.090 | 0.97 |
| 12 | 0.342 | 0.265 | 0.77 |
| 13 | 1.034 | 0.803 | 0.77 |
| 14 | 2.090 | 1.595 | 0.76 |
| 15 | 3.432 | 2.640 | 0.76 |
| 16 | 3.938 | 3.003 | 0.76 |
| 17 | 3.982 | 3.025 | 0.76 |
| 18 | 3.377 | 2.574 | 0.76 |
| 19 | 2.970 | 2.255 | 0.75 |
| 20 | 1.980 | 1.540 | 0.77 |
| 21 | 1.463 | 1.122 | 0.76 |
| 22 | 0.815 | 0.633 | 0.77 |
| 23 | 0.513 | 0.395 | 0.76 |
| 24 | 0.268 | 0.206 | 0.76 |
| 25 | 0.125 | 0.095 | 0.76 |
| 26 | 0.055 | 0.043 | 0.78 |

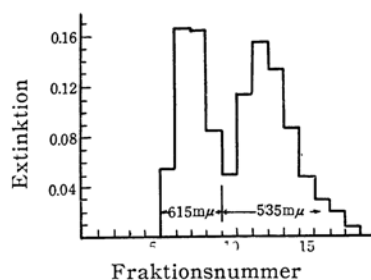


Abb. 1. Trennung eines Gemisches von *cis*-und *trans*-[Coen₂Cl₂]⁺.

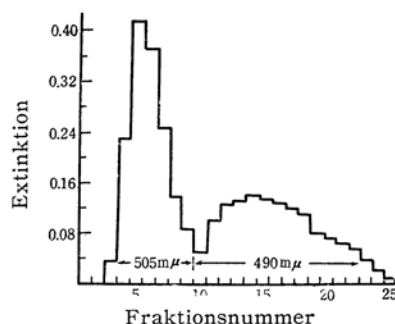


Abb. 2. Trennung eines Gemisches von *cis*-und *trans*-[Coen₂(CNS)₂]⁺.

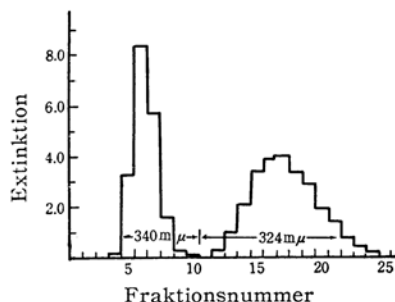


Abb. 3. Trennung eines Gemisches von *cis*-und *trans*-[Coen₂(NO₂)₂]⁺.

Die über Adsorption der Komplexionen an Austauschergewonnenen Ergebnisse werden in Tabellen IV und V gezeigt. Hierbei bezeichnet C_0 die Anfangskonzentration, C_s die Gleichgewichtskonzentration der Komplexionen, m die Menge des Austauschers und C_r die adsorbierte Menge an 100 mg Austauscher. K_d ist der nachstehend definierte Verteilungskoeffizient.

$$K_d = \frac{\text{adsorbierte Menge (mm) pro 1 meq. H}^+\text{-wertiger Austauscher (250 mg)}}{\text{Gleichgewichtskonzentration (mm/l)}} \\ = \frac{C_r}{C_s} \times 2.50$$

Diese Ergebnisse werden auch in Abb. 4 graphisch zusammengestellt. Auf der Abszisse wird die Gleichgewichtskonzentration und auf der Ordinate der Verteilungskoeffizient logarithmisch aufgetragen.

TABELLE IV
ADSORPTION VON *cis*- UND *trans*-
[Coen₂(CNS)₂]Cl AN AUSTAUSCHER
(250 mg Austauscher, 1 meq. H⁺)

| C_0 (mm/l) | C_s (mm/l) | C_r (mm/100 mg) | m (mg) | K_d | E_{505}/E_{490} |
|-----------------|-----------------|----------------------|-------------|-------|-------------------|
| <i>cis</i> - | | | | | |
| 7.66 | 0.95 | 0.064 | 209.4 | 0.16 | 0.90 |
| 3.06 | 0.49 | 0.050 | 103.0 | 0.26 | 0.88 |
| 1.55 | 0.19 | 0.027 | 101.1 | 0.35 | 0.90 |
| 0.77 | 0.09 | 0.013 | 101.5 | 0.36 | 0.86 |
| 0.15 | 0.02 | 0.003 | 100.8 | 0.37 | 0.85 |
| <i>trans</i> - | | | | | |
| 10.16 | 2.23 | 0.078 | 203.9 | 0.08 | 1.14 |
| 4.06 | 1.10 | 0.057 | 103.9 | 0.12 | 1.13 |
| 2.03 | 0.47 | 0.031 | 100.7 | 0.16 | 1.14 |
| 1.02 | 0.23 | 0.015 | 100.4 | 0.16 | 1.14 |
| 0.20 | 0.04 | 0.003 | 102.6 | 0.18 | 1.09 |

TABELLE V
ADSORPTION VON *cis*- UND *trans*-
[Coen₂(NO₂)₂]Cl AN AUSTAUSCHER

| C_0 (mm/l) | C_s (mm/l) | C_r (mm/100 mg) | m (mg) | K_d | E_{340}/E_{324} |
|-----------------|-----------------|----------------------|-------------|-------|-------------------|
| <i>cis</i> - | | | | | |
| 10.44 | 0.93 | 0.092 | 206.5 | 0.24 | 0.74 |
| 4.18 | 0.53 | 0.073 | 100.4 | 0.34 | 0.76 |
| 2.09 | 0.24 | 0.037 | 100.9 | 0.38 | 0.75 |
| 1.04 | 0.10 | 0.018 | 101.2 | 0.45 | 0.76 |
| 0.42 | 0.04 | 0.007 | 101.0 | 0.43 | 0.75 |
| <i>trans</i> - | | | | | |
| 10.80 | 2.37 | 0.083 | 203.8 | 0.08 | 1.25 |
| 4.32 | 1.00 | 0.065 | 100.9 | 0.16 | 1.27 |
| 2.16 | 0.42 | 0.033 | 104.6 | 0.19 | 1.21 |
| 1.08 | 0.20 | 0.018 | 100.9 | 0.22 | 1.23 |
| 0.43 | 0.07 | 0.007 | 101.5 | 0.25 | 1.26 |

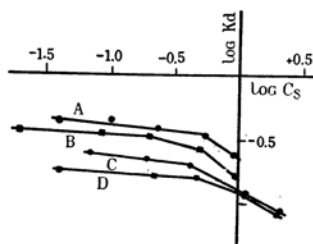


Abb. 4. Adsorption von Komplexionen an Austauscher.

- A *cis*-[Coen₂(NO₂)₂]⁺
B *cis*-[Coen₂(CNS)₂]⁺
C *trans*-[Coen₂(NO₂)₂]⁺
D *trans*-[Coen₂(CNS)₂]⁺

Die über *cis*-, *trans*-[Coen₂Cl₂]⁺ gemessenen Ergebnisse werden nicht in Abb. 4 zusammengestellt, da diese Komplexe teilweise zu den Aquokomplexe übergangen.

Diskussion

E. L. King und R. R. Walter³⁾ haben schon gefunden, dass *trans*-[Co(NH₃)₄(NO₂)₂]⁺ als *cis*-[Co(NH₃)₄(NO₂)₂]⁺ schneller ausfließen, und wir¹⁾ bestätigten auch dies über [Co(NH₃)₄(NO₂)₂]⁺ und [Coen₂(NO₂)₂]⁺. Aus diesen Tatsachen und den hier gewonnenen Ergebnissen entsteht wahrscheinlich ein empirisches Gesetz, nach dem *trans*-Form als *cis*-Form bei [CoA₄X₂]⁺ oder [Co(a-a)₂X₂]⁺ schneller ausfließt. Es dünkt uns, dass solcher Unterschied in der Affinität zum Austauscher in dem Unterschiede der von Säureradikal X produzierten Dipolmomenten begründet ist.

Die Affinität zum Austauscher entsteht aus der Differenz von Ligande X sowohl unter denselben *cis*-Formen als auch unter denselben *trans*-Formen. Nach unseren Versuchen nimmt die Affinität zum Austauscher bei *trans*-Formen in der Reihenfolge [Coen₂Cl₂]⁺ > [Coen₂(NO₂)₂]⁺ > [Coen₂(CNS)₂]⁺, bei *cis*-Formen [Coen₂(NO₂)₂]⁺ > [Coen₂(CNS)₂]⁺ > [Coen₂Cl₂]⁺ ab. Dass die beiden Reihenfolgen nicht übereinstimmen, so meinen wir, ist der Unterschied des herrschenden Faktors zur Affinität. Wir müssen die objektiven Komplexsalze noch mehr vermehren und versuchen, um den Faktor zu erforschen.

Wir stellten oft fest, dass *cis*-, *trans*-Form sich einander in fen hergestellten Komplexsalzen mischen. In solchem Falle kann diese Weise als eine Weise bequem benutzen, die die Reinheit der Komplexsalzen einfach anerkennen kann.

Zusammenfassung

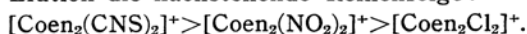
Wir machten Versuche über Trennung von

3) E. L. King und R. R. Walter, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4471 (1952).

cis- und *trans*-Form der drei Isomeren— $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Coen}_2(\text{CNS})_2]\text{Cl}$ und $[\text{Coen}_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ —, benutzten dabei als Austauscher den Kationenaustauscher Amberlit IR 120 in der Na-Form und als Elutionsmittel die 0.5 M Natriumchlorid Lösung und gewannen somit die folgenden Ergebnisse.

1) *Trans*-Form floss immer als *cis*-Form der entsprechenden Komplexsalze schneller aus und wurde fast ganz unter dieser experimentalen Bedingung getrennt (Durchflusgeschwindigkeit 1 cm/3.5 Min).

2) Unter *trans*-Komplexen ist die leichte Elution die nachstehende Reihenfolge:



Diese Reihenfolge widerspricht nicht den vom Experiment der Adsorption an Austau-

scher gewonnenen Ergebnisse. Unter *cis*-Komplexen:



3) Wenn wir dieses mit der über *cis*, *trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$ schon veröffentlichten Ergebnissen betrachten, denken wir, dass *trans*-Form als *cis*-Form bei Isomeren von Typus $[\text{CoA}_4\text{X}_2]^+$ oder $[\text{Co}(\text{a-a})_2\text{X}_2]^+$ schneller ausflüsse.

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir der Stiftung für synthetische wissenschaftliche Forschung am Unterrichtsministerium zu Dank verpflichtet.

Chemisches Laboratorium der
wissenschaftlichen Fakultät, Kanazawa
Universität, Kanazawa