

REINHARD NAST und HELMUT BIER

Über ein Nitrosyl-kobalt-bis-acetylacetonat

Aus der II. Abteilung für Anorganische und Analytische Chemie
des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg
(Eingegangen am 17. März 1959)

Durch Umsetzung von Kobalt(II)-acetylacetonat, gelöst in Methylenechlorid oder in fester Form, mit gasförmigem Stickoxyd wird ein tiefblaues, kristallines Nitrosyl-kobalt-bis-acetylacetonat rein dargestellt. Dieses ist in Äthylenbromid und anderen organischen Lösungsmitteln monomer löslich. Auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen erweist es sich als Nichtelektrolyt und somit als ein Komplex der Koordinationszahl 5. Die aus dem magnetischen Verhalten und dem IR-Spektrum sich ergebenden Bindungsverhältnisse werden diskutiert.

Strukturuntersuchungen an dem schon lange bekannten Kobalt(II)-acetylacetonat sind bisher nicht durchgeführt worden, jedoch wird allgemein angenommen, daß die Bindung beider Chelatgruppen vorwiegend polarer Natur ist und eine tetraedrische Anordnung der 4 Ligandatome vorliegt. Danach ist die für ein Co^{2+} -Ion charakteristische Elektronenverteilung  und ein Spinmagnetismus von 3.87 BM zu erwarten. Damit in guter Übereinstimmung ist der experimentell gefundene Paramagnetismus¹⁾ von 4.18–4.34 BM, der ein zusätzliches, für tetraedrische Kobalt(II)-Komplexe charakteristisches Bahnmoment erkennen läßt.

Es wurde nun die Frage untersucht, ob sich eine Spinabsättigung der 3 ungepaarten Elektronen des Kobalts durch einen 3-Elektronen-Donator erreichen läßt, wobei ein Komplex der Koordinationszahl 5 zu erwarten war. Zu diesem Zweck wurde das Verhalten des Kobalt(II)-acetylacetonats gegenüber Stickoxyd überprüft.

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON NITROSYL-KOBALT-BIS-ACETYLACETONAT

Zunächst wurde festgestellt, daß eine Lösung von 0.5 g Kobalt(II)-acetylacetonat (Coac_2) in ca. 100 ccm Methylenchlorid schon bei 15° sehr rasch mit gasförmigem Stickoxyd reagiert und bereits nach 2–3 Min. 1 Mol NO pro Grammatom Kobalt unter intensiver Blaufärbung aufnimmt. Hiernach kommt die NO-Absorption praktisch zum Stillstand, und erst nach 3 Tagen wird ein zweites Mol und nach 7 Tagen ein drittes Mol NO unter Braunfärbung der Lösung und oxydativer Zersetzung des blauen Primärproduktes aufgenommen. Durch einstündiges Behandeln einer Lösung von Coac_2 in absol. Methylenchlorid mit NO_2 -freiem Stickstoffmonoxyd konnte das nach der Gleichung

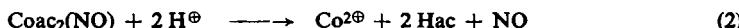


gebildete Nitrosyl-kobalt-bis-acetylacetonat mit Petroläther als tiefblaues kristallines Produkt rein ausgefällt werden. Das Coac_2NO ist in trockener, sauerstofffreier

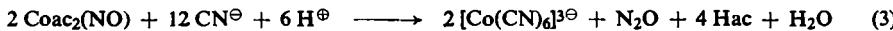
¹⁾ D. P. MELLOR und R. J. GOLDACRE, J. Proc. Roy. Soc. New South Wales 73, 233 [1939].

Stickstoffatmosphäre monatelang haltbar. An der Luft erfolgt je nach der Oberflächenbeschaffenheit des Präparates Zersetzung unter Grünfärbung innerhalb von Stunden oder Tagen. In wasserfreiem Methylenchlorid, Äthylenbromid, Chloroform, Benzol und Acetylacetone ist die Verbindung mit blauer Farbe löslich und in diesen Lösungsmitteln bei Luftausschluß einige Stunden haltbar. Kryoskopische Bestimmungen in 1,2-Dibrom-äthan zeigten, daß hierin der Komplex monomer vorliegt. Leitfähigkeitsmessungen im gleichen Lösungsmittel sowie in Acetylacetone beweisen die Nichteletrolytnatur der Verbindung.

In Wasser ist der blaue Komplex praktisch unlöslich und wird hierin nur sehr langsam unter Grünfärbung verändert. Mit verdünnten Mineralsäuren erfolgt augenblickliche quantitative Zersetzung gemäß der Gleichung



unter Bildung einer Kobalt(II)-Salzlösung und Entwicklung eines Gemisches von NO, N₂O und N₂. Die nur geringfügige Bildung von N₂O und N₂ ist wohl auf eine teilweise Oxydation des Acetylacetons (Hac) durch das Stickoxyd zurückzuführen. Bei der Reaktion mit gesättigter wässriger KCN-Lösung erfolgt gemäß der Gleichung



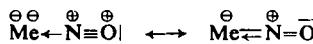
innermolekulare Oxydation zum Hexacyanokobalt(III)-Anion, wobei das NO im wesentlichen zu N₂O reduziert wird. Das entbundene Gasgemisch besteht in diesem Falle zum überwiegenden Teil aus N₂O und enthält nur kleine Mengen von NO und N₂. Die aus den gefundenen Mengen N₂O und N₂ errechneten Redoxäquivalente entsprechen genau der quantitativen Oxydation des Co^{II} zu Co^{III}, so daß bei dieser Umsetzung — im Gegensatz zu der nach Gl. (2) ablaufenden Zersetzung mit verd. Schwefelsäure — keine Oxydation der organischen Komponente durch das koordinativ gebundene NO erfolgt. Beide Reaktionen (2) und (3) verlaufen quantitativ und können zur gasanalytischen Bestimmung des NO-Gehaltes in der Verbindung verwendet werden.

Die Bildung des NO-Komplexes nach Gl. (1) ist auch durch Umsetzung von festem Coac₂ mit NO bei Raumtemperatur möglich, falls für eine möglichst oberflächenreiche Verteilung des Ausgangsproduktes gesorgt wird. Ein thermischer Abbau des Coac₂(NO) im Hochvakuum an der Töpler-Pumpe zeigt, daß beim Erwärmen auf 70° das gesamte NO als solches abgegeben wird. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur wird dieses unter Rückbildung des blauen NO-Adduktes praktisch quantitativ wieder aufgenommen. Ein durch thermische Zersetzung des Coac₂NO gewonnenes Kobalt(II)-acetylacetonat ist gegenüber Stickoxyd besonders reaktionsfähig, so daß die reversible Bildung und Zersetzung des NO-Komplexes beliebig oft wiederholbar ist. Nähere Untersuchungen zeigten, daß schon bei Anwendung eines NO-Überdruckes von 2–3 Atmosphären festes Coac₂ quantitativ in Coac₂NO übergeführt werden kann.

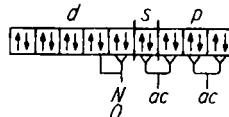
MAGNETISMUS UND IR-SPEKTRUM

Im Zusammenhang mit dem leichten und reversiblen Zerfall des Coac₂NO erhebt sich die Frage nach der Art der Bindung der Liganden an das zentrale Kobaltatom.

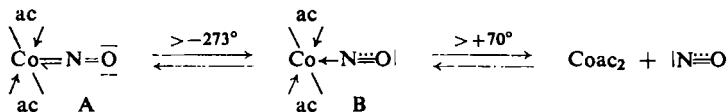
In fast allen bisher bekanntgewordenen Stickoxydkomplexen beteiligt sich das NO mit 3 Elektronen an der vorwiegend kovalenten Metall-NO-Bindung entsprechend den Grenzstrukturen



Nimmt man an, daß auch hier die gleiche Bindungsart und eine vorwiegend kovalente Bindung der beiden Chelatgruppen vorliegt, so ergibt sich das Elektronenverteilungsschema



und die Verbindung sollte wie die isoelektronischen Pentaisonitrilkomplexe des Kobalt(I)²⁾ vom Typ $[\text{Co}(\text{CNR})_5]^{\ominus}$ diamagnetisch sein. Die magnetische Messung im Temperaturbereich von -184° bis $+20^\circ$ ergab jedoch Paramagnetismus, wobei das Curie-Weißsche Gesetz *nicht* erfüllt ist. Aus den einzelnen Suszeptibilitätswerten errechnen sich für $\Theta = 0$ effektive Momente von 0.87 BM (20°), 0.78 BM (-78°) und 0.68 BM (-184°). Demnach ist der Paramagnetismus des Coac_2 durch die NO-Addition zwar erheblich reduziert worden, ist aber im untersuchten Temperaturbereich immer noch wesentlich größer als Null und strebt offenbar erst bei sehr tiefen Temperaturen dem durch das obige Elektronenverteilungsschema geforderten Diamagnetismus zu. Zur Deutung dieser magnetischen Anomalie, die auch bei dem früher dargestellten Komplex³⁾ $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]$ beobachtet wurde, kann man das folgende Gleichgewicht annehmen:



Danach ist das NO mit 3 Elektronen nur bei sehr tiefen Temperaturen am Metall fixiert (A), mit steigender Temperatur erfolgt eine zunehmende Spinentkopplung zur paramagnetischen Form B, und oberhalb von 70° wird auch deren koordinative Metall-NO-Bindung unter Stickoxydentbindung gelöst. Die Richtigkeit dieser Vorstellung muß noch durch Ausdehnung der magnetischen Messungen auf höhere und niedere Temperaturbereiche überprüft werden.

Zur weiteren Klärung der Bindungsverhältnisse im Coac_2NO wurde das IR-Spektrum der Verbindung aufgenommen und mit dem des Kobalt(II)-acetylacetonats verglichen. In neuerer Zeit sind die IR-Spektren zahlreicher innerkomplexer Acetylacetone gemessen und eingehend diskutiert worden⁴⁻⁶⁾. In diesem Zusammenhang

2) L. MALATESTA und A. SACCO, Z. anorg. allg. Chem. 273, 247 [1953].

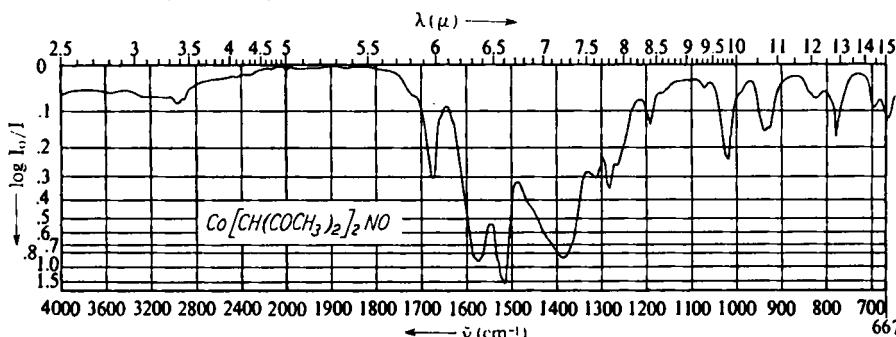
3) R. NAST und M. ROHMER, Z. anorg. allg. Chem. 275, 152 [1954]. Der in dieser Arbeit beschriebene und eingehend untersuchte Komplex $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]$ wird von WILKINSON und Mitarb.⁹⁾ ohne zwingende experimentelle Gründe als $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NO})(\text{OH})]$ formuliert. Diese Auffassung ist jedoch mit dem chemischen Verhalten des Komplexes, vor allem mit der quantitativ untersuchten Zersetzungreaktion mit Wasser unvereinbar.

4) R. MECKE und E. FUNK, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 1124 [1956].

5) H. F. HOLTZCLAW JR. und J. P. COLLMAN, J. Amer. chem. Soc. 79, 3318 [1957].

6) R. WEST und R. RILEY, J. inorg. nucl. Chem. 5, 295 [1958].

interessiert speziell die erste $>\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung, die im Coac_2 , übereinstimmend mit dem Befund von WEST und RILEY⁶⁾, bei 1592/cm auftritt. Im IR-Spektrum des Coac_2NO (Abbild. 1)



Abbild. 1. IR-Spektrum des Nitrosyl-kobalt-bis-acetylacetonats, $\text{Co}[\text{CH}(\text{COCH}_3)_2]_2\text{NO}$, gepräst in KBr, aufgenommen mit Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21

erscheint sie dagegen bei 1578/cm und ist somit gegenüber der entsprechenden Bande des Coac_2 nach etwas niedrigeren Frequenzen verschoben worden. Eine solche Verschiebung, die eine Schwächung der $>\text{C}=\text{O}$ -Bindung bedeutet, tritt nach WEST und RILEY⁶⁾ mit steigender Elektronegativität des zentralen Metallatoms, d. h. mit zunehmender Verstärkung der koordinativen Bindung $>\text{CO} \rightarrow \text{Me}$ auf. Durch die Anlagerung des NO an das Coac_2 wird also der kovalente Anteil der Bindung der Chelatgruppen an das Kobalt verstärkt. Das Coac_2NO ist somit eher als Durchdringungskomplex anzusprechen als das Coac_2 .

Das IR-Spektrum des Coac_2NO ist im übrigen dem des Coac_2 hinsichtlich Zahl und Lage der Banden recht ähnlich. Zusätzlich treten jedoch drei Maxima bei 1675/cm, 1315/cm und 1285/cm auf, von denen die erstgenannte Bande sicher als ν_{NO} der Struktur A zu deuten ist. Nach Untersuchungen von W. HIEBER und A. JAHN⁷⁾ liegt eine NO-Valenzschwingung in den Nitrosylpentacyanokomplexen von Übergangsmetallen, in denen das NO mit drei Elektronen gebunden ist, je nach der Größe der formalen Ladung des Metallatoms zwischen 1940–1480/cm. In dem von uns früher dargestellten Komplex⁸⁾ des Typs $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, in dem das NO nur mit 1 Elektron gemäß $\text{Co}-\text{N}=\overline{\text{O}}$ fixiert ist, erscheint sie nach den Befunden von WILKINSON und Mitarbb.⁹⁾ bei 1120/cm. Ein mit 2 Elektronen koordinativ gebundenes NO, wie es in der durch die magnetische Messung nahegelegten Struktur B vorliegt, sollte eine IR-Absorption zwischen den beiden genannten Extremfällen zeigen. Für die im Coac_2NO beobachteten IR-Banden bei 1315 und 1285/cm trifft dies zu, so daß der spektroskopische Befund zumindest nicht in Widerspruch zu der durch die magnetische Messung nahegelegten Bindungsauffassung steht.

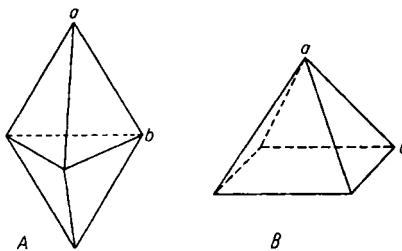
Bezüglich der Struktur des Coac_2NO kommt sowohl die räumliche Anordnung einer trigonalen Doppelpyramide (Abbild. 2A) als auch die einer tetragonalen Pyra-

7) Z. Naturforsch. 13b, 195 [1958].

8) R. NAST und M. ROHMER, Z. anorg. allg. Chem. 285, 271 [1956].

9) W. P. GRIFFITH, J. LEWIS und G. WILKINSON, J. inorg. nucl. Chem. 7, 38 [1958].

mide (Abbild. 2B) in Betracht, wobei in beiden Fällen 2 Raumisomere denkbar sind, je nachdem die NO-Molekel eine Spitzenposition a oder eine Grundflächenstellung z. B. b einnimmt.



Abbild. 2. Mögliche Raumstrukturen des Nitrosyl-kobalt-bis-acetylacetonat-Moleküls

Das dem Coac_2NO im Formeltyp ähnliche Nitrosyl-kobalt-bis-[dimethyl-dithiocarbaminat], $\text{Co}[(\text{CH}_3)_2\text{NCS}_2]_2\text{NO}$, besitzt nach neueren röntgenographischen Untersuchungen¹⁰⁾ die Struktur gemäß Abbild. 2Ba mit einer gewinkelten Metall-NO-Bindung. Die stereochemischen Verhältnisse im Coac_2NO sind noch zu klären, ferner sind Untersuchungen über die NO-Addition anderer Kobalt(II)-Chelate im Gange.

Für die Förderung dieser Arbeit sind wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG., Ludwigshafen, sowie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE zu größtem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Kobalt(II)-acetylacetonat: Anstelle der zeitraubenden Methode von F. GACH¹¹⁾ — Umsetzung von trockenem $\text{Co}(\text{OH})_2$ mit Acetylaceton — hat sich folgendes Verfahren besser bewährt: In einem weiten Reagenzglas wird eine bei Raumtemperatur gesättigte wässrige Lösung von 14.5 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder 12 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit 10 g *Acetylaceton* überschichtet und mit 30 ccm 5-proz. wässriger Ammoniaklösung unterschichtet. Beim Schütteln des Gemisches setzt sich das zunächst gebildete blaue basische Salz rasch zu hellrotem Coac_2 um. Eine Bildung des braunen $\text{Coac}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ wird bei diesem Verfahren vermieden. Nach ca. 5 Min. wird abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und aus heißem Äthanol (65—70°) umkristallisiert. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus siedendem Chloroform unter Stickstoffatmosphäre erhält man das Coac_2 rein (Ausb. 75—80 % d. Th.).

Nitrosyl-kobalt-bis-acetylacetonat: 180 ccm einer bei 30° gesättigten Lösung von etwa 2 g Coac_2 in absol. Methylenchlorid werden bei Raumtemperatur in einem geeigneten Frittengefäß mit einem feinverteilten Strom von NO^* (1—2 Blasen/Sek.) behandelt, wobei sich die zunächst rote Lösung innerhalb einiger Sekunden unter Bildung des NO-Adduktes intensiv blau färbt. Im Verlaufe einer Stunde wird nun die Lösung im NO-Strom bei Raumtemperatur auf ca. 10 ccm eingeengt, wobei man das sich an den Wänden abscheidende blaue Coac_2NO durch Schwenken des Gefäßes immer wieder in Lösung bringt. Nach dem auf diese Weise erfolgten Abdampfen des Methylenchlorids bis auf ein Flüssigkeitsvolumen von

¹⁰⁾ Aus technischem NaNO_2 und verd. Schwefelsäure entwickelt, durch Waschen mit NaOH von NO_2 befreit und über CaCl_2 und P_2O_5 getrocknet.

¹¹⁾ P. R. H. ALDERMAN und P. G. OWSTON, Nature [London] 178, 1071 [1956].

¹¹⁾ Mh. Chem. 21, 106 [1900].

10 ccm, scheidet sich aus der stark übersättigten Lösung die erste bleibende Fällung des Komplexes auf der Fritte aus. Diese konzentrierte Lösung wird nun durch die Fritte unter Stickstoffatmosphäre in etwa 1 l absol. Petroläther (Sdp. 90°) gedrückt. Das nun in reichlicher Menge ausfallende Co_2NO , das unter diesen Bedingungen keine Neigung zur Polymerisation zeigt, wird unter trockenem Stickstoff abfiltriert, mit wenig Petroläther (Sdp. 40–60°) gewaschen und innerhalb weniger Minuten an der Ölpumpe getrocknet. Ausb. ca. 80 % d. Th.

In reinem, mit Methylenchlorid unvermischem Petroläther ist der Komplex unter Stickstoffatmosphäre zunächst mit blauer Farbe mäßig löslich. Aus dieser Lösung scheiden sich jedoch sehr bald, spätestens nach 15 Min., gelbgrüne bis braune Produkte aus. Nach den bisherigen, noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen sind diese Verbindungen analytisch und IR-spektroskopisch mit dem blauen monomeren Komplex identisch, unterscheiden sich von diesem jedoch sehr wesentlich im Molekulargewicht. Offenbar neigen die Lösungen des blauen Monomeren in Petroläther zur Polymerisation.

Außer den schon erwähnten Lösungsmitteln lösen auch absol. Äthanol, Aceton, Cyclohexan und Äther den Komplex zunächst mit blauer Farbe, die jedoch schon innerhalb einiger Minuten nach Grüngelb umschlägt (Polymerisation?).

Analyse: Zur Kobaltbestimmung wurde der Komplex mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ abgeraucht und in der gebildeten Lösung das Kobalt komplexometrisch gegen Murexid titriert. Für die gasanalytische Bestimmung von NO wurde in luftfreier CO_2 -Atmosphäre nach Gl. (2) bzw. (3) mit verd. Schwefelsäure bzw. gesätt. wässriger Kaliumcyanidlösung in der Siedehitze zersetzt und das mit CO_2 übergetriebene Gasgemisch in bekannter Weise auf NO, N_2O und N_2 analysiert.

$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{NO}$ (287.1) Ber. Co 20.50 NO 10.47 C 41.80 H 4.88
Gef. Co 20.40 NO 10.7 C 42.19 H 5.22 Mol.-Gew. 292.5 *)

*) Kryoskop. unter Stickstoff in Äthylenbromid p. a. (MERCK).

Leitfähigkeitsmessungen wurden in sorgfältig gereinigten absoluten Lösungsmitteln unter Stickstoffatmosphäre vorgenommen. Es ergab sich

in Äthylenbromid ($\kappa = 1.25 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\lambda_{1000} = 0.0522 \Omega^{-1}\text{cm}^2$

in Acetylaceton ($\kappa = 1.6 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\lambda_{1000} = 0.021 \Omega^{-1}\text{cm}^2$
 $\lambda_{2000} = 0.795 \Omega^{-1}\text{cm}^2$
 $\lambda_{3000} = 1.24 \Omega^{-1}\text{cm}^2$

Für den starken zweionigen Elektrolyten $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{J}$ wurde für $\lambda_{1456} = 69.07$ gefunden¹²⁾.

Die *magnetischen Messungen* wurden an der frisch dargestellten, analysenreinen Substanz i. Hochvak. nach der Zylindermethode durchgeführt. Die Grammsuszeptibilitäten wurden bei 3 verschiedenen Temperaturen unter Variierung der Feldstärken von 2280 bis 5300 Gauß gemessen. Sie erwiesen sich als unabhängig von der Feldstärke. Die magnetischen Momente, die sich bei Gültigkeit des Curie-Weißschen Gesetzes für $\Theta = 0$ hieraus ergäben, wurden unter Verwendung einer diamagnetischen Korrektur von $-115 \cdot 10^{-6}$ errechnet.

$T^\circ\text{K}$	293	195	90
$\chi_g \cdot 10^{-6}$	0.72	0.94	1.80
μ_{eff}	0.87	0.78	0.68

12) P. WALDEN, Bull. Acad. St. Petersbourg 7, 427, 559 [1913].