

POLAROGRAPHIE DER KOBALT-KOMPLEXE

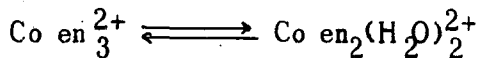
Von A. A. VLČEK

Polarographisches Institut der Tscheschlowakischen Akademie der
Wissenschaften

Die grosse Entwicklung der Koordinationschemie der letzten Jahre ist durch das Bestreben verursacht, die Eigenschaften der Komplexe auf Grund ihrer Elektronenstruktur und Bindungsverhältnisse zu erklären. Dieses Bestreben führt einerseits zum Studium neuer Verbindungen und andererseits zu tieferem Studium der schon lange bekannten Komplexe aus neuen Gesichtspunkten.

In meinem Vortrag möchte ich am Beispiel der Kobalt-Komplexe zeigen, welche Möglichkeiten die Polarographie in dieser Hinsicht bietet. In der Chemie der Kobaltkomplexe gibt es noch immer viele unerklärte Probleme.

Als erstes möchte ich die Geschwindigkeit des Elektronenaustausches zwischen den Komplexen des zwei- und dreiwertigen Kobalts nennen. Es ist bekannt, dass der Elektronenaustausch zwischen $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ und $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ sehr langsam verläuft und dass andererseits der Austausch zwischen Co en_3^{2+} und Co en_3^{3+} verhältnismässig schnell ist. Die Ursache dieses Verhaltens ist nicht bekannt, da die beiden Komplexe ihrer Bindungsverhältnisse nach sehr ähnlich sind. Polarographisches Verhalten ist dem Verhalten beim Elektronenaustausch in der Lösung analog: Das Redoxsystem $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} - \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ist polarographisch irreversibel: Die Reduktion des dreiwertigen Komplexes verläuft mit einer Überspannung von 100-250 mV (der Zusammensetzung der Lösung nach!) und die Oxydation des zweiwertigen Komplexes wurde noch nicht beobachtet. Das System $\text{Co en}_3^{3+} - \text{Co en}_3^{2+}$ ist reversibel, das heisst, die Elektrodenprozesse verlaufen schnell und das Elektrodengleichgewicht ist augenblicklich eingestellt. Man kann zeigen dass der Komplex $\text{Co en}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ auf der Quecksilberelektrode nicht mehr oxydierbar ist, was sich durch Absinken der Oxydationswelle des zweiwertigen Kobalts äussert, falls durch die Änderung der Zusammensetzung der Lösung das Gleichgewicht



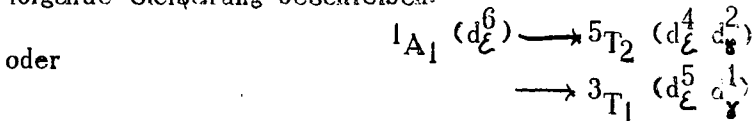
zur rechten Seite verschoben wird [1]. Im Bestreben die Frage der Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Elektrodenprozesses (hauptsächlich der Oxydation) von der Zusammensetzung des Komplexes zu erklären, haben wir versucht auch andere Komplexe des zweiwertigen Kobalts zu finden, die polarographisch oxydierbar sind. Bis jetzt haben wir nur zwei gefunden: $\text{Co}(\text{dipy})_3^{2+}$ und $\text{Co}(\text{o-phen})_3^{2+}$ [2]. Es ist aber nicht möglich das Verhalten dieser Komplexe auf der Quecksilberelektrode zu verfolgen, da die Oxydation durch die anodischen Effekte der freien Liganden überdeckt ist. Auf der vibrierenden Platinelektrode

beobachtet man eine fast reversible Oxydation des zweiwertigen Kobaltdipyridylkomplexes,

Bei der irreversiblen Reduktion gibt das Halbstufenpotential der Welle die Geschwindigkeit der Elektronenübertragung an. Wir haben auf einer ganzen Reihe der Komplexe verfolgt, wie diese Geschwindigkeit von der Struktur des Depolarisators, d.h. von der Zusammensetzung des Komplexes abhängt. Es hat sich gezeigt, dass in der Reihe $(Co(X)_5Y)$ die Reduktion um so leichter d.h. schneller verläuft, je grösser die Asymmetrie des Komplexes ist [3]. Die Asymmetrie des Komplexes haben wir mit Hilfe der Absorptionsspektren ausgedrückt. Wir haben diese Asymmetrie, aus der Theorie des Ligandenfeldes ausgehend, mit einem Parameter ΔV beschrieben, der der Differenz des I. Absorptionsmaximums des symmetrischen CoX_6 Komplexes und des Ia Maximums des betreffenden asymmetrischen Komplexes gleich ist. Es hat sich herausgestellt, dass das Halbstufenpotential diesem Parameter - der Rotverschiebung - linear proportional ist. Die Proportionalitätskonstante ändert sich mit der Natur des Liganden X und auch für verschiedene Reihen der Liganden Y haben wir verschiedene Proportionalitätskonstanten gefunden.

Die beobachteten Abhängigkeiten haben wir mit Hilfe folgender Hypothese erklärt:

Der Komplex des dreiwertigen Kobalts, der die Elektronenkonfiguration $1A_{1g} (d_{\xi}^6)$ besitzt, ist nicht fähig das Elektron von der Elektrode zu empfangen, da die Elektronenaffinität des lockernden d_{γ} Orbitals sehr gering ist. Vor der eigentlichen Elektronenübertragung muss also eine Änderung der Elektronenkonfiguration stattfinden die zum Freimachen eines Orbitals mit genügender Elektronenaffinität und zum Lockern des ganzen Komplexes führen würde. In der ersten Annäherung kann man die Änderung durch folgende Gleichung beschreiben:



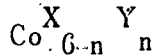
Diese Änderung entspricht dem Übergang, der sich in Absorptionsspektren äussert, und dadurch bekommt die beobachtete Abhängigkeit theoretische Begründung. Diese Änderung der Struktur verläuft umso leichter, je grösser die Asymmetrie des Komplexes ist. Ich muss aber betonen, dass die eigentliche Änderung, die im Rahmen des Aktivationsprozesses auf der Elektrodenoberfläche stattfindet, nicht eine spektroskopisch beobachtbare Änderung ist. Bei tieferem Bearbeiten dieser Hypothese zeigt sich, dass die Konfiguration des aktivierten Komplexes als eine Mischung verschiedener Zustände ausgedrückt werden kann:

$$\Psi(\text{akt}) = a_1 \Psi_1 (d_{\xi}^6) + a_2 \Psi_2 (d_{\xi}^4 d_{\gamma}^2) + a_3 \Psi_3 (d_{\xi}^5 d_{\gamma}^1)$$

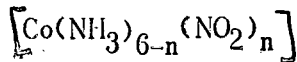
Die Energie dieses Zustandes ist dem Unterschied der Energien der Zustände Ψ_1 , Ψ_2 und Ψ_3 proportional. Ausserdem hängt die Energie des Zustandes $\Psi(\text{akt})$ von der Stärke des Elektrodenfeldes ab und auch andere, sekundäre Effekte kommen zur Geltung deren Einfluss sich in den Unterschieden der

Proportionalitätskonstanten für verschiedene Reihen von Liganden aussert.

Betrachten wir jetzt die Reduktion einer Reihe von Komplexen, die man allgemein durch die Formel



ausdrücken kann. Für $n = 0$ bekommen wir das Halbstufenpotential des Komplexes $\text{Co} \begin{matrix} \text{X} \\ 6 \end{matrix}$ für $n = 6$ des Komplexes $\text{Co} \begin{matrix} \text{Y} \\ 6 \end{matrix}$, die ganz allgemein verschieden sind. Nach dem, was wir gesagt haben, muss jedes Absinken der Symmetrie des Komplexes zur Verschiebung des Halbstufenpotentials zu positiven Werten führen, und man würde dann erwarten, dass die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von n die Form einer unsymmetrischen Parabel haben wird. Diese Abhängigkeit wurde für die Reihe $\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-n} \text{Ox}_n / 2$ gefunden. In dieser Reihe fehlt aber der Wert für $n = 6$ $\text{Co} \text{Ox}_6^{3-}$ da dieser Komplex so negativ reduziert ist, dass die Reduktion mit der Abscheidung des Grundelektrolyts zusammenfällt. Weiter haben wir die Reihe

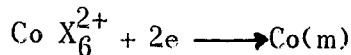


untersucht.

Bei dieser Reihe ist unsere Voraussetzung erfüllt für $n = 0$ bis $n = 4$. Der Komplex mit $n = 6$ stellt eine Ausnahme dar, da seine Reduktion bei $+0.2\text{V}$ stattfindet. Dieses anomale Verhalten des $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$ Komplexes kann auf die grundsätzliche Änderung der Beweglichkeit der Elektronen im Komplex zurückgeführt werden. Die Konjugation der π -Elektronen im $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$, die durch die Substitution der ersten zwei Gruppen mit NH_3 -Gruppen zerstört wird, verursacht leichtere Polarisierbarkeit des Komplexes in dem Elektrodenfeld und so auch die Reduktion bei positiveren Potentialen.

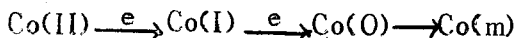
Ein weiteres Problem stellt die Frage der Reduktion des zweiwertigen Kobalts dar. Beim Verfolgen einer ganzen Reihe der Kobalt (II) Komplexe hat sich herausgestellt, dass die Reduktion auf drei verschiedenen Wegen verlaufen kann [4]:

1./ Die direkte Reduktion zum Metall:



Dieses Verhalten zeigen die Aquo-komplexe und auch einige andere Komplexe mit sauerstoffhaltigen Liganden.

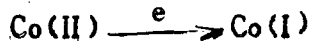
2./ Die zweielektronige Reduktion mit niederwertigen Komplexen als Zwischenprodukte.



Dieses Verhalten zeigen die Äthylendiamin, Ammoniak, Pyridin und vielleicht auch Chlorid Komplexe. Die Komplexe von Co(I) und Co(O) kann man auf der Elektrodenoberfläche nachweisen.

3./ Die Reduktion verläuft nur mit einem Elektron und das Endprodukt der Reduktion ist ein beständiger Komplex des einwertigen Kobalts

[2], [4], [5].



Dieses Verhalten wurde bei Komplexen $\text{Co(CN)}_5\text{X}$; Co(dipy)_3^{2+} und Co(o-phen)_3^{2+} gefunden. Die Reduktion des $\text{Co(CN)}_5\text{X}$ -Komplexes ist reversibel. Es ist uns auch gelungen, die entsprechenden Komplexe des einwertigen Kobalts in der Lösung herzustellen und den Dipyridyl Komplex sogar im festen Zustand zu isolieren. Die beiden einwertigen Komplexe zeigen eine anodische Welle bei demselben Potential wie die kathodische, so dass wir das System $\text{Co(II)} / \text{Co(I)}$ in Komplexen mit Dipyridyl und o-Phenanthrolin als reversibel betrachten können.

Am Ende möchte ich die Anwendung der bisher gefundenen Resultate auf einem komplizierten Fall zeigen. Wir haben auch den Komplex $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{O}_2^{5+}$ verfolgt. Die Verteilung der Elektronen in diesem Komplex ist noch nicht vollkommen aufgeklärt. Eine Theorie nimmt an, dass eines der Kobaltatome im Oxydationszustand $+3$ und das zweite im Oxydationszustand $+4$ ist. Nach der zweiten sind beide Co-atome im Oxydationszustand $+3$ und die "elektron hole" ist auf der $-\text{O}_2-$ Gruppe lokalisiert. Die beiden müssten zu verschiedenen polarographischen Verhalten führen.

Die Verbindung gibt eine dreielektronige Welle bei $+0,3\text{V}$ gegen g.s.K., eine zweielektronige, die der Lage und Form nach der Wasserstoffperoxydwellen identisch ist, und endlich eine vierelektronige Welle, die der Reduktion des zweiwertigen Kobalts entspricht. Dieses Verhalten zeigt, dass die ersten drei Elektronen aufeinander angenommen werden, wobei sich zwei Co(II) Ionen und ein Molekül des Wasserstoffperoxyds bilden. Auf Grund dieser Ergebnisse muss man die Theorie ausschliessen, nach der man ein Co-atom im Oxydationszustand $+4$ annimmt, da die erste Reduktionswelle im Gebiete der Reduktionspotentiale anderer Co(III) Komplexe liegt.

In meinem Beitrag habe ich einen kurzen Überblick über unsere bisherigen Resultate des Studiums der Co-Komplexe gegeben. In den weiteren wollen wir eingehender den Einfluss der cis-trans Isomerie auf das polarographische Verhalten studieren und die Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit des Elektrodenprozesses und der Struktur verfolgen.

Literatur

- [1] Vlček, A.A., D. Konrad: Collection, im Druck
- [2] Vlček, A.A.: Z. phys. Chemie, Sonderheft, 143/1958.
- [3] Vlček, A.A.: Discussion Faraday Soc. No. 29, im Druck.
- [4] Vlček, A.A.: Z. Elektrochemie 61, 1014 /1957/.
- [5] Vlček, A.A.: Nature 180, 753 /1957/.