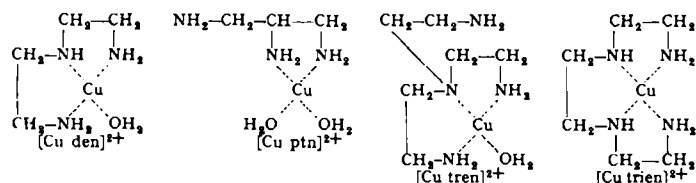


Die Bildung von $\text{Cu}(\text{den})^{2+}$ ergibt etwa $3/2$ der Energie für die Anlagerung von „en“, was genau den drei Amino-Gruppen der Molekel „den“ entspricht. Im $\text{Cu}(\text{den})^{2+}$ sind also offenbar alle drei NH_2 -Gruppen von „den“ koordiniert. Deshalb wird bei der Anlagerung eines zweiten „den“ zum Komplex $\text{Cu}(\text{den})_2^{2+}$ nur noch ein recht kleiner Energiebetrag frei, entsprechend der Koordination einer einzigen Amino-Gruppe, da ja nur noch eine einzige freie Koordinationsstelle am Metall vorhanden ist.

Interessant ist ein Vergleich von „den“ mit „ptn“, denn die letztere Molekel wird kaum fester gebunden als „en“, dafür wird aber noch ein zweites „ptn“ mit einer nur um wenig kleineren Energie angelagert. Man versteht diese Tatsache leicht durch die Geometrie des Koordinationspolyeders, denn die Ecken eines Quadrates können sehr wohl durch die drei Amino-Gruppen des langgestreckten „den“, aber sicher nicht ohne sterische Hinderung durch die NH_2 -Gruppen von „ptn“ besetzt werden:



Daß in den Komplexionen $\text{Cu}(\text{ptn})^{2+}$ und $\text{Cu}(\text{ptn})_2^{2+}$ noch frei abstehende Amino-Gruppen vorhanden sind, geht auch daraus hervor, daß diese in saurer Lösung noch Wasserstoff-Ionen anlagern können und die Partikeln $\text{Cu}(\text{Hptn})^{2+}$ und $\text{Cu}(\text{Hptn})_2^{2+}$ am Gleichgewicht teilnehmen. Die in Tabelle 3 in der Horizontalreihe von Hptn aufgeführten Zahlen sind proportional der freien Energie der Anlagerung eines ersten und eines zweiten derartigen Kations an das Cu^{2+} . Diese Beträge sind nicht sehr viel kleiner als die entsprechenden bei der Anlagerung von „en“. Offenbar ist der kleinere Wert bei Hptn⁺ vor allem auf die positive Ladung dieses Liganden zurückzuführen.

Von den beiden Tetraminen „tren“ und „trien“ wird nur noch eine einzige Molekel angelagert. Die Bildungskonstante von $\text{Cu}(\text{trien})^{2+}$ ist aber wesentlich größer als diejenige von $\text{Cu}(\text{tren})^{2+}$, was erneut auf die quadratische Form der Koordinationssphäre des Kupfers hinweist. Beim „tren“ müssen nämlich Spannungen auftreten, wenn wir die vier basischen Stickstoffatome in die Ecken eines Quadrates setzen wollen, während das kettenförmige „trien“ sehr gut um das Metallatom gelegt werden kann, wie es die Formeln zeigen. Die experimentellen Zahlen

der Tabelle 3 beweisen somit die quadratische Anordnung der vier Liganden um das $\text{Cu}(\text{II})$ -ion.

Die Bildungskonstanten der Komplexe der Polyamine hat auch bei den Metallkationen Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} und Ag^+ interessante Aufschlüsse über die Form des Koordinationspolyeders erlaubt²³). Es hat sich dabei ergeben, daß z. B. Ni^{2+} vom Polyamin sicher nicht quadratisch umlagert wird, was auch mit der blauen Farbe der Komplexe übereinstimmt, da quadratische dsp^2 -Komplexe des Nickels gelb sind.

Zahlreiche Messungen sind dann mit den Salzen von Amino-polycarbonsäuren ausgeführt worden. Deren Anionen enthalten mehrere Carboxylat-Gruppen und basische N-Atome, die gleichzeitig dem Metall zur Koordination angeboten werden. Es hat sich gezeigt, daß diese Substanzen mit fast allen Metallen, sogar mit Li^+ und Na^+ Komplexe zu liefern vermögen²⁴). Eine gewisse Tendenz zur Koordination von Carboxylat-Gruppen ist offenbar bei fast allen Metallkationen vorhanden (und ist die Ursache der Schwerlöslichkeit der meisten Oxalate). Wenn man deshalb mehrere Carboxylat-Gruppen und basische Stickstoffatome in räumlich günstiger Art und Weise zu einer Partikel zusammenkettet, so müssen sehr generelle Komplexbildner entstehen. Das Anion der Äthylendiamin-tetraessigsäure (Trilon B) bildet z. B. mit Ca^{2+} einen Komplex von der Stabilitätskonstante $10^{10,6}$ und das Anion der Diaminocyclohexan-tetraessigsäure einen solchen von sogar $10^{13,5}$. Ausgezeichnete Komplexbildner sind auch die Aminophosphonsäuren²⁵). Mit Hilfe dieser Komplexe, wie diese Substanzen genannt worden sind, lassen sich zahlreiche Metallkationen so einfach und so scharf titrieren wie Wasserstoff-Ionen mit Hydroxyl-Ionen²⁶). Metallionen lassen sich weiter abpuffern, so wie man Wasserstoff-Ionen auf eine bestimmte Konzentration abpuffert, was für das Studium der biologischen Aktivität von Metallionen ganz neue Möglichkeiten eröffnet. Ferner gibt es organische Farbstoffe, welche Metallkationen in ähnlicher Weise binden, wie es die Komplexe tun, wobei die Farbe wechselt, so daß diese Stoffe als Metallindikatoren verwendet werden können, weil sie in gleicher Weise auf Metallionen ansprechen wie die üblichen Säure-Base-Indikatoren auf Wasserstoff-Ionen²⁶).

Eingeg. am 14. Februar 1950.

[A 249]

²³) Schwarzenbach u. Prue, erscheint demnächst in *Helv. Chim. Acta*.

²⁴) Schwarzenbach u. Mitarb., Komplexe 1–XVIII, *Helv. Chim. Acta* 28, 828, 1133; 29, 364, 812; 30, 1303, 1798; 31, 331, 456, 459, 1029; 32, 1544 [1945–1949].

²⁵) Schwarzenbach u. Mitarb., *Helv. Chim. Acta* 29, 811 [1946]; 31, 331, 459 [1948]; *Chimia* 2, 1 [1948].

²⁶) Schwarzenbach u. Mitarb., ebenda 31, 678 [1948]; 32, 1046, 1314, 1484 [1949].

Über die Nitrosopentammin-eisen(II)-salze

Von Prof. Dr. E. WEITZ und Dr. HERBERT MÜLLER¹⁾

Aus den chem. Instituten der Universität Halle und der Universität (jetzt Justus Liebig-Hochschule) Gießen

Bei der Einwirkung von NH_3 auf Hexammin-Fe(II)-salz-Lösungen entstehen Nitrosopentamminsalze; deren Ähnlichkeit mit den Nitrosopentammin-Co(II)-salzen wird diskutiert.

Durch Einwirkung von Stickoxyd auf ammoniakalische Kobalt(II)-salz-Lösungen haben J. Sand und Genssler²⁾ schwarze kristallisierte Verbindungen von der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]\text{X}_2$ erhalten, die durch Säuren leicht unter Rückbildung von Co-Salz und Entwicklung von NO zersetzt werden und als Nitrosopentammin-kobalt(II)-salze aufzufassen sind. Diese schwarzen Salze wandeln sich, je nach dem Säurerest X mehr oder weniger leicht, in isomere (bzw. dimere) rote, viel beständigere Verbindungen um, die durch starke Säuren in N_2O und Acidopentammin-Co(III)-salze verwandelt werden und nach Sand und Genssler als Hyponitrito-dekammin-dikobalt(III)-salze $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{O}_2\text{N}_2)]\text{X}_4$ zu formulieren sind. Die Erscheinung, daß demnach NO einmal als „Neutralteil“ Stickoxyd, einmal als halbes Hyponitrit-anion fungiert, ist von A. Werner als Valenz-isomerie bezeichnet worden.

¹⁾ Dissertat. Halle 1926.

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 329, 194 [1903].

A. Werner und P. Karrer³⁾ haben den beiden Salzreihen später auch eine eingehende Untersuchung gewidmet, jedoch ist es ihnen ebensowenig wie Sand und Genssler gelungen, einen Hyponitrit-Rest in den roten Salzen nachzuweisen, noch auch, diese Salze, etwa aus Chloropentammin-Co(III)-salzen und $\text{Ag}_2\text{O}_2\text{N}_2$, aufzubauen. Auch unsere Versuche, durch möglichst schonende Aufspaltung der roten Salze, etwa mit Na_2S , mit Pyridin oder mit Äthylendiamin, ein Hyponitrit zu fassen, sind fehlgeschlagen; die Beobachtung, daß mit KCN unter starker N_2O -Entwicklung $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ entsteht, beweist nichts, da, wie wir weiter fanden, auch $\text{K}_4\text{Co}(\text{CN})_6$ mit NO sofort unter Bildung von $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ und N_2O reagiert.

Da Eisen(II)-salz-Lösungen sowohl mit Ammoniak⁴⁾, wie mit NO Komplexverbindungen geben, und andererseits Eisen(II)-hydroxyd imstande ist, NO zu Hyponitrit zu reduzieren, war es

³⁾ *Helv. Chim. Acta* 1, 54 [1918].

⁴⁾ E. Weitz u. H. Müller, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 58, 363 [1925].

aussichtsvoll zu versuchen, den Kobaltsalzen analoge Nitrosoammin-eisen(II)-salze darzustellen und zu sehen, ob sie in Hyponitritoammin-eisen(III)-salze übergehen; natürlich konnten solche Fe(III)-NH_3 -Komplexe nur bei Abwesenheit von Wasser beständig sein. Der erste Teil des Planes ist gelungen; wie weit dies auch für den zweiten zutrifft, soll weiter unten erörtert werden.

Leitet man in ammoniakalische, ammonsalz-haltige $\text{Fe(II)-salz-Lösungen}$ unter Luftabschluß NO ein, so tritt sofort eine intensive schwarzbraune Färbung ein und, wenn man vom Chlorid oder vom Nitrat ausgeht, fallen nach kurzer Zeit schwarze Kristalle aus, die man bald isolieren muß, da sie sich bei weiterer Einwirkung von NO allmählich unter Gasentwicklung zersetzen. Die schwarzen Kristalle, kleine, wohlausgebildete Oktaeder, oxydieren sich rasch an der Luft unter NH_3 -Abgabe; durch verdünnte Säuren werden sie unter NO-Entwicklung und Bildung von Fe(II)-salz zersetzt. Die aus einer Chlorid-lösung erhaltenen Kristalle haben die Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]\text{Cl}_2$ eines Nitrosopentammin-eisen(II)-chlorids, falls man die Fe-Salz-lösung vor dem Einleiten von NO genügend verdünnt; andernfalls erhält man Mischkristalle mit Hexammin- Fe(II)-Chlorid , das bekanntlich ebenfalls in Oktaedern kristallisiert⁶⁾. Beim Nitrat konnten auch bei stärkerer Verdünnung nur Mischkristalle von Nitrosopentammin- mit Hexammin- Fe(II)-nitrat erhalten werden. Eine Umlagerung in eine hellere, den roten Kobalt(III)-Verbindungen entsprechende „Hyp-nitrito“-Form konnte weder beim Chlorid noch beim Nitrat beobachtet werden; auch beim Zersetzen mit Alkali entstand kein Hyponitrit.

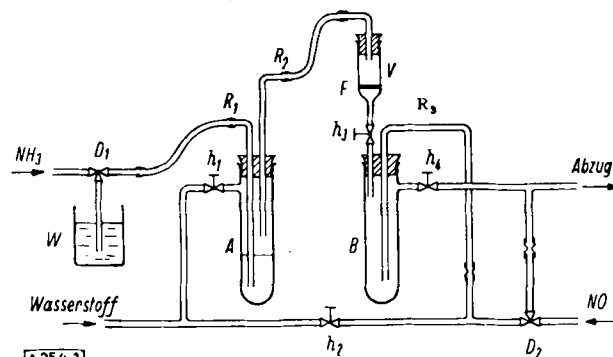
Anders als das Chlorid und das Nitrat verhalten sich Lösungen von Eisen(II)-sulfat und -acetat. Beim Einleiten von NO in die ammoniakalischen Lösungen dieser beiden Salze erhält man zunächst dieselbe Dunkelbraunfärbung wie beim Chlorid und Nitrat; jedoch fällt hier keine kristallisierte NO-Verbindung aus, nach kurzer Zeit beginnt vielmehr unter Gasentwicklung und Abscheidung von flockigem Fe(OH)_3 eine Zersetzung, die nach wenigen Stunden zu Ende ist. In der Lösung läßt sich dann untersalpetrige Säure als $\text{Ag}_2\text{O}_2\text{N}_2$ nachweisen.

Sicher sind auch hier zunächst Nitrosoammin- Fe(II)-salze entstanden, und die Annahme, daß diese dann in die – weiter der Zersetzung und Hydrolyse anheimfallenden – Hyponitrito-ammin- Fe(III)-salze übergegangen sind, ist zum mindesten diskutierbar.

⁶⁾ Dementsprechend haben auch die aus NH_3 -freien $\text{Fe(II)-salzlösungen}$ isolierbaren bekannten NO-Verbindungen nicht die einfache Zusammensetzung $\text{Fe(NO)}\text{X}_2$; sie sind vielmehr Nitroso-pentaquo-eisen(II)-salze $[\text{Fe(NO)}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{X}_2$ bzw. (nach unseren Versuchen meist) Mischkristalle dieser NO-Verbindungen mit den Hexaquo- Fe(II)-salzen .

Versuchsteil.

Zur Darstellung des Nitrosopentammin- Fe(II)-chlorids , bei der peinlichster Luftausschluß nötig ist, bringt man in das Gefäß A (vgl. Bild)



die Lösung von 2 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{aq}$ und 10 g NH_4Cl in 35 cm³ H_2O , zieht die Einleitungsrohre R_1 und R_2 so weit heraus, daß sie eben über der Flüssigkeitsoberfläche enden, und verdrängt dann vom Hahn h_1 aus die in A befindliche Luft durch Wasserstoff, zuerst über R_1 , den Dreiwegehahn D_1 und das Wassergefäß W, dann über R_2 , wobei der Stopfen auf dem Vorstoß V gelüftet wird. Hierauf drückt man R_1 tief in die Lösung und leitet luftfreies Ammoniak (aus einer Bombe) über D_1 und R_1 unter Außenkühlung ein. Wenn das Hexamminsalz ausgefallen ist, wird – um ein Zurücksteigen der Flüssigkeit zu verhindern – R_1 wieder hochgezogen, danach der NH_3 -Strom unterbrochen und der Stopfen auf den Vorstoß fest aufgesetzt. Nach mehreren Stunden macht man dann zunächst die übrige Apparatur luftfrei: einmal über h_2 und D_2 zum Abzug, dann über h_1 , A, R_2 , V, h_3 und B, von hier aus zuerst über R_2 und D_2 , dann über h_4 zum Abzug. (Das in A ausgeschiedene und das noch in Lösung befindliche Hexamminsalz erfüllt hierbei die wichtige Aufgabe, die letzten Sauerstoffreste aus dem Wasserstoff zurückzuhalten.) Jetzt wird der Inhalt von A über R_2 , das Filter F und h_5 (h_4 bleibt offen) in das Gefäß B übergedrückt, in das man vorher 10 cm³ luftfreies H_2O gebracht hat, und, nachdem h_1 und h_2 geschlossen sind, schließlich Stickoxyd über D_2 und R_2 unter Eiskühlung eingeleitet. Die ausgefallenen schwarzen Kristalle werden dann, nachdem das NO aus dem Gasraum durch H_2 verdrängt ist, abgesaugt und mit NH_3 -haltigem Alkohol sowie peroxyd-freiem Äther gewaschen. Ausbeute etwa 0,5 g.

Für die Analyse wurde das Produkt schnell zwischen gehärteten Filtern abgepreßt, sofort in verdünnte H_2SO_4 eingewogen und in der durch Kochen vom NO befreiten Lösung das Fe (nach Reduktion, s. u.) mit Permanganat titriert, NH_3 und Cl in üblicher Weise bestimmt.

Da bei der Zersetzung mit Säure außer NO auch etwas N_2 entwickelt wird (daher entsteht auch etwas Fe(III)-salz), wurde das Komplexsalz zur Bestimmung des NO-Gehaltes im CO_2 -Strom mit verd. H_2SO_4 zersetzt, das Gasgemisch über glühende Cu-Spiralen geleitet, im Azotometer als N_2 gemessen und auf NO umgerechnet.

Ber. f. $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]\text{Cl}_2$, 23.1 Fe, 35.2 NH_3 , 12.4 NO, 29.3 Cl.

Gef. I. 23.3 Fe, 34.3 NH_3 , 28.7 Cl; Fe: NH_3 : Cl = 1.0: 4.85: 1.94

II. 24.6 Fe, 35.8 NH_3 , 11.5 NO; Fe: NH_3 : NO = 1.0: 4.82: 0.87.

Das Analog (unter Anwendung von 4 g $\text{Fe(NO)}_2 \cdot 6\text{aq}$ und 20 g NH_4NO_3 in 40 cm³ H_2O) dargestellte Nitrosopentammin- Fe(II)-nitrat konnte, auch bei stärkerer Verdünnung vor dem Einleiten von NO, nur in Mischkristallen mit Hexammin- Fe(II)-nitrat (Höchstwert Fe: NO: NH_3 = 1.0: 0.63: 5.23) erhalten werden. Eingeg. am 3. März 1950. [A 254]

Experimentelle Pseudomorphosen, besonders an organischen Schwermetall-Komplexsalzen

Von Prof. Dr. F. KRÖHNKE

Forschungsinstitut der Dr. A. Wander A.G., Säckingen (Baden)

Eine große Zahl von Salzen, vor allem organisch substituierte Schwermetall-Komplexsalze, lassen Austauschpseudomorphosen zu, über deren Wesen qualitative und quantitative Feststellungen getroffen werden.

Unter Pseudomorphosen versteht man Vorgänge, bei denen Kristalle unter Wahrung ihrer äußeren Form sich physikalisch oder chemisch verändern; meist liegen nach der Umwandlung nicht mehr homogene Kristalle vor, sondern kristalline oder amorphe Aggregate in der ursprünglichen Kristalltraucht. Die Bedeutung der Pseudomorphosen für das Verständnis mineralischer Umwandlungsvorgänge ist lange bekannt. Schon 1843 hat R. Blum¹⁾ die mineralischen Pseudomorphosen in einem Werk beschrieben, das seinen Einfluß noch heute geltend macht.

R. E. Liesegang, besonders aber V. und H. W. Kohlischüller, sowie W. Feitknecht haben in zahlreichen Arbeiten verwandte „topochemische“ Vorgänge untersucht.

Eine neuere, zusammenfassende Übersicht über Pseudomorphosen liegt nicht vor. Daß es sich um ein Grenzgebiet handelt, in dem sich die

Interessen zahlreicher Gebiete begegnen, zeigt sich in unerwünschter Weise in der verwirrenden Vielzahl von Fachausdrücken für die gleiche Sache, wie etwa für den umgewandelten Kristall²⁾. Ein Einteilungsschema für die verschiedenen Arten von Pseudomorphosen findet man bei P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie³⁾.

In der Chemie haben Pseudomorphosen oder ihnen ähnliche Prozesse bislang keine nennenswerte Rolle gespielt. In der vorliegenden Arbeit wird auf das große Gebiet der heteropolaren Schwermetallkomplexsalze mit organischem Kation aufmerksam gemacht. Sie bieten ein unerschöpfliches

¹⁾ Die Pseudomorphosen des Mineralreiches, 1843; mit 4 Nachträgen 1847–1879.

²⁾ Für diesen findet man z. B. die Ausdrücke: „Pseudomorphose“, „Produkt“, „Neubestand“, „Metasom“ und andere.

³⁾ Berlin 1920.