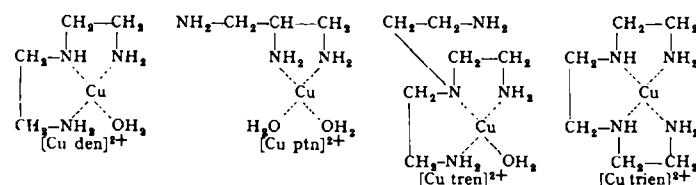


Die Bildung von Cu(den)²⁺ ergibt etwa 3/2 der Energie für die Anlagerung von „en“, was genau den drei Amino-Gruppen der Moleköl „den“ entspricht. Im Cu(den)²⁺ sind also offenbar alle drei NH₂-Gruppen von „den“ koordiniert. Deshalb wird bei der Anlagerung eines zweiten „den“ zum Komplex Cu(den)₂²⁺ nur 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 Moleköl wird kaum fester gebunden als „en“, dafür wird aber noch ein zweites „ptn“ mit einer nur um weniges 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 NH₂-Gruppen von „ptn“ besetzt werden:



Daß in den Komplexionen Cu(ptn)²⁺ und Cu(ptn)₂²⁺ noch frei abstehende Amino-Gruppen vorhanden sind, geht auch daraus hervor, daß diese in saurer Lösung noch Wasserstoff-Ionen anlagern können und die Partikeln Cu(Hptn)²⁺ und Cu(Hptn)₂²⁺ am Gleichgewicht teilnehmen. Die in Tabelle 3 in der Horizontalreihe von Hptn aufgeföhrten Zahlen sind proportional der freien Energie der Anlagerung eines ersten und eines zweiten derartigen Kations an das Cu²⁺. 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 zurückzuföhren.

Von den beiden Tetraminen „tren“ und „trien“ wird nur noch eine einzige Moleköl angelagert. Die Bildungskonstante von Cu(trien)²⁺ ist aber wesentlich größer als diejenige von Cu(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 Cu(II)-ion.

Die Bildungskonstanten der Komplexe der Polyamine hat auch bei den Metallkationen Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ und Ag⁺ interessante Aufschlüsse über die Form des Koordinationspolyeders erlaubt²³⁾. Es hat sich dabei ergeben, daß z. B. Ni²⁺ vom Polyamin sicher nicht quadratisch umlagert wird, was auch mit der blauen Farbe der Komplexe übereinstimmt, da quadratische dsp²-Komplexe des Nickels gelb sind.

Zahlreiche Messungen sind dann mit den Salzen von Aminopolycarbonsäuren 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 zusammenketten, so müssen sehr generelle Komplexbildner entstehen. Das Anion der Äthylendiamin-tetraessigsäure (Trilon B) bildet z. B. mit Ca²⁺ einen Komplex von der Stabilitätskonstante 10^{10.6} und das Anion der Diaminocyclohexantetraessigsäure einen solchen von sogar 10^{12.5}. Ausgezeichnete Komplexbildner sind auch die Aminophosphonsäuren²¹⁾. Mit Hilfe dieser Komplexzone, wie diese Substanzen genannt wurden sind, lassen sich zahlreiche Metallkationen so einfach und so scharf titrieren wie Wasserstoff-Ionen mit Hydroxyl-Ionen²⁵⁾. 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 Komplexone 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 I—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 NH₃ 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 Gensler²⁾ schwarze krystallisierte Verbindungen von der Zusammensetzung [Co(NH₃)₅(NO)]X₂ 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 beständigeren Verbindungen um, die durch starke Säuren in N₂O und Acidopentammin-Co(III)-salze verwandelt werden und nach Sand und Gensler als Hyponitrito-dekammin-di-kobalt(III)-salze [Co₂(NH₃)₁₀(O₂N₂)] X₄ 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⁾ Dissertation, 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 ebenso wenig wie Sand und Gensler gelungen, einen Hyponitrit-Rest in den roten Salzen nachzuweisen, noch auch, diese Salze, etwa aus Chloropentammin-Co(III)-salzen und Ag₂O₂N₂, aufzubauen. Auch unsere Versuche, durch möglichst schonende Aufspaltung der roten Salze, etwa mit Na₂S, mit Pyridin oder mit Äthylendiamin, ein Hyponitrit zu fassen, sind fehlgeschlagen; die Beobachtung, daß mit KCN unter starker N₂O-Entwicklung K₃Co(CN)₆ entsteht, beweist nichts, da, wie wir weiter fanden, auch K₄Co(CN)₆ mit NO sofort unter Bildung von K₃Co(CN)₆ und N₂O 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)-NH₃-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 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 Krystalle aus, die man bald isolieren muß, da sie sich bei weiterer Einwirkung von NO allmählich unter Gasentwicklung zersetzen. Die schwarzen Krystalle, kleine, wohl ausgebildete Oktaeder, oxydieren sich rasch an der Luft unter NH₃-Abgabe; durch verdünnte Säuren werden sie unter NO-Entwicklung und Bildung von Fe(II)-salz zersetzt. Die aus einer Chlorid-lösung erhaltenen Krystalle haben die Zusammensetzung [Fe(NH₃)₅(NO)]Cl₂ eines Nitrosopentammin-eisen(II)-chlorids, falls man die Fe-Salz-lösung vor dem Einleiten von NO genügend verdünnt; andernfalls erhält man Mischkrystalle mit Hexammin-Fe(II)-Chlorid, das bekanntlich ebenfalls in Oktaedern krystallisiert⁴. Beim Nitrat konnten auch bei stärkerer Verdünnung nur Mischkrystalle von Nitrosopentammin- mit Hexammin-Fe(II)-nitrat erhalten werden. Eine Umlagerung in eine hellere, den roten Kobalt(III)-Verbindungen entsprechende „Hyponitrito“-Form konnte weder beim Chlorid noch beim Nitrat beobachtet werden; auch beim Zersetzen mit Alkali entstand kein Hyponitrit.

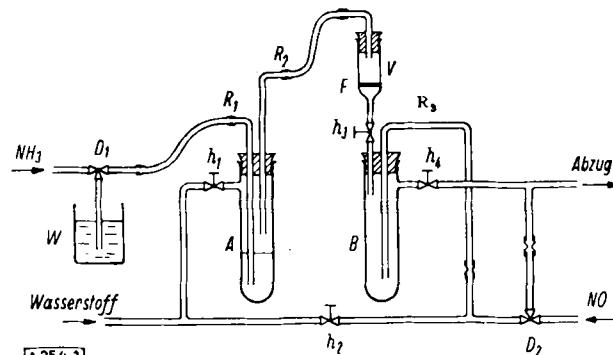
Anders als das Chlorid und das Nitrat verhalten sich Lösungen von Eisen(II)-sulfat und -acetat. Beim Einleiten von NO in die ammoniakalischen Lösungen dieser beiden Salze erhält man zunächst dieselbe Dunkelbraunfärbung wie beim Chlorid und Nitrat; jedoch fällt hier keine krystallisierte NO-Verbindung 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 Ag₂O₂N₂ 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.

⁴) Dementsprechend haben auch die aus NH₃-freien Fe(II)-salzlösungen isolierbaren bekannten NO-Verbindungen nicht die einfache Zusammensetzung Fe(NO)X₃; sie sind vielmehr Nitroso-pentaquo-eisen(II)-salze [Fe(NO)(H₂O)₄]X₃ bzw. (nach unseren Versuchen meist) Mischkrystalle 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)



[A 254.1]

die Lösung von 2 g FeCl₂ · 4aq und 10 g NH₄Cl in 35 cm³ H₂O, zieht die Einleitergrößen R₁ und R₂, so weit heraus, daß sie eben über der Flüssigkeitsoberfläche enden, und verdrängt dann vom Hahn h₁ aus die in A befindliche Luft durch Wasserstoff, zuerst über R₁, den Dreiegehahn D₁ und das Wassergefäß W, dann über R₂, wobei der Stopfen auf dem Vorstoß V gelüftet wird. Hierauf drückt man R₁ tief in die Lösung und leitet luftfreies Ammoniak (aus einer Bombe) über D₁ und R₁ unter Außenkühlung ein. Wenn das Hexammin-salz ausgefallen ist, wird – um ein Zurücksteigen der Flüssigkeit zu verhindern – R₁ wieder hochgezogen, danach der NH₃-Strom unterbrochen und der Stopfen auf den Vorstoß fest aufgesetzt. Nach mehreren Stunden macht man dann zunächst die übrige Apparatur luftfrei: einmal über h₂ und D₂ zum Abzug, dann über h₁, A, R₂, V, h₃ und B, von hier aus zuerst über R₂ und D₂, dann über h₄ zum Abzug. (Das in A ausgeschiedene und das noch in Lösung befindliche Hexammin-salz erfüllt hierbei die wichtige Aufgabe, die letzten Sauerstoffreste aus dem Wasserstoff zurückzuhalten.) Jetzt wird der Inhalt von A über R₂, das Filter F und h₄ (h₄ bleibt offen) in das Gefäß B übergedrückt, in das man vorher 10 cm³ luftfreies H₂O gebracht hat, und, nachdem h₁ und h₂ geschlossen sind, schließlich Stickoxyd über D₂ und R₂ unter Eiskühlung eingeleitet. Die ausgefallenen schwarzen Krystalle werden dann, nachdem das NO aus dem Gasraum durch h₄ verdrängt ist, abgesaugt und mit NH₃-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 H₂SO₄ eingewogen und in der durch Kochen vom NO befreiten Lösung das Fe (nach Reduktion, s. u.) mit Permanganat titriert, NH₃ und Cl in üblicher Weise bestimmt.

Da bei der Zersetzung mit Säure außer NO auch etwas N₂ entwickelt wird (daher entsteht auch etwas Fe(III)-salz), wurde das Komplexsalz zur Bestimmung des NO-Gehaltes im CO₂-Strom mit verd. H₂SO₄ zersetzt, das Gasgemisch über glühende Cu-Spiralen geleitet, im Azotometer als N₂ gemessen und auf NO umgerechnet.

Ber. f (Fe(NH₃)₅(NO))Cl₂ 23.1 Fe, 35.2 NH₃, 12.4 NO, 29.3 Cl.
Gef. I. 23.3 Fe, 34.3 NH₃, 28.7 Cl; Fe: NH₃: Cl = 1.0 : 4.85 : 1.94
II. 24.6 Fe, 35.8 NH₃, 11.5 NO; Fe: NH₃: NO = 1.0 : 4.82 : 0.87.

Das analog (unter Anwendung von 4 g Fe(NO₃)₂ · 6aq und 20 g NH₄NO₃ in 40 cm³ H₂O) dargestellte Nitrosopentammin-Fe(II)-nitrat konnte, auch bei stärkerer Verdünnung vor dem Einleiten von NO, nur in Mischkrystallen mit Hexammin-Fe(II)-nitrat (Höchstwert Fe: NO : NH₃ = 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 Krystalle unter Wahrung ihrer äußeren Form sich physikalisch oder chemisch verändern; meist liegen nach der Umwandlung nicht mehr homogene Krystalle vor, sondern krystalline oder amorphe Aggregate in der ursprünglichen Krystalltracht. 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. Kohlschütter, 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

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

Interessen zahlreicher Gebiete begegnen, zeigt sich in unerwünschter Weise in der verwirrenden Vielzahl von Fachausdrücken für die gleiche Sache, wie etwa für den umgewandelten Krystall²⁾. 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 Schwermetallkomplex-salze mit organischem Kation aufmerksam gemacht. Sie bieten ein unerschöpfliches

²⁾ Für diesen findet man z. B. die Ausdrücke: „Pseudomorphose“, „Produkt“, „Neubestand“, „Metasom“ und andere.
³⁾ Berlin 1920.