

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  $\text{Fe(III)-NH}_3$ -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  $\text{NO}$  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  $\text{NO}$  allmählich unter Gasentwicklung zersetzen. Die schwarzen Kristalle, kleine, wohl ausgebildete Oktaeder, oxydieren sich rasch an der Luft unter  $\text{NH}_3$ -Abgabe; durch verdünnte Säuren werden sie unter  $\text{NO}$ -Entwicklung und Bildung von  $\text{Fe(II)-salz}$  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  $\text{Fe-Salz-lösung}$  vor dem Einleiten von  $\text{NO}$  genügend verdünnt; andernfalls erhält man Mischkristalle mit Hexammin- $\text{Fe(II)-Chlorid}$ , das bekanntlich ebenfalls in Oktaedern kristallisiert<sup>6)</sup>. Beim Nitrat konnten auch bei stärkerer Verdünnung nur Mischkristalle von Nitrosopentammin- mit Hexammin- $\text{Fe(II)-nitrat}$  erhalten werden. Eine Umlagerung in eine hellere, den roten Kobalt(III)-Verbindungen entsprechende „Hypnitrito“-Form konnte weder beim Chlorid noch beim Nitrat beobachtet werden; auch beim Zersetzen mit Alkali entstand kein Hyponitrit.

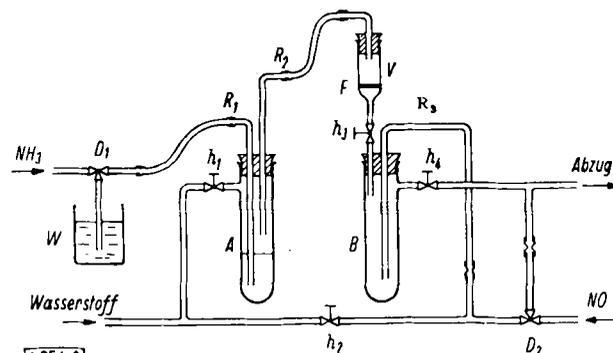
Anders als das Chlorid und das Nitrat verhalten sich Lösungen von Eisen(II)-sulfat und -acetat. Beim Einleiten von  $\text{NO}$  in die ammoniakalischen Lösungen dieser beiden Salze erhält man zunächst dieselbe Dunkelbraunfärbung wie beim Chlorid und Nitrat; jedoch fällt hier keine kristallisierte  $\text{NO-Verbindung}$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

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

<sup>6)</sup> Dementsprechend haben auch die aus  $\text{NH}_3$ -freien  $\text{Fe(II)-salzlösungen}$  isolierbaren bekannten  $\text{NO-Verbindungen}$  nicht die einfache Zusammensetzung  $\text{Fe(NO)X}_2$ ; sie sind vielmehr Nitroso-pentaquo-eisen(II)-salze  $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{X}_2$  bzw. (nach unseren Versuchen meist) Mischkristalle dieser  $\text{NO-Verbindungen}$  mit den Hexaquo- $\text{Fe(II)-salzen}$ .

## Versuchsteil.

Zur Darstellung des Nitrosopentammin- $\text{Fe(II)-chlorids}$ , 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  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in 35 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$ , zieht die Einleitungsrohre  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  so weit heraus, daß sie eben über der Flüssigkeitsoberfläche enden, und verdrängt dann vom Hahn  $\text{h}_1$  aus die in A befindliche Luft durch Wasserstoff, zuerst über  $\text{R}_1$ , den Dreiweghahn  $\text{D}_1$  und das Wassergefäß W, dann über  $\text{R}_2$ , wobei der Stopfen auf dem Vorstoß V gelüftet wird. Hierauf drückt man  $\text{R}_1$  tief in die Lösung und leitet luftfreies Ammoniak (aus einer Bombe) über  $\text{D}_1$  und  $\text{R}_1$  unter Außenkühlung ein. Wenn das Hexamminsalz ausgefallen ist, wird – um ein Zurücksteigen der Flüssigkeit zu verhindern –  $\text{R}_1$  wieder hochgezogen, danach der  $\text{NH}_3$ -Strom unterbrochen und der Stopfen auf den Vorstoß fest aufgesetzt. Nach mehreren Stunden macht man dann zunächst die übrige Apparatur luftfrei: einmal über  $\text{h}_2$  und  $\text{D}_2$  zum Abzug, dann über  $\text{h}_1$ , A,  $\text{R}_2$ , V,  $\text{h}_3$  und B, von hier aus zuerst über  $\text{R}_2$  und  $\text{D}_2$ , dann über  $\text{h}_4$  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  $\text{R}_2$ , das Filter F und  $\text{h}_3$  ( $\text{h}_4$  bleibt offen) in das Gefäß B übergedrückt, in das man vorher 10 cm<sup>3</sup> luftfreies  $\text{H}_2\text{O}$  gebracht hat, und, nachdem  $\text{h}_1$  und  $\text{h}_2$  geschlossen sind, schließlich Stickoxyd über  $\text{D}_2$  und  $\text{R}_2$  unter Eiskühlung eingeleitet. Die ausgefallenen schwarzen Kristalle werden dann, nachdem das  $\text{NO}$  aus dem Gasraum durch  $\text{H}_2$  verdrängt ist, abgesaugt und mit  $\text{NH}_3$ -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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingewogen und in der durch Kochen vom  $\text{NO}$  befreiten Lösung das Fe (nach Reduktion, s. u.) mit Permanganat titriert,  $\text{NH}_3$  und Cl in üblicher Weise bestimmt.

Da bei der Zersetzung mit Säure außer  $\text{NO}$  auch etwas  $\text{N}_2$  entwickelt wird (daher entsteht auch etwas  $\text{Fe(III)-salz}$ ), wurde das Komplexsalz zur Bestimmung des  $\text{NO-Gehaltes}$  im  $\text{CO}_2$ -Strom mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt, das Gasgemisch über glühende Cu-Spiralen geleitet, im Azotometer als  $\text{N}_2$  gemessen und auf  $\text{NO}$  umgerechnet.

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

Gef. I. 23.3 Fe, 34.3  $\text{NH}_3$ , 28.7 Cl; Fe :  $\text{NH}_3$  : Cl = 1.0 : 4.85 : 1.94

II. 24.6 Fe, 35.8  $\text{NH}_3$ , 11.5  $\text{NO}$ ; Fe :  $\text{NH}_3$  :  $\text{NO}$  = 1.0 : 4.82 : 0.87.

Das analog (unter Anwendung von 4 g  $\text{Fe(NO)}_2 \cdot 6\text{aq}$  und 20 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in 40 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$ ) dargestellte Nitrosopentammin- $\text{Fe(II)-nitrat}$  konnte, auch bei stärkerer Verdünnung vor dem Einleiten von  $\text{NO}$ , nur in Mischkristallen mit Hexammin- $\text{Fe(II)-nitrat}$  (Höchstwert Fe :  $\text{NO}$  :  $\text{NH}_3$  = 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. Blum<sup>1)</sup> 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

<sup>1)</sup> 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 Kristall<sup>2)</sup>. Ein Einteilungsschema für die verschiedenen Arten von Pseudomorphosen findet man bei P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie<sup>3)</sup>.

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

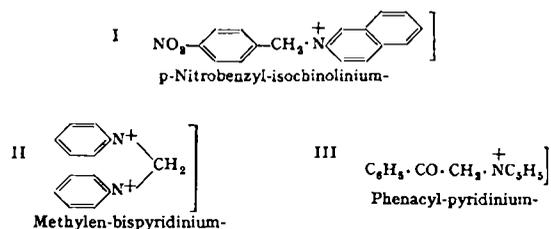
<sup>2)</sup> Für diesen findet man z. B. die Ausdrücke: „Pseudomorphose“, „Produkt“, „Neubestand“, „Metasom“ und andere.

<sup>3)</sup> Berlin 1920.

Material zum experimentellen Studium von Pseudomorphosen, indem sie, fast stets unter auffallender Farbänderung, im umgebenden, wäßrigen Medium den organischen Rest gegen ein Schwermetall-Ion austauschen können. Man kann diese Vorgänge unter dem Mikroskop gut verfolgen. Die Modellsubstanzen sind leicht zugänglich und variationsfähig; sie lassen reproduzierbare und einfache Versuche zu. Unter experimentellen Pseudomorphosen sollen also solche verstanden werden, die in einer unter dem Mikroskop verfolgbaren Weise an synthetischen Substanzen durchgeführt werden. Es ist sicher, daß etwa zwischen mineralischen und experimentellen Pseudomorphosen ein grundsätzlicher Unterschied nicht besteht, doch kann er gelegentlich dadurch vorgetäuscht werden, daß erstere sich unter Bedingungen z. B. der Zeit und des Druckes vollziehen können, die sich im Versuch nicht ohne weiteres nachahmen lassen.

Experimentelle Pseudomorphosen, ähnlich der hier zu beschreibenden Art, hat R. E. Liesegang<sup>4)</sup> mit Steinsalzwürfeln vorgenommen, deren pseudomorpher Übergang in AgCl unter dem Einfluß verschieden konzentrierter Silbernitrat-Lösung er untersuchte. Dabei erkannte er den Einfluß der Konzentration der AgNO<sub>3</sub>-Lösung auf das Zustandekommen und die Art von Pseudomorphosen mit Hilfe einfacher Versuche in ihren wesentlichen Zügen. Bei hoher Konzentration treten scharfe Pseudomorphosen auf, bei geringerer Konzentration Umhüllungspseudomorphosen, indem Cl-Ionen des inneren Krystals dem zunehmend schwerer eindringenden Ag-Ion entgegenwandern und außerhalb des Krystals, sich zunächst an dessen Form anlehnend, die Fällung bewirken<sup>5)</sup>, so daß der Krystall schließlich hohl wird. Unter Umständen kommt es zu schlauchartigen Bildungen wie bei den „Silicatgewächsen“.

Experimentelle Pseudomorphosen an organisch substituierten Schwermetallkomplexsalzen wurden zuerst an den „tief-farbigem Eisen(II)-cyaniden“<sup>6)</sup> gewisser Pyridinium-Kationen aufgefunden. Hier und in den meisten der noch zu erwähnenden Fälle wird das organisch substituierte Ammonium-Kation durch das Schwermetall-Kation ausgetauscht; das Schwermetallion wandert dabei aus wäßriger Lösung in den Krystall ein, während das organische Kation in die wäßrige Lösung herausdiffundiert. Als organische Kationen werden in dieser Arbeit vor allem 3 Typen herangezogen<sup>7)</sup>:



Aus vielen hundert beobachteten Fällen seien wenige Beispiele herausgegriffen und an ihnen jeweils charakteristische Einzelzüge aufgezeigt:

### Beispiel 1: Pseudomorpher Kationen-Austausch

Läßt man auf die amethyst-farbenen, rhombischen Blättchen des p-Nitrobenzyl-isochinolinium-eisen(II)-cyanids (im folgenden „I“<sup>8)</sup>) Kobaltsulfat-Lösung, etwa mit 2% Kobalt, einwirken, so sieht man unter dem Mikroskop, wie sich die violetten Krystalle alsbald vom Rand und von den Fehlstellen her smaragdgrün färben, bis, meist nach wenigen Minuten, der ganze Krystall smaragdgrün geworden ist.

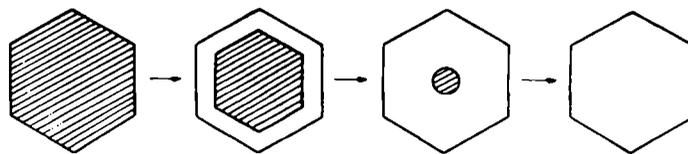
<sup>4)</sup> Z. Kristallogr. 55, 264/70 [1915]. Zweck der Untersuchung war die Aufklärung des genetischen Zusammenhanges der verschiedenen Formen des Malachits. Ich verdanke den Hinweis auf diese wichtige Arbeit Prof. Dr. H. Schneiderhöhn, Freiburg.

<sup>5)</sup> Weitere Beispiele aus der Literatur: A. Vesterberg, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 2270 [1906]; V. Kohlschütter, Z. anorg. allg. Chem. 105, 1–25 [1919]; V. Kohlschütter, M. Bobtelsky u. C. Egg, Helv. Chim. Acta 8, 703/23 [1925]; 14, 305/30 [1931]; H. W. Kohlschütter u. Fr. Spiess, Z. anorg. Chem. 236, 167 [1935] und viele weitere Arbeiten; s. auch später.

<sup>6)</sup> F. Kröhnke, Chem. Ber. 83, 35 [1950].

<sup>7)</sup> Weitere bes. geeignete Kationen werden in den Chem. Ber. mitgeteilt.

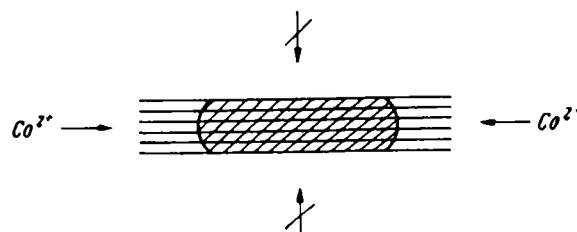
<sup>8)</sup> Im folgenden bedeutet Am das jeweilige, organisch substituierte Ammonium-Kation.



Nimmt man Kobalt-nitrat- statt der -sulfat-Lösung, so krystallisieren mehr oder minder schnell um den grün werdenden Krystall farblose Polyeder; diese erweisen sich als das schwer lösliche p-Nitrobenzyl-isochinolinium-nitrat. Die Pseudomorphose ist sehr exakt und der umgewandelte Krystall gibt auch die feinsten mikroskopisch erkennbaren Einzelheiten des Substrat-Krystals genau wieder. Chemisch entspricht der Vorgang etwa der Gleichung<sup>9)</sup>:



Die Einwanderung vom Rand her wird bei Blättchen-Formen – und um diese handelt es sich meistens – häufig beobachtet. Sie läßt schließen, daß eine bestimmte Richtung bevorzugt oder allein durchdrungen wird; man darf annehmen, daß mit Kationen besetzte Netzebenen in einem Schichtgitter ausgetauscht werden:



Die Mikrophotographien 11–16 (Bildtafel II) zeigen in Phasen das Bild einer solchen Einwanderung, wie man es unter dem Mikroskop beobachten kann. Die Geschwindigkeit der Einwanderung hängt natürlich u. a. von der Größe des Krystals ab; je oberflächenreicher dieser ist und je größer die Zahl der Fehlstellen, desto schneller erfolgt sie. Die vollständige Eliminierung des organischen Kations erfolgt häufig nur langsam. In dem genannten Beispiel entspricht die Zusammensetzung des eben grün gewordenen Krystals etwa der Formel Am<sub>2</sub>CoFeCy<sub>6</sub>·aq; später dann (AmFeCy<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>·aq, schließlich, sehr langsam erst, Co<sub>2</sub>FeCy<sub>6</sub>·aq<sup>10)</sup>. Ebenso ist es bei der Einwanderung von Zink-Ion (gelbes bis hellbraunes Pseudomorphat<sup>10)</sup>; oder bei Fe<sup>3+</sup> (gelbgrün, dann hellbraun, später dunkelblau), bei Fe<sup>3+</sup> (tiefblau) und bei Ag<sup>+</sup> (gelb bis gelbbraun). Dagegen scheint besonders Cu<sup>2+</sup> (braun) gleich alle 4 Reste sehr schnell vollständig zu verdrängen, ähnlich etwa Ni<sup>2+</sup> (apfelgrün), Mn<sup>2+</sup> und Pb<sup>2+</sup> (beide weiß). Bei allen „tief-farbigem Eisen(II)-cyaniden“ führt Ni<sup>2+</sup> zunächst zu einem durchsichtigen Pseudomorphat, das aber schon durch leichten Druck auf das Deckgläschen zu Pulver zerstäubt wird; sehr empfindlich sind auch die durch Mangan- und Bleisalze gewonnenen Produkte, überhaupt anscheinend alle, die keine organischen Reste mehr enthalten; viel beständiger ist dagegen etwa das mit Fe<sup>3+</sup> gewonnene „Berliner Blau“ in makrokrystalliner Tracht; für dieses zeigt die Bildtafel I 6 verschiedene Beispiele. Qualitativ läßt sich leicht nachweisen, ob „Am“ im Endprodukt jeweils noch vorhanden ist; denn das p-Nitrobenzyl-isochinolinium-Ion (A) gibt eine empfindliche blaue Farb-reaktion mit Pikrylchlorid in CHCl<sub>3</sub><sup>11)</sup>. Auch die quantitative Bestimmung ist gut durchführbar und hat zu neuen Erkenntnissen geführt (s. unten).

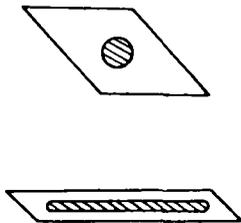
Das Beispiel 1) läßt zahlreiche Züge erkennen, die sich in gleicher Weise auf andere derartige Pseudomorphosen ausdehnen lassen, wengleich kaum ein einziger Fall dem anderen völlig gleicht.

<sup>9)</sup> Die Formeln drücken statistische Mittelwerte aus. Es ist selbstverständlich, daß stets alle genannten Stadien jeweils in einem Krystall vorhanden sind, bis die letzten Reste Am verdrängt sind.

<sup>10)</sup> Da eine Elnigung über den Terminus für den durch die Pseudomorphose umgewandelten Krystall noch nicht besteht (s. Fußnote <sup>9)</sup>), so sei im folgenden der wohl naheliegende Ausdruck „Pseudomorphat“ dafür benutzt, während der ursprüngliche Krystall „Substrat“ oder „Substratkrystall“ genannt sein möge.

<sup>11)</sup> F. Kröhnke, Chem. Ber. 83, 47 [1950].

Für manche „tiefarbigen Eisen(II)-cyanide“ ist es charakteristisch, daß die Spitzen, überhaupt alle Stellen, die eine relativ große Oberfläche darbieten, rascher durchdrungen werden: Man darf vermuten, daß hier – im Gegensatz zum kantenparallelen Vorrücken der pseudomorphierten Zone – das Herausdiffundieren der organischen Kationen die Geschwindigkeit des Vorgangs bestimmt.



Wird in einem organisch substituierten Schwermetall-Komplexsalz das organische Kation durch ein Schwermetall-Ion pseudomorph ausgetauscht, so lassen die austretenden, bedeutend größeren organischen Ionen viel Platz frei, der von miteingeschleppten Wassermolekeln eingenommen wird. Wie das Röntgendiagramm<sup>12)</sup> zeigt, kann das Schwermetall-eisen(II)-cyanid innerhalb des gut erhaltenen Makrokrystals in einem selbständigen Gitter kristallisieren wie im Falle des pseudomorphen Kupfer-eisen(II)-cyanids (kubischer Elementarkörper wie bei dem auf üblichem Wege hergestellten  $\text{Cu}_2\text{FeCy}_6$ ), das von dem des organ. substituierten Ammonium-eisen(II)-cyanids natürlich völlig verschieden ist. Oder aber das entstehende Schwermetall-eisen(II)-cyanid liegt innerhalb des Makrokrystals amorph vor, wie bei der Einwirkung von Zinksalzen auf „I“ (Röntgendiagramm<sup>13)</sup>).

Die bisherigen Erfahrungen an experimentellen Pseudomorphosen lassen annehmen, daß vor der Umgruppierung bzw. Zerstörung des Gitters oder allenfalls gleichzeitig damit ein topochemischer Ionenaustausch erfolgt. Manche Ionen führen zu einer besonders schnellen Umgruppierung des Gitters; der neue Elementarkörper wirkt dann als Keim für die Ausbildung von Krystalliten, die, manchmal sehr schnell, die Größe mikroskopischer Sichtbarkeit erreichen. Typisch ist dieser Fall für das  $\text{Cd}^{2+}$ -Ion. Es wandert durchweg rasch in „tiefarbiges Eisen(II)-cyanide“ ein; das farblose, zunächst durchsichtige Pseudomorphat wird aber bald von kleineren, im Mikroskop deutlich erkennbaren, an Größe und Zahl rasch zunehmenden Kryställchen durchsetzt, die die Makroform meist zum Zerfall bringen. Der gleiche Vorgang läßt sich auch sonst häufig beobachten, nur ist gewöhnlich seine Geschwindigkeit viel geringer; er dürfte sich zur Darstellung gut kristallisierter Schwermetall-eisen(II)-cyanide eignen.

Läßt man etwa das smaragdgrüne, pseudomorphe  $\text{Co}^{\text{II}}$ -salz von „I“ unter Kobalt-acetat-Lösung bei 20° einige Wochen stehen, so ist es in kleine, blauviolette Blättchen übergegangen, diese sind ausgesprochen thermochrom: bei Handwärme werden sie reversibel grün. Streicht man die giftgrünen Krystalle auf Papier und bringt auf dessen Rückseite etwas Äther, so werden sie durch dessen Verdunstungskälte violett; über der Flamme aber, ebenso im Vakuum, alsbald wieder grün. Die Erscheinung läßt sich beliebig oft wiederholen. Dieses Beispiel für viele andere mag zeigen, daß unter den Bedingungen der Pseudomorphose Verbindungen mit besonderen Eigenschaften entstehen können.

Im Uranyl-Ion,  $\text{UO}_2^{2+}$ , begegnet uns ein komplexes Ion, das ebenfalls gut zu derartigen Pseudomorphosen geeignet ist und, meist nicht schnell, tiefbraunes Uranyl-eisen(II)-cyanid liefert. In der Regel, aber nicht immer (s. oben), ist die Farbe des resultierenden Endproduktes die des betreffenden Schwermetall-eisen(II)-cyanids.

Einwertiges Silber und Quecksilber wandern ebenfalls pseudomorph ein, so daß also bisher 1-, 2- und 3-wertige Ionen zu Pseudomorphosen herangezogen werden konnten; dagegen noch nicht die nur in beschränkter Zahl geprüften 4-wertigen Ionen. Die Größen der in Betracht kommenden Ionenradien liegen zwischen 0,7 und 1,32 Å.

Die bis jetzt für experimentelle Pseudomorphosen brauchbaren Elemente sind die folgenden (in Klammern die Ordnungszahlen): H (1); Mn (25); Fe (26); Co (27); Ni (28); Cu (29); Zn (30); Ag (47); Cd (48); Hg (80); Pb (82).

#### Beispiel 2: „I“ + ( $\text{Co}^{2+}$ + $\text{Cu}^{2+}$ )

Eine Vielzahl von Erscheinungen bietet sich der mikroskopischen Beobachtung, wenn man Kombinationen von Schwermetallsalzen auf die „tiefarbigen Eisen(II)-cyanide“

wirken läßt. Mit Lösungen von  $\text{Co}^{2+}:\text{Cu}^{2+} = 1:1$  (als Sulfate) kommen bei „I“ beide Ionen, aber langsamer als allein, zur Einwirkung. Dagegen wird z. B. das m-Nitrophenacyl-pyridinium-eisen(II)-cyanid schnell von  $\text{Co}^{2+}$  allein, aber gar nicht oder äußerst langsam von  $\text{Co}^{2+}:\text{Cu}^{2+} = 1:1$  angegriffen. Beim Verhältnis  $\text{Co}^{2+}:\text{Cu}^{2+} = 10:1$  (oder auch 20:1) wandert in die großen Krystalle von „I“ zunächst das  $\text{Co}^{2+}$  vom Rand her grün ein, aber anders, als wenn es allein vorhanden wäre: unregelmäßige Partien des Krystalls werden rasch smaragdgrün, andere bleiben lange unverändert. Nach einiger Zeit wird der grüne Krystall in der an  $\text{Co}^{2+}$  verarmten Lösung vom Rand her braun und, indem jetzt das  $\text{Cu}^{2+}$  zum Zuge kommt, werden alle Krystalle gleichmäßig blaßbraun durchgefärbt. Die großen, granatroten, rhombischen Prismen des p-Bromphenacyl-pyridinium-eisen(II)-cyanids lassen oft alle 3 Stadien an einem Krystall gleichzeitig erkennen. Diese beiden ausgeprägten Effekte der Hemmung und der Differenzierung, die beim Vorhandensein zweier oder mehrerer Metall-Ionen beobachtet werden, sind charakteristisch.

Bei der eben erwähnten, sekundären Einwirkung des  $\text{Cu}^{2+}$  auf das Kobalt-pseudomorphat wird wohl nicht das  $\text{Co}^{2+}$  verdrängt, sondern vermutlich werden die durch  $\text{Co}^{2+}$  nicht verdrängten Reste Am durch das  $\text{Cu}^{2+}$  entfernt, wobei also ein Cu, Co-eisen(II)-cyanid entsteht. Man kann auf diese Weise wenig  $\text{Cu}^{2+}$  neben viel  $\text{Co}^{2+}$  nachweisen, wie überhaupt die Heranziehung solcher Pseudomorphosen für analytische Zwecke naheliegt.

Schickt man durch eine schmale Säule mit feingepulvertem „I“ die Lösung von  $\text{Co}:\text{Cu}$  (-sulfat) = 10:1, so setzt sich, wie beim Chromatographieren, ein grüner Kobalt-Ring scharf unter der braunschwarzen Cu-Zone ab; es ist, wie erwähnt, anzunehmen, daß zwar die grüne Zone praktisch  $\text{Cu}^{2+}$ -frei, nicht aber die braune  $\text{Co}^{2+}$ -frei ist.

Läßt man etwa die beiden, für sich allein schnell einwandernden Ionen  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$  gemeinsam auf „I“ einwirken, so geschieht längere Zeit nichts, dann wandert das  $\text{Cu}^{2+}$  langsam ein (s. u.).

Die Ionen von Leichtmetallen, den Alkalien und Erdalkalien, rufen keine Pseudomorphosen hervor, sondern zerstören schnell den Krystall gemäß:



Ebenso wirkt Lithium, das den gleichen Ionenradius hat wie Zn und Co (0,83 Å). Das komplexe Ion  $\text{NH}_4^+$  kann in erheblichem Maße miteingeschleppt werden, wenn Schwermetall-Ionen, sei es auch nur in verhältnismäßig geringer Menge, zugegen sind.

In Gegenwart von  $\text{Cu}^{2+}$  verlangsamen die Ionen der Alkalien dessen Einwirkung, wahrscheinlich einfach durch Zurückdrängen der Dissoziation. Dabei ist die Beobachtung merkwürdig, daß z. B. bei Gegenwart von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  das  $\text{Cu}^{2+}$  einige Krystalle ziemlich rasch und vollständig durchdringt, andere aber sehr lange Zeit, oft Stunden, unverändert läßt; es sind dies vor allem die, an Zahl meist geringen, kompakten, oberflächenarmen. Die „idealen“ Krystalle werden ganz allgemein viel langsamer und nur vom Rand her angegriffen. Eine Verlangsamung der Pseudomorphose ist auch in anderer Weise möglich, etwa durch Zusatz von Alkohol. Gleichsinnig wirkt die Bildung komplexer Ionen; denn im Gegensatz zu  $\text{Cu}^{2+}$  wandern  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , sowie  $\text{Cu}(\text{Py})_2^{2+}$ , gar nicht ein, wohl aber verhindern sie das Inlösengehen des Krystalls.

#### Beispiel 3: Einwanderung von $\text{H}^+$ bzw. $\text{H}_3\text{O}^+$

Am schnellsten von allen Kationen wandert das Proton oder vielmehr Hydronium-Ion,  $(\text{H}_3\text{O})_3^+$  aq, ein:

0,8 g p-Nitrobenzyl-isochinolinium-eisen(II)-cyanid („I“), in ca. 30 cm<sup>3</sup> Wasser suspendiert, werden im Erlenmeyer mit 30 cm<sup>3</sup> n HCl versetzt: in 7 sec sind die violetten Blättchen tiefgelb geworden. Die Makroform ist exakt erhalten geblieben, die rhombischen Blättchen erscheinen transparent. Die Umsetzung ist etwa:



(Im Filtrat läßt sich  $\text{Am}^+$ , wie später gezeigt wird, als Perchlorat oder Pikrat leicht quantitativ bestimmen.) Die Einwanderungsgeschwindigkeit ist dabei offenbar proportional der H-Ionenkonzentration. Zugleich mit dem  $(\text{H}_3\text{O})_3^+$ -Ion wandern viele  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekeln ein. Die mit Wasser, dann schnell mit wenig Alkohol trocken gewaschenen Krystalle haben etwa die Formel  $\text{Am}_5\text{H}_5(\text{FeCy}_6)_2 + 48 \text{H}_2\text{O}$  (M.G. über 2000); das heißt, jedes

<sup>12)</sup> Für die Ausführung der Röntgendiagramme wie auch für fruchtbare Diskussionen danke ich Prof. Dr. W. Rüdorff, Tübingen, bestens.

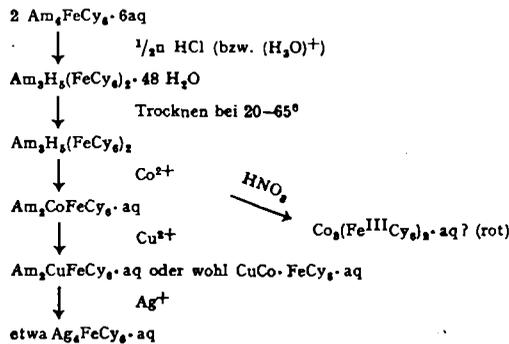
<sup>13)</sup> In stärker saurer Lösung bildet sich pseudomorphes Dihydro- resp. Trihydro-eisen(II)-cyanid.

Proton führt etwa 6–7 Molekeln Wasser mit sich (da 6 Molekeln bereits im Ausgangsstoff vorhanden waren).

Evakuiert man die krystallwasserhaltige Verbindung (45 Gewichtsprozent  $H_2O$ ) in der Trockenpistole, so wird ab etwa 27 mm Hg abwärts das Wasser so schnell abgegeben, daß in dem schmalen Rohr die Kryställchen lebhaft zu „tanzen“ beginnen, oft wird dabei die Substanz bis zu 30 cm hoch hinaufgeschleudert. Längere Zeit hält sie sich, wie eine Wolke schwebend, in wilder, wirbelnder Bewegung, als koche sie lebhaft. Nach oft erst mehreren Minuten wird die Erscheinung schwächer, sie läßt sich aber durch Klopfen oder durch Erwärmen wieder intensivieren. Wägt man nach ihrem Aufhören, so findet man einen Verlust von etwa 45%, der jenen 48 Mol  $H_2O$  entspricht. Trocknet man weiter im Vakuum bei 65°, so findet man einen nur unbedeutenden, weiteren Verlust. Der Krystall ist auch nach diesem, die Hälfte seines Gewichts ausmachenden Verlust in seinen Konturen gut erhalten, aber er zeigt sich mikroskopisch von vielen, in der Durchsicht dunkel erscheinenden Hohlräumen durchzogen. Im Innern sind sicher bedeutende Zusammenbrüche erfolgt und dadurch zahlreiche Fehlstellen geschaffen worden; denn setzt man etwa  $CoSO_4$ -Lösung hinzu, so schießt jetzt das  $Co^{II}$ -Ion unter Smaragdgrün-Färbung hinein. Der Makrokrystall hat dann ein normales Aussehen.

#### Pseudomorphe Reihen.

$Cu^{2+}$  verdrängt das  $Co^{2+}$  pseudomorph, um selbst vom  $Ag^+$  ebenso verdrängt zu werden. Wir haben also eine aufeinander folgende Reihe von Pseudomorphosen:



Die pseudomorphe Verdrängung eines Schwermetalls aus einem Pseudomorphat findet in dieser gesetzmäßigen Weise – offenbar der Spannungsreihe folgend – auch sonst statt. Stets verdrängt  $Ag^+$  das  $Cu^{2+}$  und alle anderen Schwermetallionen. Damit steht unzweifelhaft das überragende Vermögen gerade des  $Ag^+$ -Ions im Zusammenhang, Pseudomorphosen zu bilden, auch da, wo  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  usw. versagen<sup>14)</sup>. Selbst mit einem großen Überschuß an  $Cu^{II}$ -Ion gelingt es nicht, das  $Ag^+$  wieder zu verdrängen.

Die Beobachtung, daß der Austausch in Richtung der Blättchenebenen erfolgt, macht es verständlich, daß auch nach mehrmaligen Pseudomorphosen das Pseudomorphat in diesen Richtungen die größten Lücken aufweist, die durch Wassermolekeln ausgefüllt sein werden. Tatsächlich geht die schließliche Einwanderung des  $Ag$ -Ions überwiegend vom Rand her vor sich.

Daß es wie beim Hydronium-Ion, so auch bei den Schwermetallionen, hydratisierte Ionen sind, die einwandern, erkennt man, wenn man entsprechend wie eben geschildert, nach der Einwanderung sogleich den  $H_2O$ -Verlust im Vakuum bestimmt; man findet die gleiche Erscheinung des „Kochens“ und, für „I“ als Substrat, etwa folgenden Verlust:

Einwanderndes Ion	Zeit	Verlust Mol Wasser	Verlust in %	Bezogen auf:
$(H_3O)^+$	7 sec	48 $H_2O$	41	$Am_3H_5(Fe(CN)_6)_2$
$Fe^{2+}$	15 min	52 $H_2O$	53	$Fe_4^{III}(Fe(CN)_6)_3$
$Cu^{2+}$	1 min	ca. 20 $H_2O$	52	$Cu_3Fe(CN)_6$
$Ni^{2+}$	5 min	ca. 25 $H_2O$	58	$Ni_2Fe(CN)_6$
$Co^{2+}$	2 min	42 $H_2O$	40	$Am_2(Co)_4(Fe(CN)_6)_2$
$Zn^{2+}$	1,5 min	66 $H_2O$	51	$Am_2Zn_3(Fe(CN)_6)_2$

Tiefarbigkeit des Eisen(II)-cyanids und Fähigkeit zur Pseudomorphose stehen nicht in unmittelbarem Zusammenhang miteinander, wohl aber in einem mittelbaren. Es sind auch an normalen, d. h. gelben Cyclammonium-eisen(II)-cyaniden Pseudomorphosen aufgefunden worden, ebenso an den verschiedenen Typen der allermeist gelben, sauren Eisen(II)-cyanide und an den zugehörigen, normal gelben, neutralen sowie

<sup>14)</sup> Vielleicht läßt sich danach auch die Pseudomorphose  $CuFeS_3$  (Chalkopyrit)  $\rightarrow$   $AgFeS_3$  experimentell verwirklichen; vgl. dazu J. W. Boon, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 63, 69/80 [1946].

sauren Eisen(III)-cyaniden. Die Auswahl der in Betracht kommenden Schwermetallionen ist dabei allerdings kleiner: es sind  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Hg^+$ , vor allem aber  $Ag^+$ .

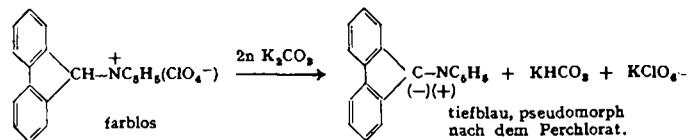
#### Beispiel 4: Pseudomorphosen durch $Ag^+$

Wiederum recht anders ist das Bild, das die Pseudomorphose etwa der großen, sechsseitigen Blättchen des prachtvoll blauen  $\alpha$ -Picolin-tetrarhodanato-Kobaltats,  $Am_3Co(SCN)_4$ , darbietet (vgl. Bildtafel II, Abbildg. 8). Sie werden durch Silbernitrat-Lösung pseudomorph weiß. Der Einfluß der Konzentration der  $Ag^+$ -Ionen auf das Zustandekommen und die Art der Pseudomorphose ist hier und an fast allen vergleichbaren Salzen besonders augenfällig, da sie beträchtlich wasserlöslich sind. Nur Lösungen mit über 5%  $Ag^+$  geben einwandfreie, kantenscharfe Pseudomorphosen. Das  $Ag^+$  wandert fleckenförmig von irgendwelchen Punkten der Oberfläche, nicht oder nicht nur von den Kanten aus, hinein. Auch das chemische Wesen des Vorgangs ist anders: zwar mag zunächst das organische Kation durch Silber ausgetauscht werden. Das  $Ag_2Co(SCN)_4$  zerfällt aber spontan in 2  $AgSCN$  +  $Co(SCN)_2$ . Das Kobaltrhodanid tritt mit rosa Farbe in die Lösung über und es hinterbleibt reines pseudomorphes Silberrhodanid (Bildtafel 2, Abb. 8–10).

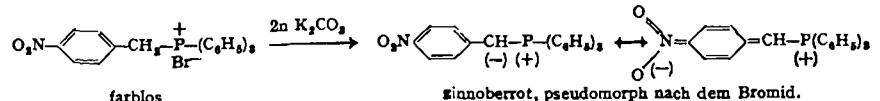
p-Nitrobenzyl-pyridinium-bleithiosulfat  $((NO_2)C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_5)_2$ ,  $Pb(S_2O_3)_2$  wird bei 7%  $Ag^+$  pseudomorph tief schwarz, wohl unter reduktiver Bildung von  $Ag_2S$  und  $PbS$ . Solche Sekundärreaktionen im Anschluß an den pseudomorphen Austausch könnten begünstigt sein durch die große, aktive, innere Oberfläche des pseudomorphen Krystalls.

#### Beispiel 5: Pseudomorphe Betaine

Besonders instruktiv ist der pseudomorphe Übergang eines Oniumsalzes ins Betain. So geht das farblose Fluorenylpyridinium-perchlorat beim Übergießen mit 2 n  $K_2CO_3$  in sein tiefblaues Betain über<sup>15)</sup>:

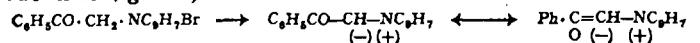


Allerdings bleibt hier die Einwirkung auf die Oberfläche beschränkt. Tiefer geht sie beim Übergang des farblosen p-Nitrobenzyl-triphenyl-phosphoniumbromids in sein zinnoberrotes Betain<sup>15)</sup>:



Während das reine, mesomere Betain sehr unbeständig ist, läßt sich das zu 25% pseudomorph ins Betain umgewandelte, zinnoberrote Bromid lange aufbewahren; nur gegen Licht ist es empfindlich (Spaltung in Triphenyl-phosphinoxid und p-Nitrotoluol).

Weitere Beispiele sind der pseudomorphe Übergang des Desyl-isochinoliniumbromids in sein tiefvioletttes Betain mit 2 n  $K_2CO_3$  und der des Phenacyl-isochinoliniumbromids in sein gelbes, mesomeres Betain:



Diese Fälle sind interessant, weil hier die Pseudomorphose offensichtlich durch die nahe räumliche Beziehung zwischen Salz und Betain unterstützt wird. Man kann sich vorstellen, daß im Krystallgitter die Ladungen an die Stelle des abgespaltenen Anions und Protons treten; wieder wird dabei der Gitterraum durch mit-eindringendes Wasser ausgefüllt.

Experimentelle Pseudomorphosen sind im Rahmen dieser Untersuchung bisher an folgenden Verbindungsklassen aufgefunden:

- 1) neutralen und sauren Eisen(II)-cyaniden
- 2) neutralen und sauren Eisen(III)-cyaniden
- 3) komplexen  $Cu^I$ -cyaniden

<sup>15)</sup> F. Kröhnke, Chem. Ber. (im Druck).

- 4) komplexen Rhodaniden des Ag, Cu<sup>I</sup>, Fe<sup>III</sup>, und denen der Typen Am<sub>3</sub>Me<sup>II</sup>Rd<sub>4</sub><sup>19</sup>) bzw. auch Am<sub>2</sub>Me<sup>II</sup>Rd<sub>6</sub> und Am<sub>3</sub>Me<sup>II</sup>Rd<sub>6</sub> des Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Fe<sup>II</sup>, Cu<sup>I</sup>, Mn<sup>II</sup>, Zn, Cd<sup>II</sup>), und zwar
- „Einlagerungsverbindungen“ z. B. (Co(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Rd<sub>4</sub>
  - Hydr ammoniumsalzen<sup>19</sup>) wie (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>·H)<sub>2</sub>FeRd<sub>4</sub><sup>19</sup>)
  - Ammoniumsalzen im engeren Sinne wie (NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>3</sub>·NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NiRd<sub>4</sub> und einigen Phosphoniumsalzen.
- 5) komplexen Cyanaten
- 6) komplexen Thiosulfaten
- 7) komplexen Halogeniden
- 8) komplexen Aziden
- 9) Xanthogenaten
- 10) Jodiden
- 11) Rhodaniden
- 12) Polysulfiden (Strychnin-hexasulfid<sup>20</sup>)
- 13) nicht komplexen, organisch substituierten Ammonium-, Phosphonium- und Arsoniumsalzen bei ihrem Übergang in farbige Betaine.
- 14) Pikraten mancher organischer Basen mit NaOH.

Die Aufstellung ist sicher keineswegs vollständig. Namentlich die Gruppen 1), 2) und 4) liefern ein unüberschaubar großes Material, obgleich nicht alle organisch substituierten Ammoniumkationen geeignet sind; so zeigt Äthyltrimethyl-ammonium-eisen(II)-cyanid keine Pseudomorphose mit Ag<sup>+</sup>. Die Gruppen 1) bis 10) liefern mit Schwermetallionen Pseudomorphosen, und zwar die Gruppen 2) bis 10) bevorzugt oder ausschließlich mit dem Silber-Ion. Allgemein zeigt es sich, daß die Salze einer um so größeren Konzentration des Schwermetallions bedürfen, je löslicher sie sind, ein Gesetz, das, wie erwähnt, R. E. Liesegang für die Pseudomorphose NaCl → AgCl bereits aufgefunden<sup>4, 5</sup>).

Nach den bisherigen Erfahrungen können bei experimentellen Pseudomorphosen die folgenden, chemischen Veränderungen vorkommen:

- einfacher Ionenaustausch
  - Kationenaustausch, Beispiele: die Mehrzahl der hier behandelten Fälle<sup>21</sup>).
  - Anionen-austausch: Homogentisinsäures Pb → PbS<sup>22</sup>)  
 $Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe(OH)_3^{23}$ .
- Zerfall des durch primären Ionen-austausch gebildeten Komplexes, wobei meist eines der Zerfallsprodukte herausdiffundiert: Beispiel 4) des komplexen Kobaltrhodanids.
- Reduktive oder oxydative chem. Umsetzung, meist unter Freisetzung eines oder mehrerer Bestandteile:
  - p-Nitrobenzyl-pyridinium-bleithiosulfat → PbS(Ag<sub>2</sub>S); (häufig anschließend an den Ionen-austausch nach 1)
  - Co<sup>II</sup>Am<sub>2</sub>(Fe<sup>II</sup>Cy<sub>6</sub>)  $\xrightarrow{HNO_3}$  Co<sup>III</sup>(Fe<sup>III</sup>Cy<sub>6</sub>)<sub>2</sub>
- Entfernung eines Bestandteils:
  - ohne Umsetzung: z. B. Entfernung des Hydratwassers, meist reversibel<sup>24</sup>);
  - unter Betainisierung
  - Entfernung von Co<sub>2</sub><sup>25</sup>);
- Aufnahme eines Bestandteils, etwa von Hydratwasser, meist reversibel; Montmorillonit<sup>26</sup>) usw.

<sup>19</sup>) Rd = (SCN).

<sup>17</sup>) Die komplexen Rhodanide von Hg, Pb, Cr, Sn u. a. sind noch nicht herangezogen worden.

<sup>18</sup>) Unter „Hydr ammoniumsalzen“ seien zum Unterschied von eigentlichen Ammoniumsalzen die aus primären, sekundären oder tertiären Aminen verstanden; etwa Pyridin-kobaltrhodanid (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N·H)<sub>2</sub>CoRd<sub>4</sub>; weil sie stets noch H-Atome am Stickstoff tragen; so wäre z. B. auch Pyridinhydrobromid (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH)Br als ein Hydr ammoniumsalz zu bezeichnen.

<sup>19</sup>) H. W. Kohlschütter u. H. Siecke, Z. anorg. allg. Chem. 240, 232 [1939] beschreiben u. a. den pseudomorphen Übergang des Hydr ammonium-Doppelsulfats (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N·H)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·4 H<sub>2</sub>O in Fe(OH)<sub>3</sub>.

<sup>20</sup>) Ich verdanke die Substanz Frau Dr. L. Emmerich.

<sup>21</sup>) Ferner etwa J. W. Boon, l. c. S. 13: KFeS<sub>2</sub> → CuFeS<sub>2</sub>; KFeS<sub>4</sub> → AgFeS<sub>4</sub>.

<sup>22</sup>) R. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 2980 [1903]; dort auch PbCl<sub>2</sub> → PbS usw.; V. Kohlschütter, ebenda 56, 287 [1923]: PbCl<sub>2</sub>  $\xrightarrow{1 \text{ Stunde}}$

PbO (rot); vergleichbar ist die mineralische Pseudomorphose: Pyromorphit = Pb<sub>3</sub>(F<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·PbCl<sub>2</sub> → Bleiglanz (PbS). N. J. Gisslenko, Acta Univ. Voronezensis (russ.) 8, 6–17 [1935] Ref. Chem Zbl. 1936, 11, 3977; vgl. ferner Chem. Zbl. 1937, 1, 549: Bleitartrat → PbS; HgCl<sub>2</sub> → Hg<sub>2</sub>S; Hg(CN)<sub>2</sub> → Hg<sub>2</sub>J<sub>2</sub>; bas. Wismutnitrat → Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. In allen Fällen wurde tiefgreifende Veränderung des ursprünglichen Gitters nach der Pseudomorphose festgestellt.

<sup>23</sup>) G. Fownes, Liebigs Ann. Chem. 48, 38 [1843]; G. Rousseau, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 110, 1034 [1890]. (FeCl<sub>3</sub> → Fe(OH)<sub>3</sub>); H. W. Kohlschütter u. viele Mitarbeiter Zusammenfassung bei H. Siecke, Kolloid-Z. 68, 175 [1934]; sowie Gmelin, Hdb. Eisen, Teil B, S. 135 [1932]. Ähnlich Na-ferrit → Fe(OH)<sub>3</sub>; A. Vesterberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 2274 [1906] und andere zahlreiche Arbeiten.

<sup>24</sup>) Ferner: R. Wolfenstein u. A. Wolff, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 717 [1908]: Chinin- und Cinchonin-persulfat liefern nach tagelangem trockenem Erhitzen auf 80–120°, sowie auch durch Licht, unter Oxydation, Sulfurierung usw. des Kations durch das Anion gelbe, schließlich rubinrote Pseudomorphosen; die komplizierten Reaktionen spielen sich innerhalb des Kristalls ab, der seine Form exakt bewahrt.

<sup>25</sup>) Beispiele aus der Literatur: V. Kohlschütter, Z. allgem. anorg. Chem. 105, 1–25 [1918]; AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> → Al(OH)<sub>3</sub> (mit NH<sub>3</sub>); M. Le Blanc u. K. Richter, Z. physik. Chem. 107, 366/7 [1923]; V. Kohlschütter u. W. Feitknecht, Helv. Chim. Acta 6, 337/69 [1923]: CaCO<sub>3</sub> → CaO; Ca(OOC)<sub>2</sub> → CaO; Ba(OH)<sub>2</sub> → BaO; W. Feitknecht, ebenda 9, 1018/49 [1926]: MgCO<sub>3</sub> → MgO; Mg(OOC)<sub>2</sub> → MgO, dabei tritt ein Gewichtsverlust von 73% ein, während die Volumenabnahme gering ist, bei gut erhaltener Durchsichtigkeit.

<sup>26</sup>) U. Hofmann, Z. Kristallogr. 86, 340 [1933].

Beispiele für chemische Addition und Substitution unter Pseudomorphose scheinen nicht bekannt zu sein. Die unter 3b), 4a) und 4c) sowie 5) aufgeführten Vorgänge verlaufen manchmal oder stets am trocknen Krystall. Unter 5) ist das von U. Hofmann, K. Fredenhagen, O. Ruff, W. Rüdorff u. a. untersuchte Verhalten des Graphits zu nennen; es hat mit den hier beschriebenen Pseudomorphosen gemeinsam, daß schichtförmig gebaute Krystalle reagieren. Beim Graphit werden zwischen den Schichten Sauerstoff, Wasser, Fluor, Säuren usw. als neue Schichten aufgenommen, es tritt dabei eindimensionale Quellung bis zum Dreifachen ein, die prinzipiell reversibel ist; entsprechend ist es übrigens beim Montmorillonit<sup>26</sup>) und anderen Zeolithen. – In den hier untersuchten Fällen handelt es sich offenbar um einen in Schichten sich vollziehenden Austausch, der nicht mit Quellung oder Schrumpfung verbunden zu sein scheint.

Die sich aus der vorstehenden Übersicht ergebende Einteilung kommt der von P. Niggli<sup>27</sup>) nach den Erfahrungen der Mineralogie und Kristallographie aufgestellten nahe. – Übrigens sind auch physikalische Pseudomorphosen (Paramorphosen) experimentell verwirklicht (Aragonit → Kalkspat), auch solche, die auf Polymorphie beruhen (HgJ<sub>2</sub>); dagegen anscheinend noch nicht die reinen Verdrängungspseudomorphosen des Mineralreichs (Aragonit → Cu; Hämatit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) → Kalkspat (CaCO<sub>3</sub>) usw.).

### Quantitative Verfolgung experimenteller Pseudomorphosen

Bei der Pseudomorphose organisch substituiert Schwermetall-Komplexsalze handelt es sich meistens um einen Kationenaustausch; es wird dabei je ein großes, organisches Ammoniumkation gegen je ein Schwermetall-Ion (samt Wasserhülle) ausgetauscht. In bestimmten Fällen gelingt auch die quantitative Bestimmung des Verlaufs der Pseudomorphosen und ihrer Abhängigkeit von Konzentration, Zeit, Temperatur, einwirkendem Agens und der Natur des Substrats. Praktisch verfährt man etwa so, daß man eine abgewogene Menge des Substrats unter mechanischem Rühren mit einem stets gleichen Volumen einer Schwermetall-Salzlösung von genau bekanntem, von Fall zu Fall zunehmendem, Gehalt versetzt. Unterbricht man nun zu jeweils genau gleichen Zeiten, indem man die Suspension durch eine bereitstehende Nutsche saugt, so kann man im Filtrat die in die Lösung übergegangene Menge des organischen Kations als Perchlorat quantitativ bestimmen. Trägt man die Menge des erhaltenen Perchlorats als Funktion der Konzentration des Schwermetall-Ions in ein Koordinatensystem ein, so erhält man charakteristische Kurven, die wichtige Aussagen über den Verlauf der Pseudomorphose zulassen<sup>28</sup>).

Fig. 1 zeigt die charakteristischen Kurven, wie man sie bei der Einwirkung von 4 verschiedenen Kobalt-salzen auf p-Nitrobenzyl-isochinolinium-eisen(II)-cyanid („I“), das auch für die Kurvenaufnahmen meist benutzte Salz, erhält.

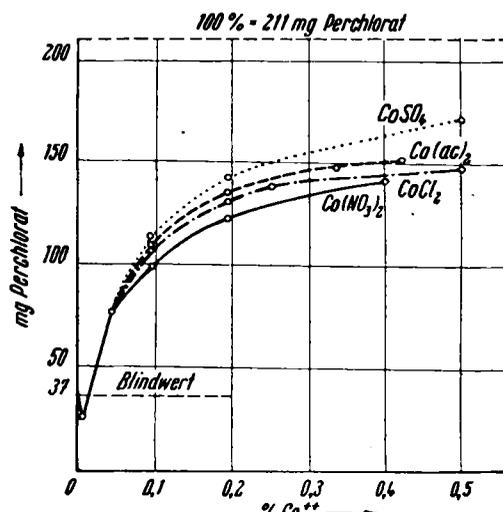


Fig. 1

<sup>27</sup>) „Lehrbuch der Mineralogie“, Berlin 1920, S. 445/67.

<sup>28</sup>) Dabei bezeichnet der „Blindwert“ die Perchlorat-Menge, die in der gleichen Zeit durch das gleiche Volumen reinen Wassers aus „I“ gelöst wird. Der Blindwert darf von den bei der Pseudomorphose erhaltenen Perchlorat-Werten nicht abgezogen werden (s. später).

# Berliner Blau

pseudomorph nach



35x

Abb. 1. p-Nitrobenzyl-isochinolinium-ferrocyanid (im Text: „I“)



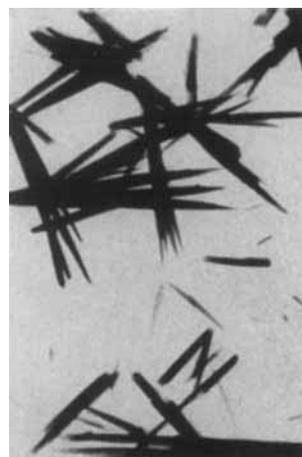
100x

Abb. 2. saurem 2,4-Dinitrophenyl-pyridiniumferrocyanid



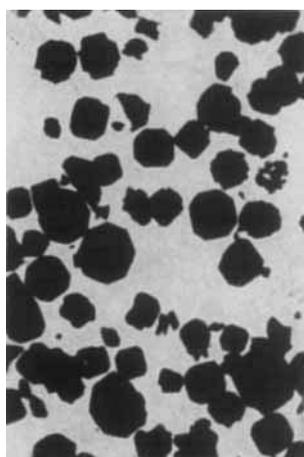
100x

Abb. 3. 3,4-Dichlorbenzyl-pyridinium-ferrocyanid (aus Methanol)



100x

Abb. 4. 3,4-Dichlorbenzyl-pyridinium-ferrocyanid (aus Wasser)



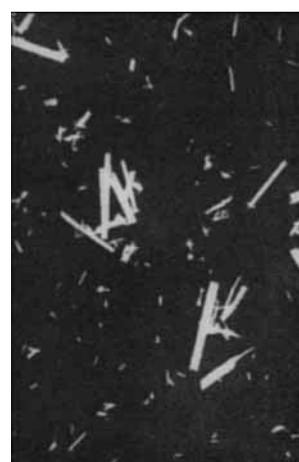
100x

Abb. 5. p-Nitrobenzyl- $\alpha$ -picolinium-ferrocyanid



100x

Abb. 6. m-Nitrophenacyl-pyridinium-ferrocyanid



35x

Abb. 7. Isochinolin-ferrocyanid

## Silberrhodanid

pseudomorph nach

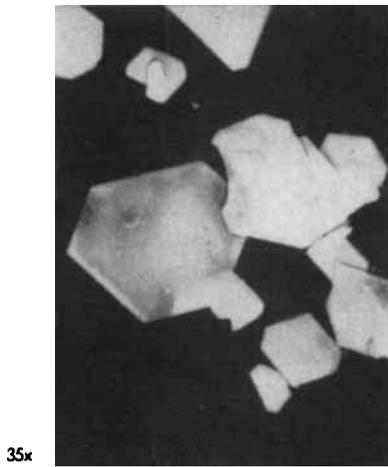


Abb. 8.  $\alpha$ -Picolin-tetrahodanato-cobaltat

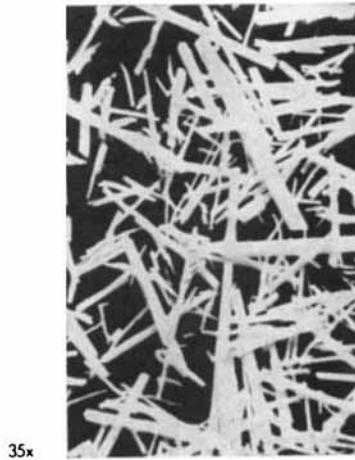


Abb. 9. Dipyridinzink-(II)-rhodanid

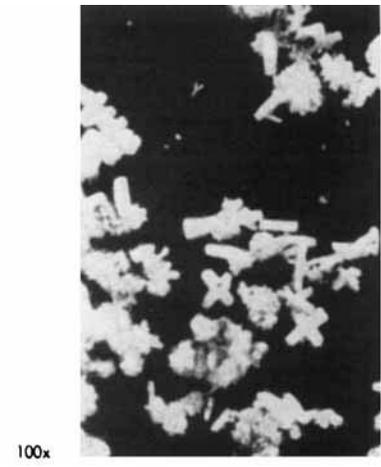
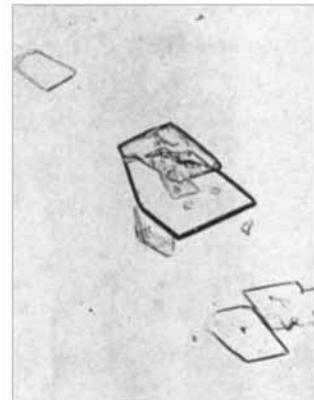
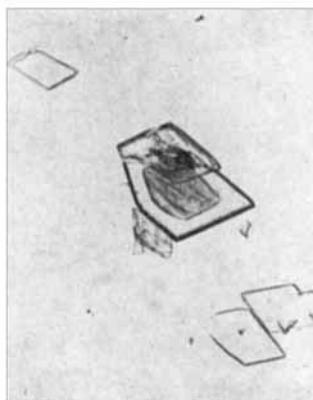
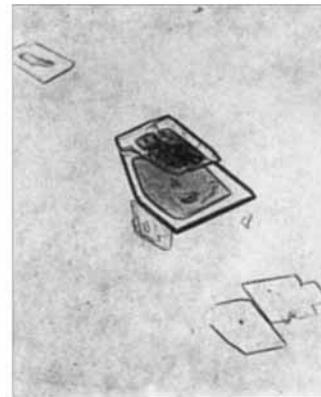
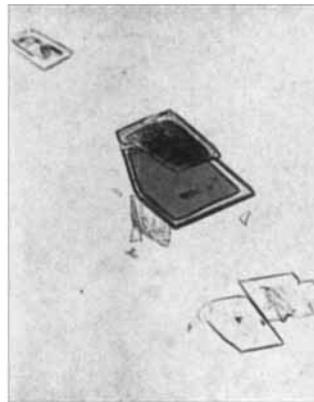
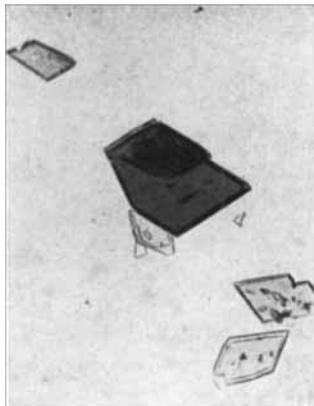


Abb. 10. Anilin-tetrahodanato-cobaltat

## Stadien einer Pseudomorphose



100x

Abb. 11-16. Das graublau Ferrocyamid  $[C_{10}H_{14}O_2N_2Cl]_4 Fe(CN)_6 \cdot aq$  wird von Zinksulfat-Lösung ( $0,01 Zn^{2+}$ ) vom Rande her und kantenparallel in wenigen Minuten in hellgelbes  $Zn_2 Fe(CN)_6 \cdot aq$  pseudomorph umgewandelt

Man sieht nach kurzem Absinken (s. später) einen steilen Anstieg bei etwa 0,1% Co, also bei noch recht niedriger Konzentration<sup>29)</sup>; danach verflacht sich die Kurve langsam zunehmend, um asymptotisch dem theoretischen Endwert zuzustreben. Der Einfluß des Anions ist bei Konzentrationen unter 0,04% nicht erkennbar und später gering, aber doch deutlich.

Charakteristisch verschieden, je nach der Art des Anions, wirken Zinksalze ein (Fig. II). Beim Zinkchlorid (und -bromid) verläuft die Einwanderung über ein ausgeprägtes, steiles Maximum, das bei sehr niedriger Konzentration liegt und schnell zu Werten abfällt, die erheblich unter dem „Blindwert“ liegen. Die Erklärung dafür bildet wohl, daß  $ZnCl_2$  und  $ZnBr_2$  mit dem organischen Kation eine schwer lösliche Verbindung geben, so daß sich auf der Krystalloberfläche eine Sperrschicht der Zink-Doppelverbindung ausbildet; sie liegt weit unter der mikroskopischen Sichtbarkeit. Auch Zinknitrat zeigt ein solches Absinken, aber erst bei höheren Werten und viel weniger schroff. Die Zink-sulfat-Kurve ist fast „normal“ – bei Werten über 2% sinkt sie leicht ab. Der Einfluß des Anions ist in diesen Fällen besonders stark und, wie erwähnt, meistens verständlich.

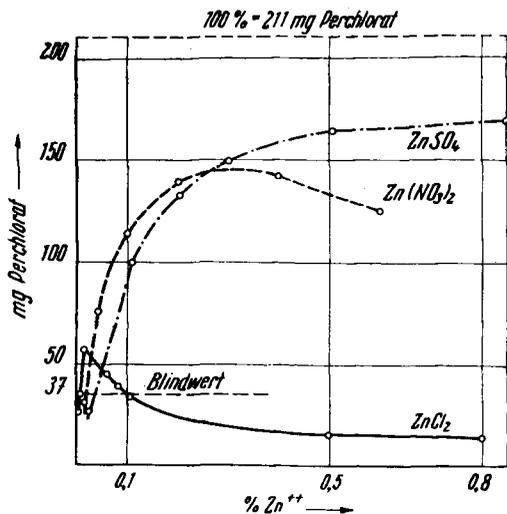


Fig. II

Eine ähnliche Erklärung wie im Fall des Zinkchlorids dürfte für das ausgeprägte Maximum zutreffen, das man etwa bei der Einwirkung von  $Ag^+$  auf Nitrobenzyl-ochinolinium-eisen(III)-cyanide und überhaupt fast bei allen derartigen Eisen(III)-cyaniden beobachtet. Neben der meist unvollständigen Durchdringung sieht man anfangs das Bild einer Umhüllungs-pseudomorphose, die aber wegen der Unlöslichkeit und Undurchdringlichkeit der Oberflächenschicht (orangefarbenes Silber-eisen(III)-cyanid) nicht fortschreitet. Aus dem gleichen Grunde wirken hier nur sehr verdünnte  $Ag^+$ -Lösungen, konzentriertere sind ohne erkennbaren Einfluß.

Ein leichtes Absinken der Kurvenwerte findet man häufig bei höheren Konzentrationen (über 2%), etwa bei  $ZnSO_4$ ,  $CoCl_2$  u. a.; es dürfte durch die zunehmende Viskosität der konzentrierteren Lösungen verursacht sein. Diese Beispiele zeigen bereits, daß jedes Substrat gegenüber jedem Schwermetallsalz seine eigene Charakteristik hat.

Fig. III zeigt die in 30 sec bei 20° einwandernden Mengen an Schwermetallionen unter Berücksichtigung von deren Äquivalentgewicht. Die Tatsache, daß  $Ni^{2+}$  und besonders  $Mn^{2+}$  sehr unbeständige Pseudomorphate geben, dagegen  $Ag^+$ , das die Reste  $Am^+$  zunächst nur unvollständig verdrängt, recht beständige, scheint den, im allgem. bestätigten, Schluß nahezu legen, daß Pseudomorphosen um so beständiger sind, je langsamer sie sich bilden. Die Stabilität wird ferner dadurch erhöht, daß – als eine Art Stützgerüst – noch Reste des ursprünglichen Gitters vorhanden sind, also bei nicht vollständigem Austausch. Ähnlich ist auch die Geschwindigkeit der Pseudomorphose in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt worden: es läßt sich so zeigen, daß „I“ bei 20° von  $CoCl_2$  (0,5% Co) in 75 sec zu 90% umgewandelt wird; die Pseudomorphose geht danach nur sehr langsam zu Ende.

<sup>29)</sup> Diese vereinfachende Darstellung berücksichtigt nicht die bei geringen Konzentrationen im Verhältnis zur Menge der Substratkrystalle zunehmend geringere, schließlich unter den stöchiometrischen Wert absinkende Absolutkonzentration an Schwermetallion.

Die Geschwindigkeit wird offenbar auch von der Natur des Kations beeinflusst. So wird Methylen-bispyridinium-eisen(II)-cyanid von  $Co^{2+}$  nur sehr langsam, Methylen-bisochinolinium-eisen(II)-cyanid dagegen augenblicklich

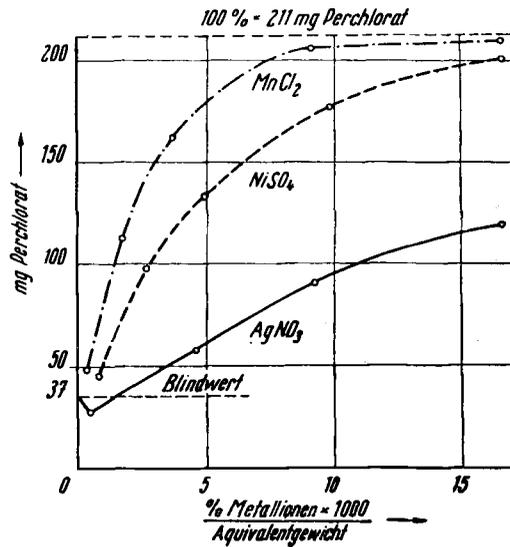


Fig. III

umgewandelt. Ungeklärt ist, ob dieser Einfluß des Kations ein direkter, durch die Gestalt, die adsorptiven Eigenschaften usw. bedingter ist oder insofern ein indirekter, als seine Natur nur die Krystallform vorschreibt. Ein die Geschwindigkeit maßgebend bestimmendes Moment ist sicher:

$$\frac{\text{Löslichkeit des Substrats}}{\text{Löslichkeit des Pseudomorphats}};$$

je größer der Wert dieses Bruches ist, desto schneller tritt Pseudomorphose ein; bei Werten um 1 oder darunter bleibt sie aus. In verd. Alkohol z. B. sind die Eisen(II)-cyanide bedeutend unlöslicher als in Wasser; der Wert des Zählers wird kleiner und entsprechend nimmt die Geschwindigkeit der Pseudomorphose stark ab. Bindende Schlüsse über die Gesetzmäßigkeiten bei Pseudomorphosen wird erst das systematische Studium des Zusammenhanges zwischen Gitterbau, Konstitution und Pseudomorphose ergeben, dem sich nun ein ungemein reichhaltiges Material bietet.

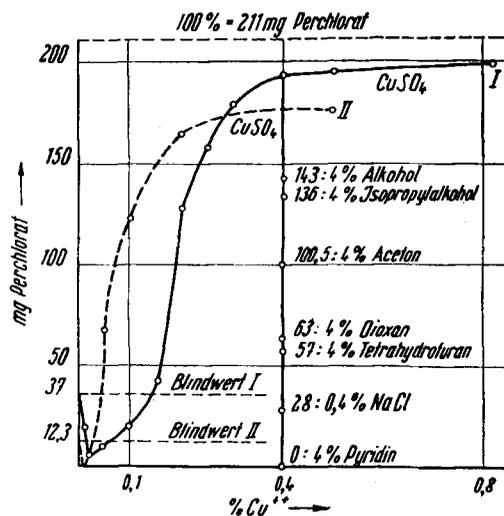


Fig. IV

—: p-Nitrobenzyl-ischinolinium-eisen(II)-cyanid als Substrat.  
 - - -: p-Chlorbenzyl-ochinolinium-eisen(II)-cyanid als Substrat.

Besonderes Interesse verdient bei den experimentellen Pseudomorphosen das  $Cu^{2+}$ -Ion; Fig. IV zeigt die Kurve der Einwirkung von  $CuSO_4$  auf „I“<sup>30)</sup>. Man erkennt deutlich, wie die Perchlorat-Werte zunächst bis zur Konzentration von 0,02%  $Cu^{2+}$

<sup>30)</sup> Mit  $Cu(NO_3)_2$ ,  $CuCl_2$  und  $Cu(ac)_2$  erfolgt die Einwanderung etwa zehnmal so langsam wie mit  $CuSO_4$ ; es konnten bisher noch keine einwandfreien Kurven erhalten werden, da die Werte im steilen Teil sehr stark streuen; die Ursache ist in minimalen Verunreinigungen (Änderung des  $pH$  usw.) zu suchen, gegen die die Cu-pseudomorphose besonders empfindlich ist.

auf fast Null absinken (gestrichelter Kurventeil), um dann zwischen 0,02 und 0,4% in Form einer steilen S-Kurve anzusteigen. (Die Kurve für p-Chlorbenzylpyridinium-eisen(II)-cyanid ist recht ähnlich, aber etwas nach links verschoben).

Setzt man einer  $\text{CuSO}_4$ -Lösung von 0,4%  $\text{Cu}^{2+}$  organische Lösungsmittel (ca. 4%) hinzu, so stellt man ein Absinken der „Perchlorat-Werte“ fest. Die „spezifische Hemmung“ beträgt bei den Alkoholen etwa 4, bei Aceton 7, bei Tetrahydrofuran und Dioxan 11,4. Die Reihe scheint anzudeuten, daß man so den Basizitätsgrad ermitteln kann; das Material ist bisher zu klein, um diesen Schluß zu sichern.

Als Erklärung für das Absinken der  $\text{CuSO}_4$ -Kurve (Fig. IV) bis 0,02%  $\text{Cu}^{2+}$  wird angenommen, daß der Pseudomorphose eine mit der Schwermetall-Konzentration zunächst zunehmende Adsorption vorhergeht, die die den „Blindwert“ verursachende Lösung des Substrats verhindert, den Krystall also unlöslich macht. Die Adsorption geht rasch vor sich und sie ist von dem viel langsameren Austausch gemäß:  $2\text{Cu}^{2+} + \text{Am}_4\text{FeCy}_6 \rightarrow \text{Cu}_2\text{FeCy}_6 + 4\text{Am}^+$  gefolgt. Sobald die Oberfläche durch die zweite Reaktion „überwunden“ ist, geht nun das weitere Eindringen des  $\text{Cu}^{2+}$ -Ions ungehindert vonstatten. Die plötzliche Entthemmung drückt sich in dem meist zu beobachtenden, steilen Kurventeil aus. Allerdings mag auch eine Änderung der Hydratation des Kations in bestimmten, niederen Konzentrationsbereichen hinzukommen; allgemein darf man vermuten, daß sich aus der Untersuchung an experimentellen Pseudomorphosen auch Schlüsse über den Zustand der Ionen in Lösung ergeben werden.

Ein Absinken der Kurve bei Werten unter 0,05%  $\text{Me}^{2+}$  (bzw.  $\text{Me}^+$ ) findet man, soweit untersucht, auch etwa bei der Einwirkung von Zinksulfat, allen  $\text{Co}^{2+}$ -Salzen, Uranyl nitrat und Silbernitrat, aber es ist weniger ausgeprägt. Ob das organische Kation durch normalen Lösungsvorgang oder aber durch pseudomorphem Austausch in das Wasser übergegangen ist, kann man genau feststellen: nur im ersten Fall gibt die Lösung die „Berliner-Blau-Reaktion“, weil beim normalen Lösungsvorgang natürlich gleichzeitig mit dem Metallion auch das Eisen(II)-cyanid ins Wasser übertritt. Oberhalb einer gewissen, stets niedrigen Konzentration an einwanderndem Schwermetallion (meist etwa 0,01%) findet man 1) keine durch Lösung verursachten, abgerundeten Krystallkanten, 2) keine Gallerthaut um den Krystall und 3) keine Eisen(II)-cyanidionen in der Lösung, was beweist, daß während der Pseudomorphose und durch sie der Krystall praktisch unlöslich ist. Dieser Umstand ist bedeutungsvoll; er läßt die Austauschpseudomorphosen scharf von den Umhüllungs-pseudomorphosen unterscheiden, obgleich beide, wie erwähnt<sup>4)</sup>, genetisch zusammenhängen können.

Die mikroskopische Beobachtung, die mit der Ermittlung jeden Kurvenpunktes zu verbinden ist, zeigt deutlich, daß nur bei sehr niedrigen Metallionenkonzentrationen (etwa 0,005%) eine teilweise Umhüllung der Krystalle mit Schwermetall-eisen(II)-cyanid stattfindet; es ist dann und nur dann die Eisenchlorid-Reaktion positiv. Bei höherer Konzentration werden die Ionenpaare im Krystall von den Metallionen „überumpelt“<sup>4)</sup>, bevor sie in Lösung gehen können.

Mit der aus den Kurven erschlossenen, primären Adsorption an der Krystalloberfläche dürfte auch die „Differenzierung“ zusammenhängen, die man vielfach, z. B. bei der Einwirkung einer Lösung von  $\text{Co}^{2+} + \text{Cu}^{2+} = 10:1$  beobachtet (vgl. S. 224). – Besonders eindringlich zeigt der folgende Versuch, wie ausgeprägt die Adsorption von Schwermetallionen auf die Krystalloberfläche und die dadurch bewirkte Unlöslichkeit des Substratkrystalls das Bild bestimmt.

### Beispiel 6: Sperreffekte

Das p-Nitrobenzyl-isochinolinium-eisen(II)-cyanid („I“) wird durch Wasser bei 20° beträchtlich, viel leichter noch durch Kochsalz-Lösung, nämlich unter Standardbedingungen zur Hälfte in 30 sec, gelöst. Ist aber nur  $1/25$  Äquivalent des  $\text{Na}^+$  an  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen vorhanden, so beobachtet man ausschließlich pseudomorphe Einwanderung des  $\text{Co}^{2+}$ ; Lithiumsulfat-Lösung (mit 1%  $\text{Li}^+$ ) wird durch  $1/250$  Äquivalent  $\text{Cu}^{2+}$  und durch  $1/440$  Äquivalent  $\text{Ag}^+$  gehindert, die Krystalle von „I“ zu lösen: in allen Fällen gehen keine  $\text{FeCy}_6$ -Ionen in Lösung.

Die Beispiele zeigen, daß das Wesen unserer Austauschpseudomorphosen sich durch zwei verschiedene „Sperreffekte“ kennzeichnen läßt. Der eine, durch die Ausbildung der Oberflä-

chenadsorptionsschicht bewirkte, sperrt das Innere des Krystalls gegen das Lösungsmittel und zunächst auch seine Kationen ab. Der andere Sperreffekt äußert sich darin, daß auch nach Überwindung der äußeren Adsorptionsschicht durch die Kationen, innerhalb des Krystalls die Lösungskräfte nicht zur Wirkung kommen. Es erfolgt vielmehr nur der Austausch der Kationen zu einer schwerlöslichen Verbindung. Bisher ist es nicht erwiesen, daß der erste Sperreffekt für das Zustandekommen der Pseudomorphosen nötig ist<sup>5)</sup>. Der zweite Sperreffekt hat zur Folge, daß das stöchiometrische Verhältnis innerhalb des Makrokrystalls erhalten bleibt, wenn man von den mit einwandernden  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekeln absieht. Durch diese Zusammenhänge wird die hier meist behandelte Art von Pseudomorphosen zu einem genau definierbaren Begriff.

Die Natur des Kations, etwa seine räumliche Gestalt, aber auch wohl die Anzahl und Anordnung seiner  $\pi$ -Elektronen und einsamen Elektronen-paare scheint für die Adsorption und damit für die Pseudomorphose von Bedeutung. Es sei hier die Vermutung ausgesprochen, daß das z. T. ausgeprägt „elektrische“ Verhalten der zur Pseudomorphose geeigneten Salze von der Ausbildung einer durch die Natur des Kations veranlaßten, elektrischen Schicht auf der Oberfläche herrührt, die auch die Adsorption der Schwermetallionen bedingt. Es ist augenfällig, daß die hier zu meist verwendeten Kationentypen durchweg viel geeigneter sind als etwa der Äthyl-trimethylammonium-Rest.

Mit dieser Auffassung einer gerichteten, primären Adsorption, veranlaßt durch die Natur des organischen Kations, rücken die experimentellen Pseudomorphosen in die Nähe der seit einigen Jahren von A. Neuhaus<sup>32)</sup>, J. Willems<sup>33)</sup> und neuerdings mit besonders interessanter Zielsetzung von H. Erlenmeyer<sup>34)</sup> untersuchten Erscheinung des „orientierten Aufwachsens“.

### Katalytische Effekte

Es ist schon erwähnt worden, daß durch den Austausch des großen, organischen Kations gegen ein viel kleineres Schwermetallion submikroskopische Hohlräume entstehen, die offenbar möglichst durch Wassermolekeln aufgefüllt werden, so daß die Makroform erhalten bleibt. Mögen die Schwermetallionen nun in einer Ebene angeordnet sein oder nicht, in jedem Fall haben sie eine beträchtliche, innere Oberfläche, die sie zu katalytischen Reaktionen heranziehen läßt. In Verfolg dieses Gedankens haben bereits V. Kohlschütter und seine Schüler<sup>35)</sup> die katalytische Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch „kompakt-disperses“<sup>36)</sup> Eisen(III)- und Kupfer(II)-hydroxyd untersucht. Durch wenige mg des pseudomorphen Kupfercyanids aus „I“ und aus anderen, solchen Salzen werden 10–15  $\text{cm}^3$  35proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  äußerst stürmisch zersetzt; Trocknen im Vakuum vermindert die Wirkung; gefälltes Kupfer-eisen(II)-cyanid zersetzt zwar ebenfalls, aber beträchtlich langsamer. Diazoessigester (ca. 3  $\text{cm}^3$ ) entwickelt mit pseudomorphem Kupfer-eisen(II)-cyanid aus „I“ zunehmend  $\text{N}_2$ ; er erhitzt sich, bis schließlich explosionsartige Zersetzung erfolgt, wobei sich die ausgestoßenen Gase an der Luft entzünden. Für diese Erscheinungen ist die von J. A. Hedvall<sup>37)</sup> aufgestellte Regel von Belang, wonach die Reaktionsfähigkeit eines festen, krystallisierten Stoffes bei solchen Temperaturen ein Maximum erreicht, bei denen dieser Stoff kristalline Umwandlungen erleidet.

Man wird Pseudomorphosen nicht nur für katalytische Reaktionen heranziehen; die diagnostischen und analytischen Möglichkeiten sind an mehreren Stellen dieser Arbeit gestreift worden,

<sup>31)</sup> Dagegen spricht es freilich nicht, daß sich die Oberflächenadsorption in einigen Fällen ( $\text{MnCl}_2$ ;  $\text{NiSO}_4$ , vgl. Fig. III) bis jetzt nicht nachweisen ließ.

<sup>32)</sup> Diese Ztschr. 54, 527 [1941].

<sup>33)</sup> Naturwiss. 31, 301 [1943].

<sup>34)</sup> H. Erlenmeyer u. Mitarbb., „Beiträge zum Problem der Ähnlichkeit in der Chemie, Helv. Chim. Acta 31, 65 [1948]; 32, 17 [1949]; p-Aminobenzoessäure, p-Aminosalicylsäure, Salicyl- und Benzoesäure wachsen auf  $\text{NaCl}$ -(100)-flächen in Diagonalstellung orientiert auf.

<sup>35)</sup> Helv. Chim. Acta 14, 1215/46 [1931]; H. W. Kohlschütter, L. Sprenger u. H. Siecke, Z. anorg. allg. Chem. 213, 189 [1933]; ders. mit H. Siecke, Z. Elektrochem. 39, 617 [1933]; 41, 851 [1935]; dieselben, Z. anorg. allg. Chem. 240, 232 [1939]; H. Siecke, Kolloid-Z. 68, 175/8 [1934].

<sup>36)</sup> H. W. Kohlschütter u. Fr. Spiess, Z. anorg. allg. Chem. 236, 165/80 [1936].

<sup>37)</sup> J. A. Hedvall u. J. Heuberger, Z. anorg. allg. Chem. 155, 65 [1924]; ders. mit P. Sjömen, Z. Elektrochem. 37, 130 [1931]; diese Ztschr. 44, 781 [1931]; F. Hander, Z. anorg. allg. Chem. 203, 379 [1932]; G. F. Hüttig u. J. Brüll, Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1795 [1932].

allerdings sind sie noch nicht systematisch ausgebaut. Es ist ferner zu erwarten, daß Pseudomorphosen zur Lösung präparativer und konstitutionschemischer Fragen herangezogen werden können.

Bei der weiten Verstreutheit der Arbeiten und Notizen über Pseudomorphosen sind in der vorliegenden Arbeit vermutlich manche, vielleicht einschlägige Zitate unwissentlich nicht berücksichtigt, obgleich sich besonders Frau Dr. G. v. Dechend, Heidelberg, in gewissenhaftester Weise

der großen Mühe unterzogen hat, das Wichtigste zusammenzutragen. Sie erfreute sich dabei des Rates der Herren Prof. W. Borchert, O. H. Erdmannsdörffer und R. Juza, Heidelberg. Allen hier und oben Genannten sei für ihre Mitarbeit und ihr Interesse herzlich gedankt, ebenso Fr. Dipl.-chem. G. Jenitzsch und den Herren K. Jäckle, H. Schikorra und Cl. Thoma für ihre Mitarbeit. Die Veröffentlichung eingehenderer Darstellungen und weiterer Arbeiten wird in den „Chemischen Berichten“ erfolgen.

Eingeg. am 22. Februar 1950.

[A 252]

## Über metallorganische Komplexverbindungen

Von Prof. Dr. G. WITTIG<sup>1)</sup>, Chemisches Institut der Universität Tübingen

Seit Entdeckung des Lithium-aluminiumhydrids durch Schlesinger und Mitarbeiter gewinnen die konstitutionell nahestehenden metallorganischen Komplexverbindungen an Interesse. Die Vereinigung metallorganischer Verbindungen zu solchen höherer Ordnung stellt neue Probleme, die für die Natur der komplexen Bindung bedeutungsvoll sind. Gleichzeitig bahnen sich neue präparative Möglichkeiten an, da die Reaktionsfähigkeit der Addenden im Komplexbereich abgewandelt ist.

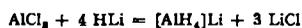
### Problemstellung

Bei der Addition von Kaliumcyanid an Schwermetallcyanide entstehen bekanntlich komplexe Cyanide wie  $K_3[Cu(CN)_4]$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$  und  $K_4[Mo(CN)_6]$ , die, wenn man so will, als metallorganische Komplexverbindungen bezeichnet werden können. Es liegt die Frage nahe, ob auch ausgesprochen metallorganische Verbindungen, in deren Molekeln das Metall mit Kohlenwasserstoff-Resten verknüpft ist, zu Verbindungen höherer Ordnung, also Komplexverbindungen, zusammentreten können.

### Historisches

Die erste Verbindung dieser Art ist bereits 1858 von J. A. Wanklyn<sup>2)</sup> beschrieben worden. Er wollte aus Diäthyl-zink und metallischem Natrium das Äthylnatrium herstellen und erhielt dabei die Doppelverbindung:  $Zn(C_2H_5)_2 \cdot NaC_2H_5$ , aus der sich das Äthyl-natrium nicht abtrennen ließ. Sehr viel später (1922) beobachtete F. Hein<sup>3)</sup>, daß Äthyl-natrium in dem – allein nicht leitenden – Diäthylzink als Lösungsmittel den elektrischen Strom leitet; seine elektrische Leitfähigkeit darin ist ebenso groß wie die einer 0.1-n Kaliumchlorid-Lösung. Bei der Elektrolyse wandert unter Erfüllung des Faradayschen Gesetzes das Natrium zur Kathode und das Äthyl in Bindung an das Solvens zur Anode. Damit sind alle Voraussetzungen gegeben, der Doppelverbindung von Wanklyn die Struktur einer metallorganischen Komplexverbindung  $[Zn(C_2H_5)_2]Na$  zuzuerteilen. Neuerdings wurden als Derivate davon das Triäthylzink-cäsium:  $[Zn(C_2H_5)_3]Cs$  von J. de Postin<sup>4)</sup> und das Tetramethylzink-dilithium:  $[Zn(CH_3)_4]Li_2$  von D. T. Hurd<sup>5)</sup> synthetisiert und in substantia gefaßt.

Während 1933 Versuche von Th. Thomson und Th. S. Stevens<sup>6)</sup>, aus Triphenylbor und Phenyllithium das Tetraphenylbor-lithium:  $[B(C_6H_5)_4]Li$  zu gewinnen, gescheitert sind, gelang es 1940 Schlesinger und Brown<sup>7)</sup>, Trimethylbor mit Äthyllithium komplex zu:  $[B(CH_3)_3(C_2H_5)]Li$  zu vereinigen. Eine Krönung fanden ihre Arbeiten in der Darstellung der zugehörigen Muttersubstanz Lithiumborhydrid:  $[BH_4]Li$  und mit der Synthese des Lithiumaluminiumhydrids, das aus Aluminiumchlorid und Lithiumhydrid leicht zu bereiten ist<sup>8)</sup>:



und als Reduktionsmittel steigende Bedeutung gewinnt. Inzwischen sind auch die Komplexverbindungen:  $[B(CH_3)_4]Li$  und  $[Al(CH_3)_4]Li$  durch Hurd<sup>5)</sup> bekannt geworden.

Es hat jetzt den Anschein, als ob namentlich mit der Veröffentlichung der Arbeiten von Schlesinger das Eis gebrochen ist. Zweifellos wird nun das Studium der metallorganischen Komplex-

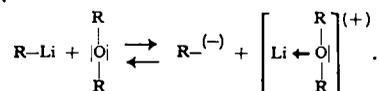
verbindungen auf breiterer Basis einsetzen, wobei erwartet werden kann, daß nicht nur deren Synthese, sondern auch das abgewandelte Reaktionsvermögen der komplex sich vereinigenden metallorganischen Verbindungen Interessantes zutage fördern wird.

### Zur Katalyse metallorganischer Umsetzungen

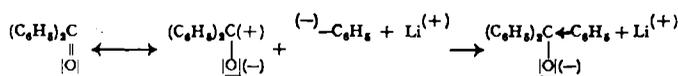
Uns beschäftigte seit 1944 die Frage, ob metallorganische Verbindungen wie Phenyl-lithium in Gegenwart katalytischer Fremdstoffe in ihrer Reaktionsfähigkeit gesteigert werden können. Dieses Problem erschien insofern von Bedeutung, als mit seiner Lösung die Möglichkeit näherrückte, bisher undurchführbare, aber präparativ erwünschte Metallierungen wie die des Äthylens zu Vinyl-lithium:



zu verwirklichen. Bekannt ist die Beschleunigung metallorganischer Umsetzungen in ätherischen Lösungsmitteln, die infolge ihrer komplexen Anlagerung an das Metall ionisationsbegünstigend wirken:

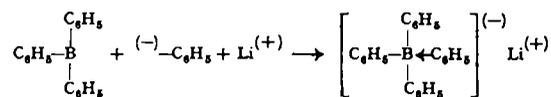


Sie aktivieren die Verbindung, da das metallorganisch bindende Elektronendublett unter Bildung von Radikal-Ionen oder Kryptonionen freigelegt wird. Das Bestreben des Elektronenpaares, bei Metallierungen (wie der des Äthylens) Protonen zu binden oder sich bei Additionsreaktionen in eine Oktettlücke einzuschieben, erzwingt die Umsetzung, z. B.:



Die mesomere Grenzform des Ketons mit der polar „aufgerichteten“ Doppelbindung ist die reaktionsfähige, deren Sextett am Kohlenstoff durch Einschieben des freien Dubletts vom Phenyl-Anion zu einer Achterschale aufgefüllt wird; hierbei entsteht das Triphenylcarbinolat-Anion.

Fügt man nun zu der metallorganischen Verbindung einen Fremdstoff wie Triphenylbor hinzu, das seinerseits eine Oktettlücke aufweist, so sollte die Anlagerung an Carbonyl-Gruppen gehemmt oder gar verhindert werden, da z. B. das Phenyl-lithium komplex gebunden werden könnte:



Danach wäre die Wirkung derartiger Fremdstoffe der katalytischen der Äther entgegengesetzt, da das die treibende Kraft zur metallorganischen Umsetzung repräsentierende freie Elektronendublett des Phenyl-Anions im Komplex anteilig geworden ist.

Diese Anschauungen, die nicht vorgefaßt waren, sondern im Laufe der Untersuchungen zur Klärung des Sachverhaltes entwickelt wurden, haben ganz allgemein ihre Bestätigung gefunden.

<sup>1)</sup> Nach Vorträgen in Freiburg i. Br., Marburg (Lahn) und München 1949.  
<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 107, 125 [1858]; 111, 234 [1859]; 140, 211 [1866].  
<sup>3)</sup> Z. Elektrochem. 28, 469 [1922]; Z. anorg. Chem. 141, 161 [1924]; 153, 159 [1926]; Z. physik. Chem. (A) 151, 24 [1930].  
<sup>4)</sup> C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 223, 1006 [1946].  
<sup>5)</sup> J. org. Chemistry 13, 711 [1948].  
<sup>6)</sup> J. chem. Soc. [London] 1933, 556.  
<sup>7)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 62, 3429 [1940].  
<sup>8)</sup> Schlesinger u. Mitarbb., ebenda 69, 1199 [1947], vgl. diese Ztschr. 60, 339 [1948].