

356. Livio Cambi und Lamberto Malatesta: Magnetismus und Polymorphie innerer Komplexsalze: Eisensalze der Dithiocarbamidsäuren.

[Aus d. Istituto di Chimica Industriale d. Kgl. Universität Mailand.]

(Eingegangen am 9. August 1937.)

Die Schwierigkeiten der Theorien über das magnetische Verhalten komplexer Salze der Eisen-Gruppe sind bekannt¹⁾. Die Entwicklung der in den letzten Jahren, besonders von L. Cambi und Mitarbeitern²⁾ ausgeführten Untersuchungen hat zu der Erkenntnis geführt, daß die Beziehungen zwischen magnetischer Suszeptibilität und Koordinativ-Valenzen im allgemeinen nicht mit den aus der Theorie von Sigdwick abgeleiteten übereinstimmen. Selbst die heute übliche Unterscheidung zwischen den sogenannten „Durchdringungs-Komplexen“ und den „Dipol-Komplexen“ ist formal, da der Wert der Suszeptibilität allein offensichtlich nicht genügt, um den Quantenzustand der Elektronenbahnen des Ions oder des koordinierenden Metallatoms zu bestimmen. Ferner kann man das koordinierende Ion als deformiert auffassen oder als induziert von dem innermolekularen Feld, in der Weise, daß es die den 3d-Bahnen erteilten Quantenzustände annimmt, die aber verschieden sind von denen desselben Ions im freien Zustande, und ohne daß die Bahnen selbst den durch die oben angedeuteten Theorien vorausgesetzten Durchdringungsprozeß erleiden. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß Komplexe existieren, in denen die entstehenden 3d-Bahnen durch koordinative Covalenzen beansprucht werden, analog beispielsweise denjenigen der Metallcarbonyle; es ist aber nicht gerechtfertigt, solche Strukturen zu verallgemeinern, vor allem ist es unmöglich, sie allein aus der Messung des χ_A abzuleiten.

Wir beschäftigen uns in dieser Arbeit mit den Eisensalzen der Dithiocarbamidsäuren, die durch ihr Verhalten als innere Komplexsalze aufgefaßt werden können, bei denen aber die Zweideutigkeit der Unterscheidung zwischen „Dipol-Komplexen“ und „Durchdringungs-Komplexen“ offenbar wird. Sie gehören einer großen Klasse von Salzen an, die analogen Charakter besitzen: sie sind leicht löslich in organischen Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitäts-Konstante, leicht schmelzbar und sehr stabil und zeigen analoge, intensive Färbungen. Die bisher von L. Cambi und Mitarbeitern untersuchten Gruppen zeigt Tab. 1³⁾:

Tabelle 1.

Eisen-Gruppe	$\mu \text{ eff.} = 2.84 \sqrt{\chi_A T}$	Ruthenium-Gruppe	$\mu \text{ eff.} = 2.84 \sqrt{\chi_A T}$
$(R_2N.CS_2)_3Mn$	~ 4.8	—	—
$(R_2N.CS_2)_3Fe$	$2 \div 5.5$	$(R_2N.CS_2)_3Ru$	~ 1.8
$(RHN.CS_2)_3Fe$	~ 5.7	—	—
$(R_2N.CS_2)_3Co$	~ 0	$(R_2N.CS_2)_3Rd$	~ 0
$(R_2N.CS_2)_2Ni$	~ 0	$(R_2N.CS_2)_2Pd$	~ 0
$(R_2N.CS_2)_2Cu$	~ 1.8	—	—
$(R_2N.CS_2)Cu$	~ 0	—	—

¹⁾ L. Cambi, Trabajos IX. Congr. Intern. de Quimica Pura y Aplicada, Madrid, Bd. II, 99 [1934].

²⁾ L. Cambi u. L. Szegő, B. **64**, 2591 [1931]; **66**, 656 [1933]; L. Cambi u. Mitarbeiter, Atti R. Accad. Lincei (Roma) Rend. **15**, 266, 329 [1932]; **19**, 458 [1934]; Gazz. chim. Ital. **65**, 322, 1162 [1935].

³⁾ Über die Dithiocarbamate des Rutheniums und Rhodiums berichten wir demnächst.

Das Eisen zeigt in diesen Salzen, wie aus den oben zitierten Untersuchungen hervorgeht, ein charakteristisches Verhalten, nämlich eine besondere Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Temperatur und von der Feinstruktur der Dithiocarbamidsäure-Reste. Typisch ist das Verhalten der *N,N*-Disubstitutions-Derivate; bei diesen beobachtet man mit Veränderung der Reste der Amino-Gruppe, auch durch einfache Isomerie, bedeutende Änderungen des Paramagnetismus und der Diagramme $\chi_A \div T_K$, die im allgemeinen — mit bemerkenswerten Abweichungen — dem Gesetz von Weiß-Curie nicht folgen.

Für die folgenden Ausführungen fügen wir die Diagramme der Propyl- und Butyl-Derivate bei (Fig. 1 und 2).

Bei höheren Temperaturen und im geschmolzenen Zustand neigen die *N,N*-Disubstitutionsprodukte der EisenIII-dithiocarbamate im allgemeinen

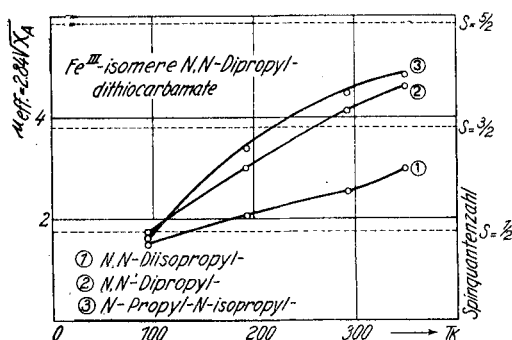


Fig. 1.

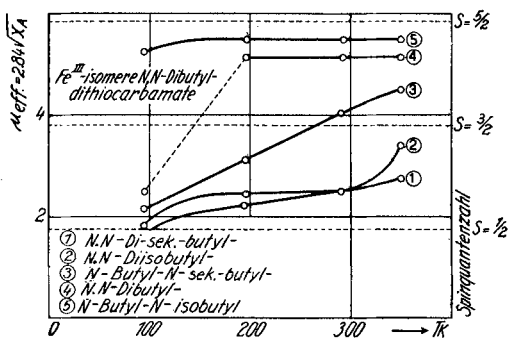
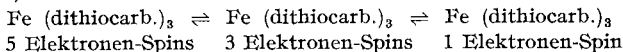


Fig. 2.

zu dem Zustand der EisenIII-Verbindungen mit höchstem Paramagnetismus, bei niedrigeren Temperaturen zeigen sie eine Suszeptibilität, die sich den 3 Elektronen-Spins oder auch 1 Elektronen-Spin entsprechenden erlaubten Zuständen nähert.

L. Cambi und L. Szegő vermuteten das Vorhandensein eines von der Temperatur abhängigen Gleichgewichtes zwischen den verschiedenen Zuständen⁴⁾:



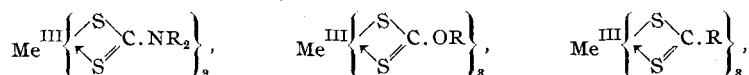
Sie führten auch dieses Verhalten auf die Dipole der halogenoiden Reste $R_2N^+C(:\bar{S})\cdot\bar{S}-$ zurück. Der polypolare Zustand hängt von den *N,N*-substituierten Resten und von der Temperatur ab. Tatsächlich führt das Verschwinden oder die starke Abschwächung des polypolaren Zustandes, wie in $[R.C(:S).S]_3Fe$, zu den paramagnetischen Formen, bei denen die 3d-Bahnen des Fe^{III} den am stärksten beanspruchten Zustand, entsprechend 1 Elektronen-Spin und analog dem Cu^{2+} , annehmen.

Auf Grund dieser Tatsachen erhob sich die allgemeine Frage, ob die Veränderungen der Suszeptibilität mit Polymorphie-Erscheinungen verbunden seien. L. Pauling hat den Zusammenhang zwischen sterischer Konfiguration und magnetischem Zustand erkannt, indem er eine Beanspruchung der

⁴⁾ B. 66, 656 [1933].

3d-Bahnen durch wirkliche homöopolare Valenzen annahm; er untersuchte dabei definierte stabile Elektronen-Anordnungen⁵⁾. Die Salze, die wir betrachten, zeigen die charakteristische Freiheit des paramagnetischen Zustands, und man konnte annehmen, daß der Übergang zu den extremen Formen von Veränderungen der sterischen Konfiguration, erkenntlich an verschiedenen Krystallformen, begleitet sei.

Wir besitzen nicht den experimentellen Beweis des wirklichen Vorhandenseins von Strukturen des Typs



die wir nur als wahrscheinlich annehmen können, aber wir wissen, daß bei derselben Koordinationszahl 6 der Übergang von Formen mit voller Suszeptibilität, gleich der des freien Metall-Ions, zu den zum Diamagnetismus neigenden Formen von einer Kontraktion des Molekularvolumens begleitet ist⁶⁾.

Endlich konnte man annehmen, daß hierzu nicht nur die Wirkungen des innermolekularen Feldes kommen, sondern auch die vom Krystallgefüge herrührenden intramolekularen. Daher prüften wir zunächst, ob sich merkliche Unterschiede des Paramagnetismus feststellen ließen beim Übergang vom reinen krystallinen Zustand zur festen Lösung und zur flüssigen Lösung in Lösungsmitteln, die als indifferent angesehen werden konnten. Wir betrachteten dabei natürlich χ_A bei gleichen Temperaturen.

Die Röntgenuntersuchung hat gezeigt, daß die überwiegende Mehrheit der Eisendithiocarbamate mit den typisch diamagnetischen Kobaltdithiocarbamate isomorph ist. Die systematische Messung von χ_A bei verschiedenen Temperaturen in flüssigen Lösungen bot ziemliche Schwierigkeiten; wir prüften daher hauptsächlich die festen Lösungen mit Kobaltsalzen. Für die *N,N*-Dipropyl-, *N,N*-Diisobutyl- und *N,N*-Diisomyl-dithiocarbamate, deren Daten wir weiter unten bringen, ergab sich ein einfaches Verhalten: die Suszeptibilität χ_A nimmt für jedes einzelne Eisendithiocarbat im reinen krystallinen Zustand, im Zustand fester Lösung mit dem entsprechenden diamagnetischen Kobaltsalz und in flüssiger Lösung in einigen Lösungsmitteln bei gleichen Temperaturen praktisch denselben Wert an. Diese Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß χ_A in diesen Fällen hauptsächlich von dem innermolekularen Feld abhängt und daß der paramagnetische Zustand sich auf das im Gaszustand angenommene Salzmolekül bezieht. Außerdem muß man aus dem einfachen Verhalten der Gemische mit Kobaltsalzen schließen, daß die im Gleichgewicht vorausgesetzten verschiedenen Formen der Eisensalze mit verschiedenem Paramagnetismus untereinander vollständig isomorph sind. Wir verweisen auf die Daten und Diagramme, die wir im Versuchsteil bringen.

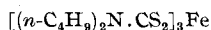
In anderen Fällen liegen jedoch Polymorphie-Erscheinungen vor. Unter den zahlreichen Dithiocarbamate, die untersucht wurden, zeichneten sich vor allem zwei aus durch ihr charakteristisches Verhalten als echte EisenIII-Salze mit der dem Fe^{III} (5 Elektronen-Spins) zukommenden Suszeptibilität, und zwar *N,N*-Dibutyl-dithiocarbat und *N*-Butyl-*N*-isobutyl-dithiocarbat. Unsere Untersuchungen ergaben vor allem, daß das *N,N*-Dibutyl-

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **53** I, 1397, [1931].

⁶⁾ W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig 1934; L. Cambi u. A. Ferrari, Gazz. chim. Ital. **65**, 1181 [1935].

Salz durch Krystallisation bei gewöhnlicher Temperatur in einer Form auftrat, deren χ_A niedriger war als das χ_A der Form, die durch Erstarren desselben Salzes nach dem Schmelzen erhalten wurde. Die Zahlen für χ_A , die bereits früher von L. Cambi und L. Szegö⁷⁾ veröffentlicht wurden, beziehen sich gerade auf letztere Form, die man auch bei längerem Erwärmen der erstgenannten im Vakuum auf eine unterhalb des Schmelzpunkts liegende Temperatur erhält. Beide Formen wurden röntgenographisch untersucht: bei der geringen Symmetrie, die sie zeigen, war es nicht möglich, die Krystallstruktur abzuleiten; aber die Form I mit niedrigem Paramagnetismus erwies sich als isomorph mit dem entsprechenden Kobaltsalz, das aus allen Lösungsmitteln krystallisiert. Die Form II mit hohem Paramagnetismus (typisches EisenIII-Salz) ist nicht isomorph mit dem Kobaltsalz. Das Salz stellt also einen Fall von wirklichem Dimorphismus, wahrscheinlich auch von Enantiotropie, dar. Die Eigenschaften zeigt Tab. 2.

Tabelle 2.



	Schmp.	Dichte	μ_{eff} bei 18°	Bemerkungen
Form I	125°	d_4^{25} 1.689	4.1	folgt nicht dem Gesetz von Weiß-Curie; isomorph mit der stabilen Form des entspr. Kobaltsalzes
Form II	148.1°	d_4^{25} 1.688	5.3	folgt dem Gesetz von Weiß-Curie zwischen -79° und 150°; nicht isomorph mit der stabilen Form des entspr. Kobaltsalzes

Die bei hoher Temperatur stabile Form II befindet sich wahrscheinlich bei tieferen Temperaturen in metastabilem Zustand. Der paramagnetische Zustand der Form I ist augenscheinlich unabhängig vom krystallinen Zustand, da sich praktisch dieselben χ_A -Werte bei gleichen Temperaturen in Benzol- und in Chloroform-Lösungen des Salzes ergeben. Die Form I entspricht daher dem Zustand, den im allgemeinen die früher untersuchten Dithiocarbamate darstellen.

Einen anderen Fall von Polymorphismus mit ähnlichen Erscheinungen haben wir bei dem *N*-Butyl-*N*-isobutyl-Derivat angetroffen. In diesem Fall erscheint die Form mit hohem Paramagnetismus, die wir auch Form II nennen und die ein typisches EisenIII-Salz ist, als die stabilere; sie ist sogar die einzige, die wir bis jetzt in sicher krystallinem Zustand erhielten. Die Chloroform-Lösungen des Salzes zeigen, wie in allen vorangehenden Fällen, den der obengenannten Form I entsprechenden niedrigen Paramagnetismus; aus ihnen krystallisiert jedoch Form II, augenscheinlich durch Verschiebung des in Lösungen zwischen den Molekülen von verschiedenem paramagnetischen Zustand vorausgesetzten Gleichgewichts. Der Zustand der Form I tritt auf in an Kobaltsalzen reicheren festen Lösungen und zeigt sich auch bei dem durch plötzliches Erstarren des geschmolzenen Salzes erhaltenen Produkt. Dieses (wahrscheinlich amorphe und glasige) Produkt nimmt bei längerem Erhitzen (48 Stdn. auf 80°) die Form II an.

Die Eigenschaften des Salzes zeigt Tab. 3.

⁷⁾ Atti R. Accad. Lincei (Roma) Rend. **15**, 335 [1932].

Tabelle 3.
 $[(n-C_4H_9)(i-C_4H_9)N.CS_2]_3Fe$

	Schmp.	μ_{eff} bei 18°	Bemerkungen
Form I	—	3.72 (extrapol.)	labil; isomorph mit der stabilen Form des entspr. Kobaltsalzes
Form II	117.5°	5.6	stabil; folgt dem Gesetz von Weiß-Curie von -190° bis 150°; nicht isomorph mit der stabilen Form des entspr. Kobaltsalzes

In den Diagrammen Fig. 3 und 4 bringen wir die sich auf die Suszeptibilität beziehenden Daten für beide Formen des *N,N*-Dibutyl-Derivates und des *N*-Butyl-*N*-isobutyl-dithiocarbamats. Bei letzterem wurden die Daten für Form I aus den entsprechenden festen Lösungen in Kobaltsalz abgeleitet.

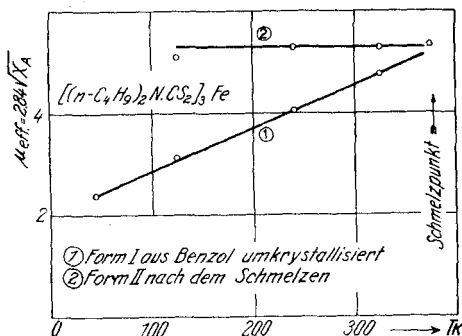


Fig. 3.

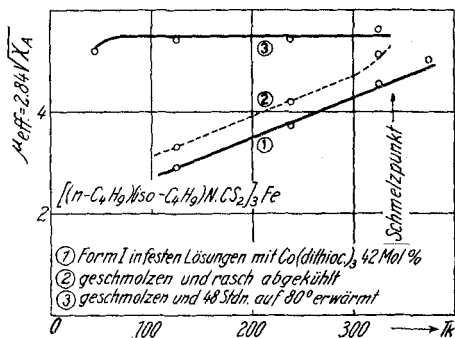


Fig. 4.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei den beiden von uns betrachteten Derivaten je zwei kristalline Formen auftreten, die sich auch durch ihr magnetisches Verhalten deutlich voneinander unterscheiden:

a) Form I, deren χ_A die äußersten, dem Fe^{III} (5 Elektronen-Spins; 1 Elektronen-Spin) zukommenden Werte umfaßt; in diesem Falle besitzt χ_A praktisch denselben Wert in Lösungen bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel, im unterkühlten Zustand (beim *N*-Butyl-*N*-iso-butyl-Derivat wahrscheinlich glasig), in festen Lösungen, und kann daher dem innermolekularen Feld des im Gaszustand betrachteten Moleküls zugeschrieben werden.

b) Form II, deren χ_A typisch ist für die Salze des Fe^{3+} -Ions; sie tritt nur in dem ihr zukommenden kristallinen Zustand auf; die innere Elektronenverteilung ist offenbar durch das Kristallgitter blockiert; die Form wird durch die Gitterkräfte festgelegt; in Lösung nimmt das Salz den paramagnetischen Zustand der Form I an.

Das Auftreten der Form II, die durch ihr χ_A den einfachen und typischen Eisensalzen entspricht, beschränkt sich wahrscheinlich nicht auf die beiden beschriebenen Salze; sie beruht auf einem allgemeinen Verhalten der Eisendithiocarbamate, wenn es bis jetzt auch bei der Mehrzahl der Fälle nicht möglich war, sie zu erkennen und zu isolieren. Hierbei erinnern wir daran, daß die *N*-monosubstituierten Dithiocarbamate $(RHN.CS_2)_3Fe$ immer im Zustand des Ions Fe^{3+} auftreten⁸⁾.

⁸⁾ B. 64, 2595 [1931].

Beschreibung der Versuche.

Betreffs Darstellung der Salze und Ausführung der Suszeptibilitäts-Messungen verweisen wir auf unsere früheren Arbeiten. Auf Grund analytischer Kontrolle waren die angewandten Salze von höchster Reinheit. Die Bestimmungen der Schmelzpunktdiagramme wurden in Stickstoff-Atmosphäre ausgeführt.

Die von uns gebrachten Suszeptibilitätswerte für die festen Lösungen beziehen sich auf 1 Gramm-Mol der Mischung $\{(1-x) \text{Fe}(\text{dithioc.})_3 + x \text{Co}(\text{dithioc.})_3\}$, wobei man die Korrektur für den Diamagnetismus der organischen Radikale anbringen muß: daher $A = \{(1-x) \text{Fe} + x \text{Co}\}$. Die hier unbedeutende Korrektur für den geringen Paramagnetismus des Kobalts wurde vernachlässigt.

1) *N,N*-Dipropyl-dithiocarbamate: Die Suszeptibilitäts-Bestimmungen für das reine Eisensalz zeigt Tab. 4.

Tabelle 4.

Nr.	$[(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{N.CS}_2]_3\text{Fe}$		T_k 291°	T_k 194°
1	in 20-proz. CHCl_3 -Lösung	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 12,85 \\ 7900 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \end{array} \right.$
2	aus Benzol kristallisiert	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 13.84 \\ 8490 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 13.05 \\ 7980 \end{array} \right.$
3	aus der Schmelze kristallisiert	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 13.71 \\ 8410 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 12.93 \\ 7960 \end{array} \right.$

Tab. 5 bringt die Werte für die Schmelzgemische mit dem Kobaltsalz.

Tabelle 5.

Nr.	$[(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{N.CS}_2]_3\text{Fe}$ Mol.-%	$[(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{N.CS}_2]_3\text{Co}$ Mol.-%		T_k	
				291°	194°
1	100.0	0.0	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 13.71 \\ 8410 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 12.93 \\ 7960 \end{array} \right.$
2	78.0	22.0	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 11.02 \\ 6840 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 10.54 \\ 6500 \end{array} \right.$
3	59.5	40.5	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 7.82 \\ 4950 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 7.66 \\ 4870 \end{array} \right.$
4	40.5	59.5	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 5.24 \\ 3450 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4.60 \\ 3070 \end{array} \right.$
5	22.4	77.6	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3.02 \\ 2140 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2.54 \\ 1860 \end{array} \right.$
6	0.0	100.0	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0.521 \\ 65 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0.526 \\ 61 \end{array} \right.$

Die thermischen Analysen der Gemische mit Kobaltsalz zeigt Tab. 6.

Tabelle 6.

$[(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{N}\cdot\text{CS}_2]_3\text{Fe}$ Mol.-%	$[(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{N}\cdot\text{CS}_2]_3\text{Co}$ Mol.-%	Beginn Krystallisation ° C
100.0	0.0	160.0
78.0	22.0	160.4
57.9	42.1	161.0
37.8	62.2	161.7
22.8	77.2	162.5
0.0	100.0	163.9

Das System zeigt ohne Zweifel einen Fall von vollkommener Mischbarkeit in festem Zustand; wegen der Geringfügigkeit der thermischen Effekte war es nicht möglich, das Ende der Krystallisation zu bestimmen. Entmischungsercheinungen bei dem festen Produkt ließen sich nicht feststellen. In dem von uns angewandten Temperaturbereich zersetzen sich die Salze nicht. Andererseits ist ihre auffallende Stabilität bekannt.

2) *N,N*-Diisobutyl-dithiocarbamate: Verhalten sich analog den Vorangehenden. Tab. 7 bringt die Werte für die Suszeptibilität des reinen Salzes und die der festen Lösungen mit dem Kobaltsalz, Tab. 8 die thermische Analyse.

Tabelle 7.

Nr.	$[(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{N}\cdot\text{CS}_2]_3\text{Fe}$ Mol.-%	$[(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{N}\cdot\text{CS}_2]_3\text{Co}$ Mol.-%		T_k	
				291°	373°
1	100.00 aus Benzol kryst.	0.00	$\chi \cdot 10^8$	5.26	6.52
			$\chi_A \cdot 10^8$	3960	4800
2	100.00 nach dem Schmelzen	0.00	$\chi \cdot 10^8$	5.31	—
			$\chi_A \cdot 10^8$	4010	—
3	82.00	18.00	$\chi \cdot 10^8$	4.47	4.98
			$\chi_A \cdot 10^8$	3350	3770
4	64.90	35.10	$\chi \cdot 10^8$	3.17	—
			$\chi_A \cdot 10^8$	2560	—
5	53.80	46.20	$\chi \cdot 10^8$	2.62	—
			$\chi_A \cdot 10^8$	2190	—
6	47.15	52.85	$\chi \cdot 10^8$	—	3.02
			$\chi_A \cdot 10^8$	—	2460
7	31.10	68.90	$\chi \cdot 10^8$	1.43	1.62
			$\chi_A \cdot 10^8$	1410	1520
8	14.00	86.00	$\chi \cdot 10^8$	0.437	—
			$\chi_A \cdot 10^8$	736	—
9	0.00	100.00	$\chi \cdot 10^8$	—0.53	—0.537
			$\chi_A \cdot 10^8$	90	85

Tabelle 8.

$[(i-C_4H_9)_2N.CS_2]_3Fe$ Mol.-%	$[(i-C_4H_9)_2N.CS_2]_3Co$ Mol.-%	Beginn der Krystallisation °C
100.0	0.0	169.0
81.0	19.0	175.1
71.0	29.0	177.8
50.0	50.0	185.0
40.0	60.0	190.5
20.0	80.0	197.2
0.0	100.0	207.1

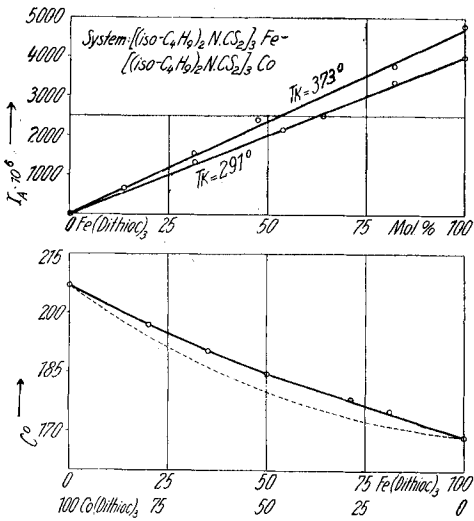


Fig. 5.

Die oberhalb von 50 Mol-% liegenden Werte erhielten wir durch Bestimmung der Temperatur, bei der das Gemisch vollständig geschmolzen war. Das Diagramm Fig. 5 gibt obige Werte wieder.

3) *N,N*-Diisoamyl-dithiocarbamate: Die Messungsergebnisse der Suszeptibilität des Eisensalzes und der isomorphen Gemische mit dem Kobaltsalz zeigt Tab. 9, die thermische Analyse des Systems Eisensalz-Kobaltsalz Tab. 10.

Tabelle 9.

Nr.	$[(i-C_5H_{11})_2N.CS_2]_3Fe$ Mol.-%	$[(i-C_5H_{11})_2N.CS_2]_3Co$ Mol.-%		$T_K\ 291^\circ$
1	100.0 aus Benzol krystall.	0.0	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	 9.59 7770
2	100.0 nach dem Schmelzen	0.0	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	 9.61 7790
3	100.0 in $CHCl_3$ -Lösung	0.0	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	 9.04 7320
4	75.5	24.5	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	 6.85 5680
5	50.0	50.0	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	 4.04 3570
6	24.5	75.5	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	 1.81 1836
7	13.0	87.0	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	 0.657 1010
8	0.0	100.0	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	 -0.616 110

Tabelle 10.

$[(i-C_6H_{11})_2N.CS_2]_3Fe$ Mol.-%	$[(i-C_6H_{11})_2N.CS_2]_3Co$ Mol.-%	Beginn der Krystallisation °C
100.0	0.0	185.0
78.5	21.5	192.1
64.0	36.0	197.5
47.9	52.1	208.0
0.0	100.0	217.4

Das Salz der *N, N* - Diisooamyl - dithiocarbaminsäure verhält sich analog den beiden vorangehenden.

4) *N,N*-Dibutyl - dithiocarbamate: Die Suszeptibilitätszahlen für das reine Eisensalz beweisen das verschiedene Verhalten der beiden Formen (I und II), das wir erwähnten. Das Auftreten der beiden Formen in den beiden Serien fester Lösungen mit dem Kobaltsalz ergibt sich klar aus den in Tab. 11 angegebenen Werten für das reine Salz. Tab. 12 gibt die Werte der durch Schmelzen mit dem Kobaltsalz erhaltenen Mischungen, Tab. 13 die thermische Analyse des Systems Eisensalz - Kobaltsalz (vergl. auch Fig. 6).

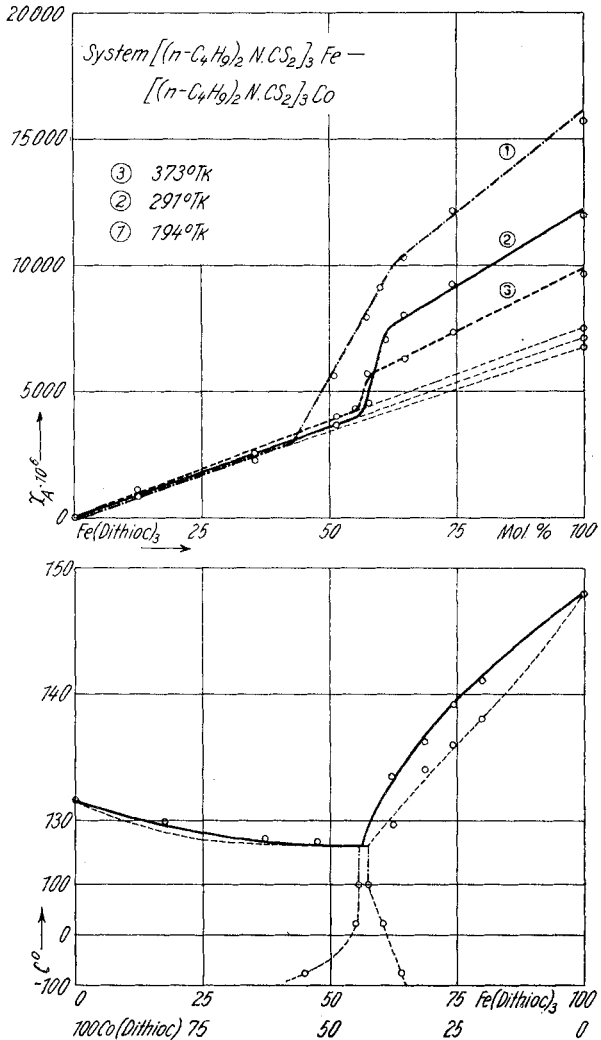


Fig. 6.

Tabelle 11.

Nr.	$[(n-C_4H_9)_2N.CS_2]_3Fe$		T_k				
			423°	373°	291°	194°	90°
1	in 20-proz. $CHCl_3$ -Lösung	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	—	—	10.04	—	—
2	aus Benzol krystallisiert (Form I)	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	—	10.51	9.92	9.93	11.31
3	aus der Schmelze krystallisiert (Form II)	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	—	13.70	17.25	22.40	13.12
4	geschmolzen (flüssig)	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	11.38	—	—	—	—
			8090	—	—	—	—

Tabelle 12.

Nr.	$[(n-C_4H_9)_2N.CS_2]_3Fe$ Mol.- %	$[(n-C_4H_9)_2N.CS_2]_3Co$ Mol.- %		T_k			
	373°	291°		194°	90°		
1	100.0 (Form II)	0.0	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	13.70 9600	17.25 11950	22.40 15850	13.98 9800
2	74.2	25.8	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	10.35 7370	13.45 9440	17.30 12020	11.02 7814
3	64.1	35.9	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	8.90 6400	11.20 8200	14.86 10400	— —
4	60.25	39.75	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	— —	9.98 7120	12.91 9090	9.28 6600
5	57.9	42.1	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	8.00 5800	— 4680	11.04 7860	— —
6	52.2	47.8	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	5.48 4110	5.36 4030	— —	5.52 4140
7	51.0	49.0	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	— —	4.82 3670	7.72 5614	— —
8	36.7	63.3	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	— —	3.36 2700	2.75 2290	— —
9	36.2	63.8	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	— —	3.29 2650	— —	1.783 1640
10	11.93	88.17	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	0.687 905	0.67 893	— —	— —
11	0.0	100.0	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	—0.52 85	—0.537 75	—0.542 78	— —

Tabelle 13.

$[(n-C_4H_9)_2N.CS_2]_3Fe$ Mol.-%	$[(n-C_4H_9)_2N.CS_2]_3Co$ Mol.-%	Beginn der Krystallisation ° C	Ende der Krystallisation ° C
100.0	0.0	148.1	148.1
80.0	20.0	141.0	138.2
73.5	26.5	139.3	136.0
68.4	31.6	136.5	134.0
62.5	37.5	133.5	130.0
47.5	52.4	128.0	128.0
27.0	63.0	128.3	128.3
16.5	83.5	129.5	129.5
0.0	100.0	131.5	131.5

5) *N*-Butyl-*N*-isobutyl-dithiocarbamat: Tab. 14 zeigt die bei der Bestimmung der Susceptibilität des Eisensalzes erhaltenen Werte. Die Messungen an den festen Lösungen wurden nach 24-stdg. Erhitzen auf 80° ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 15 zusammengestellt.

Tabelle 14.

Nr.	$\left[\begin{smallmatrix} n\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot \text{N} \cdot \text{CS}_2 \\ i\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot \text{N} \cdot \text{CS}_2 \end{smallmatrix} \right]_3 \text{Fe}$		T _k				
			423°	373°	291°	194°	90°
1	in 20-proz. CHCl ₃ -Lösung	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	—	—	9.12	—	—
2	in 20-proz. CHBr ₃ -Lösung	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	—	—	6540	—	—
3	aus Benzol krystallis. (Form II)	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	—	—	8.77	—	—
4	geschmolzen und schnell abgekühlt (glasig?)	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	—	—	6310	—	—
5	nach dem Schmelzen 12 Stdn. auf 85° erwärmt (Form II)	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	—	15.05	18.00	27.00	53.80
6	geschmolzen (flüssig)	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	—	10500	12470	18300	36400
			—	13.30	10.48	9.85	—
			—	9310	7450	7030	—
			—	15.32	18.61	27.00	—
			—	10700	13070	18300	—
			10.35	—	—	—	—
			7360	—	—	—	—

Tabelle 15.

Nr.	$\left[\begin{smallmatrix} n\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot \text{N} \cdot \text{CS}_2 \\ i\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot \text{N} \cdot \text{CS}_2 \end{smallmatrix} \right]_3 \text{Fe}$	$\left[\begin{smallmatrix} n\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot \text{N} \cdot \text{CS}_2 \\ i\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot \text{N} \cdot \text{CS}_2 \end{smallmatrix} \right]_3 \text{Co}$		T _k		
	Mol.-%	Mol.-%		373°	291°	194°
1	100.0	0.0	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	15.32	18.61	27.00
2	89.5	10.5	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	10700	13070	18500
3	80.1	19.9	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	13.65	15.22	23.30
4	72.5	27.5	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	9580	10520	15780
5	63.0	37.0	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	12.21	13.44	21.24
6	50.2	49.8	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	8610	9440	14640
7	30.1	69.9	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	10.22	11.77	17.32
8	10.7	89.3	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	7300	7900	12044
9	0.0	100.0	$\left\{ \begin{array}{l} \chi \cdot 10^6 \\ \chi_A \cdot 10^6 \end{array} \right.$	8.45	10.0	14.82
				5680	7140	10300
				4.82	3.90	7.61
				3680	2860	5540
				2.64	2.08	1.66
				2215	1840	1720
				0.641	0.382	0.293
				874	700	642
				—0.541	—0.543	—0.527
				75	70	90

Die Werte der Tab. 16 (vergl. auch Fig. 7) beziehen sich auf das binäre System mit dem Kobaltsalz. Bei den erheblichen Unterkühlungserscheinungen war die thermische Analyse nicht möglich.

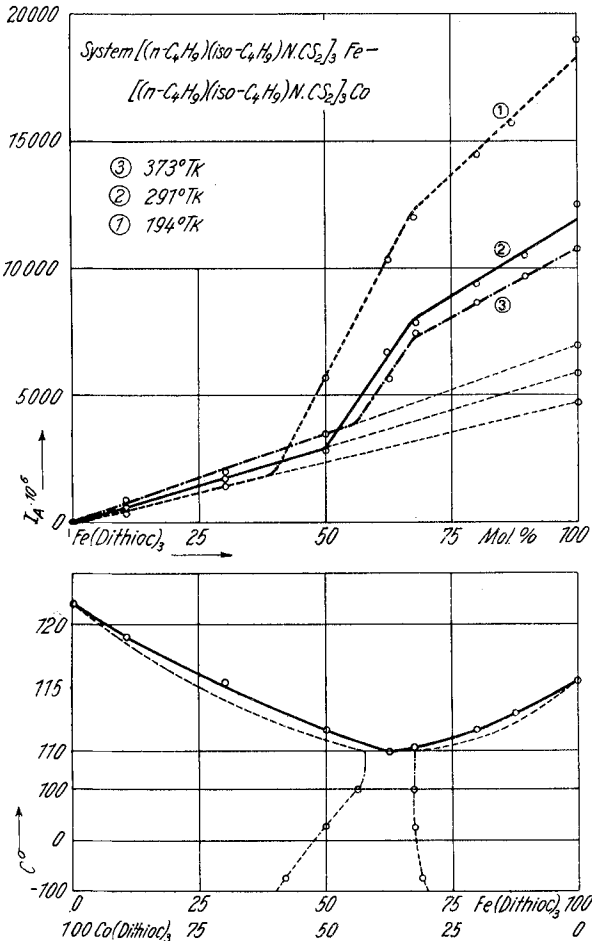


Fig. 7.

Tabelle 16.

$\left[\begin{smallmatrix} n-C_4H_9 \cdot N.CS_2 \\ i-C_4H_9 \cdot N.CS_2 \end{smallmatrix} \right]_3 Fe$ Mol.-%	$\left[\begin{smallmatrix} n-C_4H_9 \cdot N.CS_2 \\ i-C_4H_9 \cdot N.CS_2 \end{smallmatrix} \right]_3 Co$ Mol.-%	Ende des Schmelzens ° C
100.0	0.0	117.5
89.5	10.5	113.1
80.1	19.9	111.6
72.5	27.5	110.1
67.5	32.5	100.3
50.2	49.8	111.8
30.1	69.9	115.4
10.7	89.3	119.0
0.0	100.0	121.3

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.