

REINHARD NAST und HELMUT RÜCKEMANN

Zur Kenntnis der Glykolate der Eisengruppe

Aus der II. Abteilung für Anorganische und Analytische Chemie
des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 17. Oktober 1959)

Herrn Professor O. Th. Schmidt zum 65. Geburtstag gewidmet

Es wird gezeigt, daß die seit langem bekannte Dismutation des Glyoxals zu Glykolsäure zur Darstellung von Schwermetallglykolaten verwendet werden kann. Sowohl die Hydroxyde als auch die Carbonate von Kobalt(II) und Nickel(II) werden von siedenden, wäßrigen Glyoxallösungen unter Bildung von Kobalt(II)-glykolat bzw. Nickel(II)-glykolat gelöst. Unter gleichen Bedingungen kann auch Eisen(III)-hydroxyd in Eisen(II)-glykolat übergeführt werden, wobei der Dismutation eine Reduktion von Eisen(III) durch Glyoxal vorausgeht. Der gemessene Paramagnetismus der festen Glykolate dieser Metalle zeigt, daß es sich um Anlagerungskomplexe handelt.

Im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen über Chelatkomplexe von β -Diketonen mit Übergangsmetallen interessierte das Verhalten von Dialdehyden gegenüber den Ionen von Eisen, Kobalt und Nickel. Es wurde daher die Reaktion wäßriger Glyoxallösungen mit Verbindungen der genannten Metalle näher untersucht. Dabei zeigte sich überraschenderweise, daß die Glykolate dieser Metalle gebildet werden und hiermit ein neues Darstellungsverfahren dieser Verbindungen gefunden wurde.

1. EISEN(II)-GLYKOLAT

In der älteren Literatur sind bisher drei Eisenglykolate, zwei des dreiwertigen und eines des zweiwertigen Eisens beschrieben worden. Bei den Verbindungen des dreiwertigen Eisens handelt es sich um Komplexe, in denen nicht nur der Wasserstoff der Carboxylgruppe, sondern auch der der Carbinolgruppe substituiert ist, nämlich um die komplexen Säuren $\text{H}[\text{Fe}(\text{OCH}_2 \cdot \text{COO})_2]^{1,2)}$ (grün) und $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{OCH}_2 \cdot \text{COO})_3]^{1)}$ (gelb). Vom zweiwertigen Eisen ist ein Glykolat $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COO})_2$ durch Umsetzung von Bariumglykolat mit Eisen(II)-sulfat dargestellt worden³⁾.

Eigene Versuche haben nun ergeben, daß eine wäßrige Suspension von frisch gefälltem Eisen(III)-oxydhydrat bei mehrstündigem Kochen mit einer wäßrigen Glyoxallösung mit brauner Farbe in Lösung geht, aus der ein, nach Umkristallisieren praktisch farbloses Produkt erhalten werden kann. Die Analyse dieser Verbindung zeigt, daß es sich um das von St. GOLDSCHMIDT und Mitarbeitern³⁾ auf anderem Wege dargestellte Eisen(II)-glykolat $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COO})_2$ handelt.

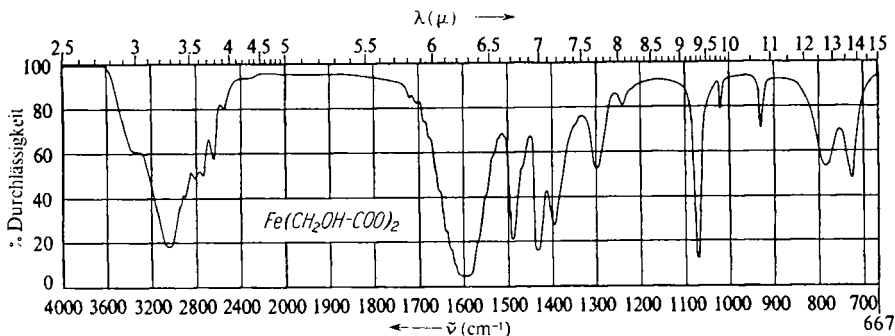
Zur Sicherstellung der Identität der nach GOLDSCHMIDT einerseits und unserem Verfahren andererseits erhaltenen Substanzen wurden von beiden die IR-Spektren

¹⁾ G. O. SPANNER, Dissertat. Univ. Berlin 1923.

²⁾ A. PAIRA, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1773 [1914].

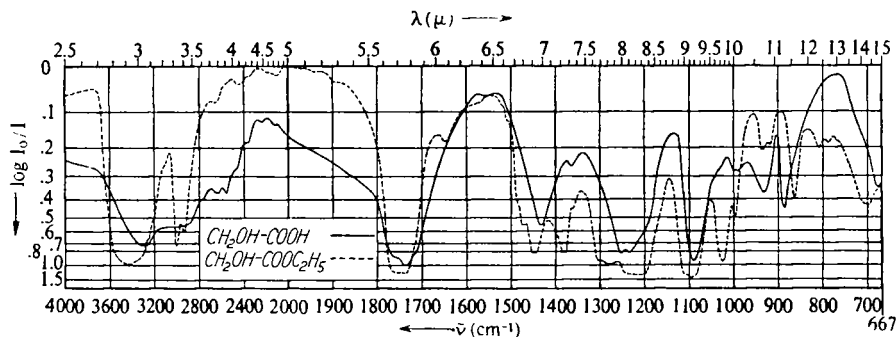
³⁾ St. GOLDSCHMIDT, P. ASKENASY und Sp. PIERROS, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 223 [1928].

aufgenommen (Abbild. 1), die sich hinsichtlich der Zahl und Lage der Banden identisch erwiesen.



Abbild. 1. IR-Spektrum des Eisen(II)-glykolats $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COO})_2$, gepreßt mit KBr, aufgenommen mit Leitz-Gerät

Ferner wurden zum Vergleich auch die IR-Spektren der freien Glykolsäure sowie ihres Äthylesters aufgenommen (Abbild. 2).



Abbild. 2. IR-Spektrum der Glykolsäure (—) und des Esters $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ (----), gepreßt mit KBr, aufgenommen mit Perkin-Elmer 23

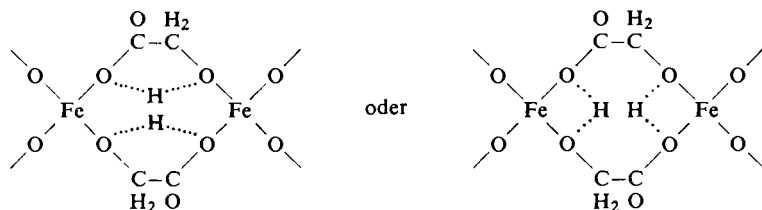
Es sei schon hier erwähnt, daß das IR-Spektrum des nach beiden Verfahren erhaltenen Eisen(II)-glykolats völlig übereinstimmt mit den Spektren der Kobalt(II)- und Nickel(II)-glykolate.

Die Spektren zeigen u. a. bei 3300/cm bis 3400/cm die Valenzschwingung ν_{OH} der Carbinolgruppe. Bei 1600/cm und 1430/cm $\nu_{\text{C=O}}$ der Carboxylatgruppe, bei 1485/cm die Deformationsschwingung δ_{CH_2} . Alle diese Banden sind im wesentlichen an der gleichen Stelle auch in den Spektren der freien Säure und ihres Esters zu finden. Die im Spektrum des Eisen(II)-glykolats bei 3080/cm bis 2700/cm zu beobachtenden Absorptionen sind den Valenzschwingungen ν_{OH} des Komplexes zuzuordnen. In diesem Bereich (ca. bis 2900/cm) wird auch ν_{CH_2} enthalten sein. Im Spektrum des Eisen(II)-glykolats sind bei 785/cm und 730/cm zwei Banden zu beobachten, die weder in der freien Säure noch im Ester auftreten. Diese sind daher mit großer Wahrscheinlichkeit den Valenzschwingungen $\nu_{\text{Fe-O}}$ der Eisen-Carbinolat- bzw. Eisen-Carboxylat-Bindung zuzuordnen⁴⁾. In den Ferriten erscheint im gleichen Bereich

⁴⁾ Herrn Privatdoz. Dr. W. LÜTTKE, Freiburg i. Br., danken wir für wertvolle Anregungen bei der Diskussion der IR-Spektren.

eine, wenn auch wesentlich breitere Bande. Demnach besitzen die vermutlich tetraedrisch gerichteten Metall-Sauerstoff-Bindungen in den Glykolaten von Eisen, Kobalt und Nickel einen deutlich kovalenten Charakter.

Die bisherigen IR-spektroskopischen Befunde sind mit einer polymeren Struktur der genannten Glykolate gemäß



in guter Übereinstimmung. Auch die Unlöslichkeit dieser Verbindungen in organischen Lösungsmitteln würde damit eine plausible Deutung finden.

Nachdem bei der Umsetzung mit Glyoxal von dreiwertigem Eisen ausgegangen wurde, war die Bildung eines Glykolats von zweiwertigem Eisen zunächst überraschend, zumal die Umsetzung unter Luftzutritt erfolgte. Dabei ist besonders darauf hinzuweisen, daß sich das Eisen(II)-glykolat $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{COO})_2$ von der oben erwähnten Eisen(III)-Verbindung $\text{H}[\text{Fe}(\text{OCH}_2\cdot\text{COO})_2]$ analytisch kaum unterscheidet. Eine sichere Entscheidung zwischen diesen beiden möglichen Formeln konnte jedoch auf magnetochemischem Wege getroffen werden. Erfahrungsgemäß zeigen die Eisen(II)-Salze und -Anlagerungskomplexe mit vier ungepaarten Elektronen ein magnetisches Gesamtmoment von 5.3 B.M., während die Eisen(III)-Verbindungen des gleichen Typs mit fünf ungepaarten Elektronen ein Spinnmoment von 5.91 B.M. erwarten lassen. Die Messung am Eisen(II)-glykolat ergab nun paramagnetische Suszeptibilitäten, die dem Curie-Weißschen Gesetz gehorchen, entsprechend einem Moment von 5.2 B.M., das noch weit unterhalb des Spinnmoments einer Eisen(III)-Verbindung liegt. Damit ist die Zwertigkeit des Eisens und die Formel $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{COO})_2$ sichergestellt.

Bei der Bildung der Verbindung muß zunächst eine Reduktion des Eisen(III) zu Eisen(II) durch das im Überschuß vorhandene Glyoxal erfolgen, wobei als wahrscheinliches Oxydationsprodukt Glyoxylsäure anzunehmen ist. Durch die schon lange bekannte, bereits in schwach alkalischem Milieu ablaufende Dismutation wird Glykolsäure gebildet, die unter Glykolatbildung neutralisiert wird.

Das kristalline Eisen(II)-glykolat ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Die wäßrigen Lösungen zeigen alle analytischen Reaktionen des Eisen(II)-Ions, so daß ein weitgehender Zerfall der Chelatverbindung in Fe^{2+} und $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{COO}^-$ anzunehmen ist. Durch Messung der Stabilitätskonstanten der Glykolate von Mg, Ca, Sr, Ba und Zn ist die in wäßriger Lösung nur schwach komplexe Natur solcher Verbindungen nachgewiesen worden⁵⁾.

2. KOBALT(II)- UND NICKEL(II)-GLYKOLAT

Die Darstellung eines rosafarbenen Kobalt(II)-glykolats $\text{Co}(\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{COO})_2$ und eines grünen Nickel(II)-glykolats $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{COO})_2$ durch Umsetzung der entsprechenden Carbonate mit Glykolsäure ist früher beschrieben worden¹⁾. Eine Nach-

arbeitung bestätigte dies. Auch durch Umsetzung der Metallhydroxyde mit Glykolsäure sind die Glykolate von Kobalt und Nickel zugänglich, wobei jedoch das Kobalt(II)-glykolat als Dihydrat $\text{Co}(\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ anfällt⁶⁾.

Eigene Versuche zeigten nun, daß die wasserfreien Glykolate von Kobalt und Nickel auch durch Umsetzung der entsprechenden Hydroxyde mit Glyoxal erhalten werden können. Auch die Carbonate dieser Metalle können in derselben Weise zu Glykolaten umgesetzt werden. Die so erhaltenen Glykolate sind nicht nur äußerlich, in ihrem chemischen Verhalten und analytisch identisch mit den nach den älteren Methoden erhaltenen Präparaten, sondern haben auch gleiche IR-Spektren, die, wie schon erwähnt, hinsichtlich der Zahl und Lage der Banden von der Art des zentralen Metallions unabhängig sind. Die Stabilität dieser Chelatkomplexe in wäßriger Lösung scheint wiederum nur gering zu sein, da diese die üblichen analytischen Reaktionen der freien Ionen zeigen.

Magnetische Messungen an den beiden Verbindungen ergaben für das Kobalt(II)-glykolat ein Moment von 5.34 B.M., das Nickel(II)-glykolat zeigt einen Paramagnetismus von 2.85 B.M. Somit liegt in diesen offenbar nur schwach komplexen Chelatverbindungen die Elektronenverteilung $3d^7$ bzw. $3d^8$ der freien Ionen Co^{2+} bzw. Ni^{2+} vor.

Für die Förderung dieser Arbeit haben wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG., Ludwigshafen, und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE zu danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Eisen(II)-glykolat: Eine Lösung von 11.5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.04 Mol) in 210 ccm Wasser wird mit 10-proz. wäßrigem *Ammoniak* bis zur quantitativen Fällung versetzt und das abgesaugte $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird mit 25.7 g 50-proz. wäßriger *Glyoxallösung* (0.22 Mol) versetzt, mit Wasser auf 350 ccm aufgefüllt und 10 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die erhaltene dunkelbraune Lösung wird von der geringen Menge eines gebildeten, schwach grüngelb gefärbten Niederschlages abfiltriert und im offenen Gefäß auf ca. 50 ccm eingedampft. Hierbei beginnen sich bereits Kristalle abzuscheiden, deren Menge sich über Nacht im Eisschrank erheblich vermehrt. Die graubraune kristalline Fällung wird nun abgesaugt, mit 10 ccm Wasser gewaschen und zweimal aus je 30 ccm heißem Wasser umkristallisiert. Das schließlich i. Vak. über P_2O_5 getrocknete Eisen(II)-glykolat wird als praktisch farbloses kristallines Präparat in 60-proz. Ausbeute erhalten.

$\text{Fe}(\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COO})_2$ (205.9) Ber. Fe 27.12 C 23.33 H 2.93 Gef. Fe 27.1 C 23.4 H 3.2

Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich. Wäßrige Lösungen werden erst im Verlauf von ca. 10 Stdn. durch Luftsauerstoff unter Fällung eines braunroten Niederschlages oxydiert. In Methanol, Äthanol, Äther, Aceton, Benzol, Methylenchlorid, Chloroform und Äthylenbromid ist sie praktisch unlöslich. Die Verbindung hat keinen definierten Schmelzpunkt und beginnt bei etwa 250° zu verkohlen.

Kobalt(II)-glykolat: Eine Lösung von 10 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.035 Mol) in 250 ccm Wasser wird mit einer Lösung von 3 g NaOH (0.075 Mol) in 50 ccm Wasser gefällt. Das filtrierte

⁵⁾ R. K. CANNAN und A. KIBRICK, J. Amer. chem. Soc. 60, 2314 [1938].

⁶⁾ CL. DUVAL und J. LECOMTE, Bull. Soc. chim. France Mém. [5] 10, 180 [1943].

Hydroxyd wird mit Wasser sulfatfrei und bis zur neutralen Reaktion gewaschen und mit 21.5 g 50-proz. wäßriger *Glyoxallösung* (0.18 Mol) und 350 ccm Wasser unter Rückfluß 10 Stdn. erhitzt. Die dunkelbraune Lösung wird filtriert und auf 30 ccm eingedampft, wobei sich bereits die rosafarbenen Kristalle des Glykolats abzuschneiden beginnen. Nach Abkühlen über Nacht im Eisschrank wird die Fällung zweimal mit je 20 ccm Wasser gewaschen und zweimal aus je 30 ccm heißem Wasser umkristallisiert. Nach Trocknen i. Vak. über P_2O_5 beträgt die Ausb. 60% d. Th.

In ganz analoger Weise läßt sich die Verbindung auch aus Kobaltcarbonat darstellen.

$Co(CH_2OH \cdot COO)_2$ (209.0) Ber. Co 28.20 C 22.98 H 2.89 Gef. Co 28.2 C 23.6 H 3.3

Die in Wasser leicht lösliche, in den erwähnten organischen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung verkohlt bei etwa 250°.

Nickel(II)-glykolat: Der aus einer Lösung von 10 g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.035 Mol) in 200 ccm Wasser durch Fällen mit 40-proz. *Kalilauge* erhaltene Hydroxyd-Niederschlag wird nach Filtration mit Wasser sulfatfrei und bis zur neutralen Reaktion gewaschen, mit 21.5 g 50-proz. wäßriger *Glyoxallösung* (0.18 Mol) und 350 ccm Wasser 10 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Die filtrierte tiefbraune Lösung wird, wie beim Kobaltglykolat beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 60% d. Th.

Ganz analog ist die Darstellung aus $NiCO_3$ möglich.

$Ni(CH_2OH \cdot COO)_2$ (208.7) Ber. Ni 28.12 C 23.02 H 2.89 Gef. Ni 28.1 C 22.9 H 3.1

Das feinkristalline Nickel(II)-glykolat ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in den erwähnten organischen Lösungsmitteln und zersetzt sich beim Erhitzen auf 250°.

Bei einigen Versuchen zur Darstellung der Kobalt(II)- und Nickel(II)-glykolate aus den Carbonaten wurde ein siebenfacher Überschuß an Glyoxal verwendet. Dabei schieden sich schon zu Beginn der Umsetzung rosafarbene bzw. grüne Niederschläge ab, die analytisch und IR-spektroskopisch als die Oxalate $Co(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ bzw. $Ni(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ identifiziert wurden. Wie sich zeigte, wird die Bildung der Oxalate durch einen geringfügigen Gehalt (0.7%) der Glyoxallösung an Oxalsäure verursacht. Infolge der Schwerlöslichkeit der Oxalate beeinträchtigt sie in keiner Weise die Reindarstellung der Glykolate.

Die magnetischen Messungen wurden an den frisch dargestellten analysenreinen Substanzen i. Hochvak. nach der Zylindermethode durchgeführt. Die Grammsuszeptibilitäten wurden bei drei verschiedenen Temperaturen unter Variierung der Feldstärken von 2000 bis 5000 Gauß gemessen und erwiesen sich als feldstärkenunabhängig. Innerhalb des angegebenen Temperaturbereichs gilt das Gesetz von Curie-Weiß.

	$Fe(CH_2OH \cdot COO)_2$			$Co(CH_2OH \cdot COO)_2$			$Ni(CH_2OH \cdot COO)_2$		
$T^\circ K$	293	195	90	293	195	90	293	195	90
$\chi_{Mol}^{korr.} \cdot 10^{-6}$	11690	17990	35290	10410	14850	25860	2800	3840	6500
$\mu_{eff.}$	5.27	5.32	5.07	5.34	5.36	5.30	2.86	2.84	2.86
Diamagn. Korrr.	$-90 \cdot 10^{-6}$			$-82 \cdot 10^{-6}$			$-82 \cdot 10^{-6}$		
Θ	0			-45			-65		