

Der Einfluß von Temperatur-Schwankungen sowie der Menge des verwendeten Selendioxyds auf die verschiedenen, bei der Reaktion erhaltenen Produkte ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

Vers.:	SeO ₂ :	Temp.:	Benzol 200 ccm; Chloraluminium 60 g				HCl	Freies Selen beobachtet
			(C ₆ H ₅) ₂ SeCl ₂	(C ₆ H ₅) ₂ Se	(C ₆ H ₅) ₂ Se ₂	(C ₆ H ₄ Cl) ₂ Se +		
	g		g	g	g	g		
1	50	erhitzt	54	0	18	—	ja	
2	50	abgekühlt	61	15	0	—	nein	
3	49	erhitzt	—	0	12	—	ja	
4	40	erhitzt	42,5	1	12,5	15,8	ja	

Ein Vergleich der Versuche 1 und 3 mit Versuch 2 zeigt, daß Abkühlung die Bildung von freiem Selen und Diphenyldiselenid verhindert, aber die Bildung von Diphenylselenid und Diphenylselen-dichlorid begünstigt. Ebenso zeigt ein Vergleich von Versuch 4 mit Versuch 1, daß die Anwendung größerer Mengen Selendioxyd eine Steigerung der Ausbeute an den erhaltenen Produkten verursacht.

Bloomington (Indiana, U. S. A.), 23. August 1926.

7. Robert Schwarz und Karl Tede: Über die Photochemie der Komplexverbindungen (II.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 15. November 1926.)

Die Stabilitätsverhältnisse der Ammoniakate sind in neuerer Zeit auf Grund eines reichen, im wesentlichen die thermische Beständigkeit betreffenden Materials theoretisch zu ergründen versucht worden.

W. Biltz¹⁾, welcher sich besonders eingehend mit diesem Problem befaßte, begründet die verschiedene Stabilität analog gebauter Ammoniakate auf energetischer Grundlage und macht für sie die mit der Gitter-Energie des anlagernden Salzes zusammenhängende unterschiedliche Aufweitungsarbeit verantwortlich. F. Ephraim²⁾, und in ähnlicher Weise G. L. Clark³⁾, suchen die Ursache der Erscheinung lediglich in räumlichen Verhältnissen, indem sie die relativ hohe Beständigkeit von Komplexsalzen mit großen Anionen auf deren große Raumerfüllung zurückführen.

Während das Material für die Lösung von Fragen, die von der Stabilität eines Komplex-Kerns in Abhängigkeit vom ionogen gebundenen Anion handeln, dank der zahlreichen Experimentaluntersuchungen der genannten Forscher ein sehr großes ist, kann ein Gleiches noch nicht von einem nahe verwandten Problem gesagt werden, nämlich von dem, das den Einfluß der kerngebundenen Säure-Reste auf die Stabilität des Kerns behandelt.

Es liegt auf der Hand, daß die hierbei wirksamen Einflüsse am eindeutigsten am freien Kern zu erkennen sein werden, d. h. also in verdünnter wäßriger Lösung, wo bei weitgehender Dissoziation das komplexe Kation

¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **130**, 93 [1923]; Naturwiss. **13**, 500 [1925]. — W. Biltz und H. Grimm, Ztschr. anorgan. Chem. **145**, 63 [1925].

²⁾ B. **46**, 3742 [1913], **51**, 644 [1918], **54**, 973 [1921].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 230 [1922].

dem störenden Einfluß des Anions möglichst entzogen ist. Naturgemäß kann unter solchen Bedingungen nicht mehr die thermische Beständigkeit als Kriterium für die relative Beständigkeit des Komplexsalzes herangezogen werden. Man wird vielmehr an die Stelle der Wärme Faktoren treten lassen müssen, welche bei konstanter Temperatur ihren zersetzenden Einfluß ausüben. Als ein solcher Faktor kommt vor allem das Licht in Frage, und es erschien naheliegend, das Material über die Photochemie der Komplexverbindungen zunächst einmal im Hinblick auf das eben angedeutete Problem zu erweitern.

Wir haben in Fortsetzung unserer früheren Versuche⁴⁾ die Frage gestellt, welchen Einfluß verschiedenartige Säureradikale in sonst gleichgebauten Komplex-Kernen ausüben. Demgemäß wurde je eine Reihe vom Typus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{\cdot\cdot}$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]^{\cdot}$ auf ihr photochemisches Verhalten in wäßriger Lösung untersucht. Ferner wurden zum Vergleich einige Aquo-ammine und einige Ammoniakate des Chroms herangezogen, und endlich wurden auch die beiden stereoisomeren Formen des Tetrammin-disulfito-kobaltians $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2]\text{NH}_4$ geprüft, um die schon in der ersten Abhandlung berührte Frage nach dem Einfluß der sterischen Anordnung der Liganden eingehender zu verfolgen.

Bei allen untersuchten Salzen zeigte sich, daß ganz allgemein die photochemische Zersetzung in wäßriger Lösung in einer Hydrolyse besteht, bei der im Sinne der Gleichung:



schließlich Kobalhydroxyd, Ammoniumsalz und Ammoniak entstehen. Die mit dieser Spaltung Hand in Hand gehende Änderung der Leitfähigkeit des Systems bietet, wie weiter unten beschrieben, die Möglichkeit, den Vorgang quantitativ messend zu verfolgen. Bei den stabilsten Komplexen ist diese Hydrolyse eine ausgesprochene Lichtreaktion, bei den instabilsten verläuft sie schon im Dunkeln so rasch, daß eine Katalysierung durch das Licht nicht zu verfolgen ist, zwischen den beiden Extremen liegt eine ganze Anzahl von Salzen, deren an sich sehr langsam verlaufende Zersetzung durch Bestrahlung mehr oder weniger lebhaft beschleunigt wird. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten zeigte, daß die Reaktion eine solche erster Ordnung ist. Ihre Größe und der anschaulichere Zersetzungsgrad nach beispielsweise 60 Min. bietet den Maßstab für einen Vergleich der relativen Stabilität.

Die Verhältnisse in der Tetrammin-Reihe sind aus Tabelle 1 zu ersehen.

Aus den Ergebnissen dieser Reihe läßt sich ohne Schwierigkeit eine Gesetzmäßigkeit ableiten: Die Stabilität der Komplex-Kerne fällt mit zunehmender Elektroaffinität des koordinativ gebundenen Anions.

In der Folge $\text{CO}_3'' > \text{C}_2\text{O}_4'' > \text{NO}_2' > \text{Br}' > \text{Cl}' > \text{SO}_4''$ ist allerdings eine, wenn auch geringfügige Unstimmigkeit insofern, als nach den Werten der Dissoziationskonstanten die salpetrige Säure eine etwas schwächere Säure als die Oxalsäure ist und der Oxalato-Komplex demnach unbeständiger als der Dinitrito-Komplex sein sollte. Zweifellos muß diese Abweichung von der sonst ohne weiteres einleuchtenden Gesetzmäßigkeit auf eine im räumlichen

⁴⁾ R. Schwarz und H. Weiß, B. 58, 746 [1925].

Tabelle 1.

Diacido-tetrammin- kobaltisalze $1/1000$ -molar	Zersetz.-Grad in % nach 60 Min.	$K \times 10^6$	Zersetz.-Grad in % nach 60 Min.	$K \times 10^6$	Dunkelreaktion
	ungefiltrert		bei 366 $\mu\mu$		
Carbonato-chlorid	3	53.8	1.5	23	beständig
Carbonato-sulfat *)	3	54.6	—	—	„
Oxalato-chlorid	8	113	3	44	„
Dinitro-chlorid					
<i>cis</i> (Flavo)	55	1348	16	266	sehr langsame
<i>trans</i> (Croceo)	49	1120	15	231	Hydrolyse
<i>trans</i> -Dibromo-bromid . . .	100	—	—	—	langsame Hydratation
zum Diaquo-Salz.					
<i>trans</i> -Dichloro-chlorid . . .	100	—	—	—	mäßig schnelle
Hydratation.					
Sulfato-sulfat	100	—	—	—	sofortige Hydratation

*) Die Übereinstimmung von Carbonato-chlorid und -sulfat zeigt, daß das ionogen gebundene Anion in verdünnter Lösung keinen merklichen Einfluß auf den Kern ausübt.

Bau begründete Ursache zurückgeführt werden. Der Oxalato-Rest sitzt als Brücke an zwei Koordinationsstellen und veranlaßt eine Ringbildung, die notwendigerweise stabiler sein muß als ein Gebilde mit zwei isoliert stehenden NO_2 -Radikalen. Wie gleich zu besprechen ist, tritt in der Pentammin-Reihe der sterische Einfluß noch stärker in den Vordergrund.

Bei dieser Reihe ergibt sich folgendes aus der Tabelle 2 abzulesende Bild.

Tabelle 2.

Acido-pentammin- kobaltisalze $1/1000$ -molar	Zersetz.-Grad in % nach 60 Min.	$K \times 10^6$	Dunkelreaktion
Carbonato-nitrat	0	—	beständig
Oxalato-sulfat	20	298	„
Sulfito-nitrat	27	447	„
Nitro-chlorid	45	821	„
Chloro-chlorid	3.5	69	„
Nitrato-nitrat	100	—	sofortige Hydratation
Sulfato-sulfat	100	—	„

Die Beständigkeit der Komplex-Kerne fällt in der Reihenfolge $\text{CO}_3 > \text{Cl} > \text{C}_2\text{O}_4 > \text{SO}_3 > \text{NO}_2 > \text{NO}_3 = \text{SO}_4$, geht also den gleichen Gang wie in der Tetrammin-Reihe, wenn man von dem völlig aus der Reihe fallenden Chloro-salz, dessen Anomalie einer besonderen Erklärung bedarf, absieht. Sehr gut paßt sich das Sulfitosalz, das in der Tetrammin-Reihe nicht existiert und daher dort fehlt, der oben formulierten Gesetzmäßigkeit an. Den nahe bei einander liegenden Werten der Dissoziationskonstanten der Oxalsäure und

schwefligen Säure ($3.8 \cdot 10^{-2}$ und $1.7 \cdot 10^{-2}$) entsprechen die Zahlen der photochemischen Stabilität. Dagegen ist auch hier der Nitrito-Komplex trotz der geringeren Stärke der salpetrigen Säure zersetzlicher als Oxalo- und Sulfito-Salz. Eine Erklärung dieser Erscheinung vermögen wir noch nicht zu geben, dagegen ist es möglich, das abwegige Verhalten des Chloro-Salzes zu deuten, wenn man bedenkt, daß das Cl'-Ion das einzige Ion der Reihe ist, welches nicht selbst komplexen Charakter besitzt, daß es ein vergleichsweise sehr kleines Volumen hat und daher in eine exzeptionelle Stellung zum Zentralatom des Kerns zu treten vermag. Die beiden Ausnahmefälle zeigen jedenfalls, daß die Ursachen für die wechselnde Stabilität der Acido-Komplexe zusammengesetzter Art sind, daß neben dem überragenden Einfluß der Elektroaffinität des kerngebundenen Säure-Radikals auch noch andere Faktoren, und zwar besonders wohl struktureller Art, im Spiele sind.

Bemerkenswert ist der Einfluß, den das komplex gebundene Wassermolekül ausübt. Bei der Untersuchung einer Anzahl von reinen und gemischten Aquo-Salzen ergab sich, daß der Eintritt von Wasser in den Kern diesen labiler, also der hydrolytischen Aufspaltung zugänglicher macht, eine Tatsache, die mit den von W. Biltz⁵⁾ entwickelten Vorstellungen über die „Aufweitung“ und Lockerung eines Moleküls durch Wasser-Eintritt in Einklang steht.

Während das Hexammin- und ebenso auch noch das Aquo-pentamminkobaltchlorid so stabil sind, daß sie bei Bestrahlung nach 60 Min. noch 0% Zersetzung zeigen, steigt der Wert beim Diaquo-tetrammin-Salz auf 14.5 und beim Triaquo-triammin-Salz auf etwa 50%. Die Hydrolyse verläuft normal, d. h. z. B. beim Diaquo-Salz nach: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Co}(\text{OH})_3 + 3 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$.

In diesem Zusammenhang verdient besonders betont zu werden, daß das gemischte Aquo-chloro-Salz $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ in Wasser sofortige Hydratation zum Diaquo-Salz erleidet. Während also der Chloro-pentammin-Komplex, wie oben gezeigt, eine „anomal“ hohe Beständigkeit aufweist, geht diese bei Austausch eines einzigen Ammoniak-Moleküls gegen Wasser sofort verloren.

Chromiäke. Die Komplexverbindungen des Chroms sind im allgemeinen unbeständiger als die des Kobalts, und so war dementsprechend auch eine geringere photochemische Beständigkeit zu erwarten. Unsere Versuche bestätigten dies (Tab. 3).

Tabelle 3.

Chrom-Komplex ¹ / ₁₀₀₀ -molar	K × 10 ⁶	Zersetz.-Grad in % nach 60 Min.	Vergleichswert des analogen Kobaltsalzes
Hexammin-chlorid	233	11	0
Chloro-pentammin	87	6	3.5
Nitro-pentammin	—	100 (Hydrolisiert schon im Dun- keln augenblicklich)	45

⁵⁾ Naturwiss. 13, 500 [1925].

Die Ausnahmestellung der Chloro-Verbindung tritt auch hier in Erscheinung. Ebenso wie bei der thermischen Dissoziation, ist auch bei der photochemischen Zersetzung diese Verbindung sogar beständiger als der Hexammin-Komplex.

Verwertung der photochemischen Eigenschaften zur Konfigurations-Bestimmung bei Stereoisomerie.

Wir haben früher gezeigt, daß bei stereoisomeren Formen ein Unterschied in der photochemischen Zersetzung derart vorhanden ist, daß die *cis*-Form unbeständiger als die *trans*-Form ist. Man wird hiervon Gebrauch machen können, um in Fällen, wo eine direkte Konfigurations-Bestimmung nicht zugänglich ist, eine Entscheidung auf Grund des photochemischen Verhaltens zu treffen. So existiert beispielsweise der Disulfito-tetrammin-kobaltiat-Komplex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2]\text{NH}_4$ in zwei räumlichen Isomeren, deren Konfiguration nicht direkt bestimmbar ist. K. A. Hofmann und A. Jenny⁶⁾ haben eine vorläufige Einteilung getroffen, indem sie in Analogie mit den entsprechenden Dinitrito-tetrammin-Komplexen der dunkelbraunen, schwerlöslichen Form die *cis*-Stellung, der rotbraunen, leichter löslichen die *trans*-Stellung zuerkannten. Die beiden Salze unterscheiden sich in photochemischer Hinsicht nun in der Weise, daß, wie Tabelle 4 zeigt, das dunkelbraune weniger beständig als das rotbraune ist. Demnach kommt dem letzteren die *trans*-Form zu. Es bestätigt sich also die von Hofmann und Jenny getroffene Zuteilung.

Wir versuchten, diese Methode der Konfigurations-Bestimmung auch auf die von K. A. Hofmann und K. Buchner⁷⁾ entdeckten isomeren Trinitro-trihydroxo-kobaltiate $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{OH})_3]\text{Me}_3$ anzuwenden, deren Isomerie zweifelsohne räumlicher Art ist, mußten aber davon Abstand nehmen, weil infolge der in wäßriger Lösung bereits im Dunkeln ziemlich schnell verlaufenden hydrolytischen Spaltung die Lichtreaktion nicht mit genügender Schärfe bestimmbar ist.

Tabelle 4.

Disulfito-tetrammin- ammoniumkobaltiat ² / ₁₀₀₀ -molar	Zersetz.- Grad in % nach 60 Min.	K × 10 ⁶	Zersetz.- Grad in % nach 60 Min.	K × 10 ⁶
	ungefiltrert		bei 366 μμ	
	Dunkelbraune Form (<i>cis</i>)	22	413	8
Rotbraune Form (<i>trans</i>)	19	266	5.5	101

Beschreibung der Versuche.

Sämtliche Daten beziehen sich auf wäßrige Lösungen von 25^o. Die Belichtung erfolgte in einer Quarzglas-Cuvette unter Verwendung eines Thermostaten mit Uviolglas-Fenstern. Betreffs weiterer Einzelheiten der Apparatur sei auf die erste Mitteilung⁸⁾ verwiesen.

⁶⁾ B. 34, 3855 [1901].

⁷⁾ B. 42, 3389 [1909]; siehe auch A. Rosenheim und A. Garfunkel, B. 44, 1865 [1911].

⁸⁾ B. 58, 746 [1925].

Die Ermittlung des jeweiligen Zersetzungsgrades erfolgte durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Für jedes Salz wurde zunächst auf Grund der Zersetzungs-Gleichung eine Arbeitskurve derart aufgenommen, daß variierte Mischungen von Komplexsalz und Zersetzungsprodukten hergestellt und auf ihr Leitvermögen untersucht wurden. Aus den so gewonnenen Kurven, die hier wiederzugeben überflüssig erscheint, ließ sich dann rückwärts auf Grund der Leitfähigkeit der Versuchslösung deren Zersetzungsgrad ablesen. Ein Beispiel sei zur Veranschaulichung der Arbeitsweise genauer angegeben:

Oxalo-tetrammin-kobaltichlorid zersetzt sich bei Belichtung nach:



Zur Herstellung der Arbeitskurve wurden dementsprechend folgende Lösungen bereitet: 1. $1/100$ -mol. Lösung des Oxalato-chlorids. 2. Eine Lösung $1/100$ -molar in Bezug auf Ammoniumchlorid, Ammoniumoxalat und Ammoniak. Diese Lösungen wurden rein und in Mischung nach zehnfacher Verdünnung der Messung unterworfen (Tab. 5).

Tabelle 5.

Werte der Leitfähigkeit für den Entwurf des Diagramms des Oxalato-tetrammin-kobaltichlorids. Konz. $1/1000$ -mol.; $t = 25.0^\circ$; $c = 0.158$.

Unzersetztes Salz in %	Zersetzungsprodukte in %	$\kappa = \frac{C}{W}$
100	0	0.000112
90	10	171
80	20	226
70	30	254
60	40	304
50	50	330
40	60	364
30	70	388
20	80	396
10	90	450
0	100	496

Bei Belichtung einer $1/1000$ -molaren Lösung des Oxalato-chlorides ergaben sich z. B. folgende Werte der Leitfähigkeit, aus denen sich an Hand der Arbeitskurve der in Spalte 3 angeführte Zersetzungsgrad errechnet. Die Größe k in Spalte 4 und 7 ist erhalten nach:

$$k = \frac{1}{T \times 0.4343} \cdot \log \frac{a}{a-x}$$

Tabelle 6.

Dauer der Belichtung in Min.	κ	Zersetzung in %	$K \times 10^6$	κ	Zersetzung in %	$K \times 10^6$
	ungefiltert			bei 366 μ		
0	0.000112	0	—	0.000112	0	—
30	134	3.5	131	126	1.2	40
60	158	8.0	133	134	3.0	49
90	169	10.0	119	142	4.5	49

Zwecks Raumersparnis kann darauf verzichtet werden, das vollständige, sehr umfangreiche Zahlenmaterial aller untersuchten Salze hier aufzuführen; auszugsweise sind die Werte der Konstanten und des Zersetzungsgrades nach 60 Min. bereits in den Tabellen 1—4 wiedergegeben.

Es erübrigt sich zu bemerken, daß die Komplexsalze in sorgfältig gereinigtem und analysiertem Zustand verwendet, und daß alle Messungen mit meist dreifacher Kontrolle durchgeführt wurden. Die Zahlen der Tabellen 1—4 stellen aus drei Reihen erhaltene Durchschnittswerte dar.

Betreffs der aus den Versuchsdaten abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten ist zu bemerken, daß diese auf Grund des verschiedenen Zersetzungsgrades bei gleichbleibender eingestrahelter Licht-Energie aufgestellt wurden. Volle Gültigkeit kommt ihnen jedoch nur dann zu, wenn auch bei Berücksichtigung des Verhältnisses Zersetzungsgrad zu absorbiertes Licht-Energie der gleiche Gang erhalten bleibt. Wir bestimmten daher auch die absorbierte Strahlungs-Energie, indem wir bei gleichbleibender eingestrahelter Gesamt-Energie den nicht absorbierten Teil der gesamten Strahlung durch Photometrierung mittels Bromsilber-Platte maßen. Die Auswertung ergab für den Carbonato-, Oxalato-, *cis*- und *trans*-Disulfito-Komplex die gleiche Schwärzung, also auch praktisch gleiche Licht-Absorption, hier bleiben also die oben angegebenen Zahlen in Wirksamkeit. Es ergibt sich z. B. für 366 $\mu\mu$ aus den Prozentzahlen 1.5, 3.0, 8.0, 5.5 das Verhältnis 1 : 2 : 5.3 : 3.7. Beim Dinitrotetrammin-chlorid ist dagegen die Licht-Absorption geringer, sie beträgt nur das 0.66-fache. Die prozentuale Zersetzung betrug hier 16, das Verhältnis zum Carbonatosalz (als 1 gesetzt) also 1 : 10.65. Dieser Wert verändert sich bei Berücksichtigung des obigen Faktors in 1 : 16, sodaß die Reihe dann folgendes Aussehen erhält:

Carbonato-	Oxalato-	Disulfito- (<i>trans</i>)	Disulfito- (<i>cis</i>)	Dinitro- (<i>cis</i>)
1	2	3.7	5.3	16.

8. Robert Schwarz und Karl Tede: Über die Photochemie der Komplexverbindungen, III.: Die Hexacyanokomplexe des dreiwertigen Eisens, Kobalts, Chroms und Mangans.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 15. November 1926.)

Von den in der Überschrift genannten Komplexsalzen ist bisher nur das Kaliumferricyanid und auch dieses nur in sehr unvollkommener Weise auf sein Verhalten im Licht untersucht worden. Nach Matuschek¹⁾ verläuft die Licht-Zersetzung im Sinne einer hydrolytischen Spaltung unter Abscheidung von Ferrihydroxyd. Daneben sollen sich reichliche Mengen Berliner Blau bilden. Beim Durchleiten von Luft soll nach van der Burg²⁾ Blausäure aus der Lösung entweichen; nach Tarugi³⁾ entsteht (auf Grund von Analogie-Schlüssen aus den Untersuchungen von Baudisch⁴⁾ über das Kaliumferrocyanid) ein Aquo-Komplex $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]\text{K}_2$.

¹⁾ Chem.-Ztg. **25**, 411, 522 [1901].

²⁾ B. **14**, 1012 [1881].

³⁾ Gazz. chim. Ital. **51**, 951 [1925].

⁴⁾ B. **54**, 413 [1921].