

**Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.**

1931, Nr. 10.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

11. November.

**421. L. Cambi und L. Szegö: Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen.**

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

(Eingegangen am 18. Juli 1931.)

Die komplexen Verbindungen der Metalle der ersten Übergangsreihe des periodischen Systems bieten betreffs der Beziehungen zwischen dem magnetischen Verhalten und der inneren Elektronen-Struktur noch immer sehr interessante Probleme.

Bekanntlich hat der magnetische Zustand eines Atoms seinen Ursprung in dem fehlenden Ausgleich des „Spin-Effekts“ eines oder mehrerer Elektronen, zu dem der Effekt der Rotation der Elektronen um den Kern hinzukommen kann<sup>1)</sup>. Es ist auch bekannt, daß den einfachen Salzen des Eisens, Kobalts, Nickels und Kupfers nicht die Formel von Hund<sup>2)</sup> zugeschrieben wird, mittels der man, übereinstimmend mit den auf spektrographischem Wege gefundenen Werten, die magnetische Suszeptibilität der Ionen der seltenen Erden auf Grund des Quanten-Zustandes der betreffenden Elektronen hat ableiten können. Es wird allgemein angenommen, daß bei den seltenen Erden die unvollständige 4f-Quanten-Bahn innerhalb der schon vollständig aufgefüllten 5s- und 5p-Bahn liegt, während in der Eisengruppe die unvollständige 3d-Bahn die äußere Bahn darstellt und deshalb dem Einfluß des Anions ausgesetzt ist, was Deformationen der Elektronen-Bahnen und von der Theorie abweichende Suszeptibilitäten verursachen kann.

Pauling<sup>3)</sup> hat kürzlich solche Deformationen der Ionen durch Einführung des magnetischen Moments gedeutet, das durch die Rotation der Elektronen um den Kern hervorgerufen wird, ein Moment, das bei den komplexen Salzen durch die Bindungen oder die Störungen durch die koordinierten Anionen gleich Null wird.

Bei den komplexen Salzen erscheinen überdies zwei Arten von Wirkungen, die die magnetische Suszeptibilität des Metallatoms beeinflussen: 1) der Eintritt von Elektronen in die Bahnen des Metalls, der durch die homöopolaren Bindungen mit den koordinierten Gruppen hervorgerufen wird, 2) die abschwächende Wirkung, die durch die polypolare Natur der Anionen entsteht.

Die Interpretation und Berechnung des magnetischen Verhaltens der komplexen Verbindungen ist bisher auf der Theorie von Sidgwick begründet, nach der eine Koordinationsstelle zwei<sup>4)</sup> von dem koordinierten

<sup>1)</sup> s. Pauling, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1367 [1931].

<sup>2)</sup> Ztschr. Physik **33**, 345 [1925].

<sup>3)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> Als einzige Ausnahme koordiniertes NO, dem 3 Elektronen zugeschrieben werden.

Rest überlassenen Elektronen entspricht, die eintreten, um sich an der Bahn des Metalls zu beteiligen.

Nach Weiß, Cabrera, Welo, Jackson und anderen wurde bisher angenommen, daß die Gesamtzahl von 36 Elektronen (Krypton-Struktur) nötig sei, damit der diamagnetische Zustand entsteht. Die Differenz, die sich zwischen 36 und der effektiv vorhandenen Zahl von Elektronen<sup>5)</sup> ergibt, bestimmt die Zahl der Bohrschen Magnetonen<sup>6)</sup>.

Es gibt indessen zahlreiche Ausnahmen von dieser Theorie, zum Beispiel  $\text{Ni}(\text{CN})_2$ ,  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ , das Cyanid des 1-wertigen Nickels, Ni-Dimethylglyoxim und  $\text{K}_4\text{Co}(\text{CN})_6$ <sup>7)</sup>. Diese Salze erweisen sich als diamagnetisch, während sie mit der nach der Theorie von Sidgwick abgeleiteten Struktur paramagnetisch sein müßten. Kürzlich hat nun H. Bose<sup>8)</sup> zur Erklärung des Verhaltens der Ni-Cyanide angenommen, daß für den diamagnetischen Zustand der Komplexsalze der Eisengruppe die Vollständigkeit der 3d-Bahn und die Anwesenheit einer paaren Anzahl von Elektronen, die sich in den 4s- und 4p-Niveaus zu Paaren koppeln, genüge.

Die neuen Anschauungen von Bose stellen einen beträchtlichen Fortschritt gegenüber der bisher herrschenden Theorie dar; dagegen müssen vom chemischen Standpunkt aus gegen gewisse Anwendungen seitens dieses Forschers Einwände erhoben werden.

Die angedeuteten, den Anionen zukommenden Abschwächungs-Wirkungen sind bei verschiedenen Ferrisalzen sicher nachgewiesen worden. Schon aus den Arbeiten von Wiedemann<sup>9)</sup> und Hagen<sup>10)</sup> geht hervor, daß die für das Eisenfluorid, -formiat, -acetat, -valerianat und -citrat gemessene magnetische Suszeptibilität nicht nur die des Eisen-Ions nicht erreicht, sondern auch mit der Veränderung des Anions beträchtlich variiert. Der Einfluß der Anionen in den genannten Fällen ist kürzlich von Welo<sup>11)</sup> unter Anwendung der Formel von Curie-Weiß berücksichtigt worden. Diese Formel führt bekanntlich das Korrektionsglied  $\theta$  in die einfache Curiesche Gleichung ein, sie lautet genau<sup>12)</sup>:  $\chi_A(T - \theta) = C$ . Welo hat die aus der Konstanten C hervorgehende Zahl der Magnetonen bestimmt, indem er die Messungen bei verschiedenen Temperaturen<sup>13)</sup> ausführte. Diese Zahl hat sich für die Eisen-acetate, -citrate und -phosphate als praktisch übereinstim-

<sup>5)</sup>  $N_{\text{eff}} = N - v + 2i$ , wo N die Atomzahl, v die Valenz des Metalls und i die Koordinationszahl bedeutet.

<sup>6)</sup> Nature **116**, 359 [1925]; Philos. Mag [7] **2**, 86 [1926]; Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 417 [1927]; Trans. Amer. electrochem. Soc. **55**, [1929]. Zwischen den aus der Quantentheorie entspringenden Bohrschen Magnetonen und den aus der Messung sich ergebenden Weißschen Magnetonen bestehen Beziehungen, die von Pauli und Sommerfeld aufgeklärt wurden. Es entsprechen danach: 1 Bohr-Magn. = 8.6 Weiß-Magn., 2 B.-M. = 14.4 W.-M., 3 B.-M. = 19.1 W.-M., 4 B.-M. = 24.4 W.-M., 5 B.-M. = 29.4 W.-M. <sup>7)</sup> Szegö u. Ostinelli, Gazz. chim. Ital. **60**, 926 [1930].

<sup>8)</sup> Ztschr. Physik **65**, 677 [1930].

<sup>9)</sup> Wied. Ann. Physik **32**, 452 [1887].

<sup>10)</sup> Kolloid-Ztschr. **13**, 4 [1913].

<sup>11)</sup> Philos. Mag. [7] **6**, 481 [1928].

<sup>12)</sup> Bekanntlich führt die Theorie von Langevin und Curie in erster Annäherung zur Beziehung zwischen Temperatur und magnetischer Suszeptibilität:  $\chi_m \cdot T = K$ . Weiß hat dann weiter die Größe  $\theta$  eingeführt, die den Curie-Punkt darstellt, d. h. die Temperatur, bei welcher die Umwandlung des ferromagnetischen in den paramagnetischen Zustand stattfindet.

<sup>13)</sup> Die Zahl der Weißschen Magnetonen ergibt sich aus  $p = 14.07 \sqrt{C}$ .

ment mit der erwiesen, die dem Eisen-Ion zukommt, jedoch mit beträchtlichen Variationen der Größe  $\theta$ , die in den genannten Salzen negative und ziemlich hohe Werte erreicht. Dagegen ist  $\theta$  klein, praktisch zu vernachlässigen, bei den Eisensalzen des Cupferrons, der Benzhydroxamsäure, des Acetyl-acetons und bei den Eisensalzen der Phenole, bei denen das Eisen auch die Susceptibilität des Eisen-Ions zeigt. Welo nahm an, daß die hohen negativen Werte von  $\theta$  sich aus dem Einfluß der Dipolmomente der Anionen ergeben, besonders bei den polynuclearen Komplexen.

Aus den angeführten Resultaten läßt sich schließen, daß die nicht ionisierten oder komplexen Salze des Eisens sich in drei Klassen teilen lassen: a) die vom Typus des Ferricyanids, bei denen die aus dem Wert C abgeleitete Zahl der Weißschen Magnetonen sich zu 11.5 ergibt, bei denen man nämlich mit Bose den Eintritt von vier Elektronen in das 3d-Niveau annehmen muß; b) die vom Typus der Eisen-acetate, bei denen mit ziemlich hohen und negativen Werten von  $\theta$  sich aus der Konstanten C eine Zahl von Magnetonen ergibt, die entsprechend der des Eisen-Ions nahe bei 29.4 liegt, und bei denen sich daher eine starke, vom Anion herrührende Abschwächungs-Wirkung, aber kein Übergang von Elektronen zum 3d-Niveau bemerkbar macht; c) Salze vom Typus des Eisen-acetyl-acetonats, wo kleine Werte von  $\theta$  erscheinen mit einer ebenfalls dem Eisen-Ion entsprechenden Magnetonen-Zahl.

Wir sind im Begriffe zu untersuchen, ob die angeführten, auf eine begrenzte Anzahl von Salzen beschränkten Resultate sich auch auf andere Gruppen von Komplexen des Eisens ausdehnen lassen; ferner ob sich die Schlußfolgerungen allgemein auf Komplexe der anderen Metalle der Eisen-gruppe anwenden lassen.

In Fortsetzung der von uns schon ausgeführten Arbeiten über verschiedene komplexe Cyanide<sup>14)</sup> und besonders über die Eisen-xanthogenate und -nitroso-xanthogenate<sup>15)</sup>, haben wir die Versuche auf eine große Reihe von Dithio-carbamaten ausgedehnt und dabei sehr interessante Resultate für die angeführten Erörterungen gewonnen. Zum Vergleich haben wir die Untersuchungen auch auf einige Dithio-carbamate und Xanthogenate des Nickels, Kobalts, Mangans, ferner auf Nickelsalze der  $\alpha$ -Di-oxime und die Acetyl-acetonate dieser Metalle ausgedehnt.

Die Dithiocarbamate gehören den folgenden Gruppen an:

- |  |   |
|--|---|
| 1. (R.HN.CS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ni     | (R'R''N.CS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ni     |
| 2. (R.HN.CS <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Co     | (R'R''N.CS <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Co     |
| 3. (R.HN.CS <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Fe     | (R'R''N.CS <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Fe     |
| 4. (R.HN.CS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Fe, NO | (R'R''N.CS <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Fe, NO |
| 5. —————                                       | (R'R''N.CS <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Mn     |

Bisher waren aus den Untersuchungen von M. Delépine nur einige Dithiocarbamate des Nickels und Kobalts bekannt; von Eisensalzen war nur das Di-isobutyl-dithiocarbamat isoliert worden<sup>16)</sup>; die Mangansalze waren nur in Lösung untersucht worden; die Nitrososalze wurden zum erstenmal von dem einen von uns<sup>17)</sup> erhalten.

<sup>14)</sup> Szegő u. Ostinelli, loc. cit.

<sup>15)</sup> Cambi u. Szegő, Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [6] **13**, 93 [1931].

<sup>16)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 981 [1908].

<sup>17)</sup> Cambi u. Cagnasso, Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [6] **13**, 254 [1931].

Die Salze, die wir in unseren Tabellen anführen, werden an anderer Stelle beschrieben; wegen der Herstellungs-Methoden verweisen wir auf die zitierten vorhergehenden Veröffentlichungen, auf die wir auch in bezug auf die angewandten Meßmethoden verweisen. Wir betonen, daß die Messungen alle bei 15–20° ausgeführt wurden, und daß die Zahl der Weißschen Magnetonen nach der Formel:

$$p = \frac{\sqrt{3 RT \cdot \chi_A}}{1123,5} = 7,6 \sqrt{\chi_A \cdot 10^6}$$

errechnet wurde.

Wir benutzten durch Analysen kontrollierte Produkte; in vielen Fällen wurden die Bestimmungen mit verschiedenen Proben desselben, nach verschiedenen Methoden hergestellten Salzes ausgeführt. Das Molekulargewicht ergab sich in jedem Fall als einfach in Benzol und Bromoform, Lösungsmittel, in denen die beschriebenen Salze löslich sind. Einige Eisensalze (Diisobutyl-, Piperidyl- und Nitroso-monobenzyl-) wurden auch in Chloroform-Lösung der magnetischen Messung unterworfen. Die erhaltene Suszeptibilität stimmte mit der des festen krystallinen Salzes überein.

Tabelle I.

Substanzen	$\chi \times 10^6$ (20°)	$\chi_A \times 10^6$	p
Äthyl-xanthogenat, $(C_2H_5O \cdot CS_2)_2Ni$ .....	–0.406	+ 20.0	1.0
N-Äthyl-dithiocarbamat, $(C_2H_5 \cdot NH \cdot CS_2)_2Ni$ .....	–0.345	+ 39.0	1.5
N-Piperidyl-dithiocarbamat, $(C_5H_{10}N \cdot CS_2)_2Ni$ .....	+ 0.057	+ 222.6	3.6
N,N-Dibenzyl-dithiocarbamat, $(C_{14}H_{14}N \cdot CS_2)_2Ni$ .....	–0.053	+ 16.0	1.0
Dicyandiamidin, $(C_2H_5ON_4)_2Ni, 2H_2O$ .....	+ 0.101	+ 154.0	3.0
Isonitroso-guanidin, $(CH_3ON_4)_2Ni$ .....	+ 0.663	+ 225.6	3.6
Dimethyl-glyoxim, $(C_4H_9O_2N_2)_2Ni$ .....	–0.335	+ 50.0	1.7
Diphenyl-glyoxim, $(C_{14}H_{13}O_2N_2)_2Ni$ .....	–0.476	+ 48.0	1.7
Acetyl-aceton, $(C_5H_7O)_2Ni$ .....	+ 19.31	+ 5071	17.1
Acetyl-aceton, $(C_5H_7O)_2Ni, 2C_5H_5 \cdot OH$ .....	+ 12.46	+ 4432	16.0
Acetyl-aceton, $(C_5H_7O)_2Ni, 2C_5H_5N$ .....	+ 9.72	+ 4242	15.7

Tabelle II.

Substanzen	$\chi \times 10^6$ (20°)	$\chi_A \times 10^6$	p
Äthyl-xanthogenat, $(C_2H_5O \cdot CS_2)_3Co$ .....	–0.327	+ 65.0	1.9
N-Äthyl-dithiocarbamat, $(C_2H_5 \cdot HN \cdot CS_2)_3Co$ .....	–0.394	+ 48.0	1.6
N-Piperidyl-dithiocarbamat, $(C_5H_{10}N \cdot CS_2)_3Co$ .....	–0.274	+ 153.0	3.0
N,N-Dimethyl-dithiocarbamat, $(C_2H_6N \cdot CS_2)_3Co$ .....	–0.350	+ 71.0	2.0
Acetyl-aceton, $(C_5H_7O)_3Co$ <sup>18)</sup> .....	+ 0.57	+ 369.4	4.6
Acetyl-aceton, $(C_5H_7O)_3Co$ <sup>19)</sup> .....	+ 30.2	+ 7871	21.3

<sup>18)</sup> Ishiwara, Reports Tohoku Univ. 5, 53 [1916].

<sup>19)</sup> Weiß u. Feytis, Compt. rend. Acad. Sciences 152, 690 [1911].

Tabelle III.

Substanzen	$\chi \times 10^6$ (20°)	$\chi_A \times 10^6$	p
Äthyl-xanthogenat, $(C_2H_5O.CS_2)_3Fe$ .....	+ 6.93	+ 3 100	13.3
Benzyl-xanthogenat, $(C_7H_7O.CS_2)_3Fe$ .....	+ 3.68	+ 2523	12.1
<i>N</i> -Methyl-dithiocarbamat, $(CH_3.NH.CS_2)_3Fe$ .....	+ 40.55	+ 15321	29.7
<i>N</i> -Äthyl-dithiocarbamat, $(C_2H_5.NH.CS_2)_3Fe$ .....	+ 34.0	+ 14443	28.9
<i>N</i> -Propyl-dithiocarbamat, $(C_3H_7.NH.CS_2)_3Fe$ .....	+ 25.5	+ 11900	26.2
<i>N</i> -Benzyl-dithiocarbamat, $(C_7H_7.NH.CS_2)_3Fe$ .....	+ 24.3	+ 14954	29.4
<i>N,N</i> -Dimethyl-dithiocarbamat, $(C_2H_5N.CS_2)_3Fe$ .....	+ 15.2	+ 6534	19.4
<i>N,N</i> -Diäthyl-dithiocarbamat, $(C_4H_{10}N.CS_2)_3Fe$ .....	+ 16.7	+ 8635	22.3
<i>N,N</i> -Dipropyl-dithiocarbamat, $(C_6H_{14}N.CS_2)_3Fe$ .....	+ 14.4	+ 8776	22.5
<i>N,N</i> -Di- <i>n</i> -butyl-dithiocarbamat, $(C_8H_{18}N.CS_2)_3Fe$ .....	+ 18.4	+ 12732	27.1
<i>N,N</i> -Di-isobutyl-dithiocarbamat, $(C_8H_{18}N.CS_2)_3Fe$ ..	+ 4.87	+ 3682	14.6
<i>N,N</i> -Methyl-phenyl-dithiocarbamat, $(C_7H_7N.CS_2)_3Fe$ ..	+ 4.35	+ 2965	13.1
<i>N,N</i> -Äthyl-phenyl-dithiocarbamat, $(C_8H_{10}N.CS_2)_3Fe$ ..	+ 13.7	+ 9143	23.0
<i>N,N</i> -Isoamyl-phenyl-dithiocarbamat, $(C_{11}H_{16}N.CS_2)_3Fe$ .....	+ 5.5	+ 4672	16.4
<i>N</i> -Piperidyl-dithiocarbamat, $(C_6H_{10}N.CS_2)_3Fe$ .....	+ 12.1	+ 6621	19.6
<i>N,N</i> -Dibenzyl-dithiocarbamat, $(C_{14}H_{14}N.CS_2)_3Fe$ .....	+ 12.8	+ 7201	20.4
<i>N,N</i> -Äthyl-cyclohexyl-dithiocarbamat, $(C_8H_{16}N.CS_2)_3Fe$ .....	+ 4.47	+ 3374	14.0
<i>N</i> -Piperazyl-dithiocarbamat, $\frac{1}{2}[(C_4H_4N.CS_2)_2]_3Fe_2$ ..	+ 21.6	+ 9320	23.2
Acetyl-aceton, $(C_5H_7O_2)_3Fe^{20}$ .....	+ 42.2	+ 15066	29.5

Tabelle IV.

Substanzen	$\chi \times 10^6$ (20°)	$\chi_A \times 10^6$	p
Dinitroso-Äthylxanthogenat, $(C_2H_5O.CS_2)_2Fe(NO)_2$ ..	- 0.329	+ 61	1.9
Nitroso- <i>N</i> -Methyl-dithiocarbamat, $(CH_3NH.CS_2)_2Fe.NO$ .....	+ 0.536	+ 290	4.1
Nitroso- <i>N</i> -Äthyl-dithiocarbamat, $(C_2H_5NH.CS_2)_2Fe.NO$ .....	+ 0.702	+ 381	4.7
Nitroso- <i>N</i> -Benzyl-dithiocarbamat, $(C_7H_7NH.CS_2)_2Fe.NO$ .....	+ 0.409	+ 420	4.9
Nitroso- <i>N,N</i> -Dimethyl-dithiocarbamat, $(C_2H_5N.CS_2)_2Fe.NO$ .....	+ 4.19	+ 1525	9.4
Nitroso- <i>N,N</i> -Diäthyl-dithiocarbamat, $(C_4H_{10}N.CS_2)_2Fe.NO$ .....	+ 3.33	+ 1476	9.2
Nitroso- <i>N,N</i> -Diisobutyl-dithiocarbamat, $(C_8H_{18}N.CS_2)_2Fe.NO$ .....	+ 2.22	+ 1405	9.0
Nitroso- <i>N,N</i> -Methyl-phenyl-dithiocarbamat, $(C_7H_7N.CS_2)_2Fe.NO$ .....	+ 2.14	+ 1210	8.4
Nitroso- <i>N,N</i> -Äthyl-phenyl-dithiocarbamat, $(C_8H_{10}N.CS_2)_2Fe.NO$ .....	+ 3.13	+ 1720	9.9
Nitroso- <i>N</i> -Piperidyl-dithiocarbamat, $(C_6H_{10}N.CS_2)_2Fe.NO$ .....	+ 2.86	+ 1377	8.9
Nitroso- <i>N</i> -Piperazyl-dithiocarbamat, $(C_4H_4N.CS_2)_2Fe.NO$ .....	+ 5.34	+ 1716	9.9
$(Fe.NO)SO_4 \cdot 7H_2O$ in wäßriger Lösung .....	+ 12.35	ca. 4000	15.2

<sup>20)</sup> Welo, loc. cit.

Tabelle V.

Substanzen	$\chi \times 10^6$ (20°)	$\chi_A \times 10^6$	P
<i>N,N</i> -Diisobutyl-dithiocarbamat, $(C_8H_{18}N.CS_2)_3Mn \dots$	+ 14.10	+ 9834	23.8
<i>N</i> -Piperidyl-dithiocarbamat, $(C_5H_{10}N.CS_2)_3Mn \dots\dots$	+ 18.84	+ 10311	24.4
<i>N,N</i> -Dibenzyl-dithiocarbamat, $(C_{14}H_{14}N.CS_2)_3Mn \dots$	+ 12.00	+ 10957	25.1
Acetyl-aceton, $(C_8H_7O_2)_3Mn \dots\dots\dots$	+ 28.60	+ 10226	24.3

## Besprechung der Resultate.

Nickel. Bisher hielt man das diamagnetische Verhalten des Cyanids  $Ni(CN)_2$  und des Salzes  $K_2Ni(CN)_4$  für anomal. Unsere Ergebnisse zeigen, daß sich diese Salze in eine große Klasse von Nickelverbindungen, die sich innerhalb der Fehlergrenze der Messungen und der möglichen Reinheit dieser Salze diamagnetisch verhalten, einreihen lassen.

Mit Bose können wir annehmen, daß sich in dieser Klasse von Verbindungen das 3d-Niveau des  $Ni^{++}$ -Ions ergänzt durch Bildung der homöopolaren Bindung mit dem 4s-Niveau, nach dem Schema<sup>21)</sup>:

3d	4s	Salze mit dem Acetonyl-acetonat, das sowohl im einfachen Zustand, wie mit Alkohol oder Pyridin verknüpft das gleiche magnetische Moment mit den einfachen Nickelsalzen zeigt.
. .		
NiX <sub>2</sub>	o o	
. o		
. o		

Wir sehen also, daß auch beim Nickel die Bildung von nicht dissoziierten und in Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante löslichen Salzen nicht genügt, um den Übergang von Elektronen zum 3d-Niveau zu bewirken. Die Elektronenstruktur des inneren Komplexes hängt also von der Natur des Anions ab.

Aus unseren Beobachtungen läßt sich ableiten, daß für Nickel die Gegenwart von Stickstoff oder Schwefel nötig ist, damit der diamagnetische Zustand eintritt. Das Vorhandensein einer direkten Bindung zwischen Stickstoff und Nickel in den Oximen, sowie in dem Cyanid<sup>22)</sup> wird ebenfalls immer wahrscheinlicher.

Kobalt. Die Kobalt-dithiocarbamate zeigen eine den Nickelsalzen durchaus analoge magnetische Suszeptibilität, sie sind nämlich diamagnetisch, Auch in diesem Fall nehmen wir mit Bose die Konfiguration:

3d	4s	mit vollständigen 3d- und 4s-Niveaus an. Das Kobalt-acetylacetonat erscheint nach den Angaben von Ishiwara <sup>23)</sup> diamagnetisch. Ebenfalls diamagnetisch sind die Kobalt-oxalate <sup>24)</sup> . Daher resultieren beim Kobalt auch Verbindungen mit den Anionen diamagnetisch, die mit Nickel, Eisen und Mangan paramagnetische Komplexe liefern (bei denen
. .		
CoX <sub>3</sub>	o	
. o	o	
. o		

das Metall dieselbe Suszeptibilität besitzt wie das entsprechende Ion). Diese Tatsache läßt sich mit aller Wahrscheinlichkeit auf das kleine

<sup>21)</sup> Mit . werden die eigenen Elektronen des Ions bezeichnet, und mit o die vom Anion zugeführten. <sup>22)</sup> Ann. Chim. analyt. appl. 17, 55 [1927]; B. 61, 103 [1928].

<sup>23)</sup> Reports Tohoku Univ. 5, 53 [1916].

<sup>24)</sup> Feytis, Compt. rend. Acad. Sciences 152, 710 [1911]; Rosenbohm, Ztschr. physikal. Chem. 93, 708 [1919].

Atomvolumen des Metalls zurückführen. Wir führen zum Vergleich den von Weiß und Feytis gemessenen Wert der Suszeptibilität des Kobaltoacetylacetonats an, der praktisch gleich dem des Kobalto-Ions ist.

Eisen. Die Eisen-dithiocarbamate zeigen den Einfluß der Natur und Struktur des Anions in einem bisher in keinem Fall angetroffenen Maße. Die Dithiocarbamate, die das primäre Radikal  $-\text{NH}\cdot\text{R}$  enthalten, ergeben im allgemeinen 29 Weißsche Magnetonen, was für die einfachen Eisensalze charakteristisch ist, und sind, was die magnetische Suszeptibilität anbetrifft, ganz analog dem Eisen-acetylacetonat und dem Eisensalz des Nitroso-phenylhydroxylamins<sup>26)</sup>. Aber bei den Derivaten, die das sekundäre Radikal  $-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$  enthalten, werden die beträchtlichsten Veränderungen der Suszeptibilität auch bei wenig bedeutenden Veränderungen der Alkyl-, Alicyl- und Arylreste beobachtet. Charakteristisch ist das Beispiel der beiden Dithiocarbamate, des normalen und Di-isobutyl-dithiocarbamats. Wir haben eine Reihe von Werten beobachtet, die, nach der Formel von Langevin berechnet, 14 bis 27 Weißsche Magnetonen gaben.

Wir haben die Messungen noch nicht bei tiefen Temperaturen ausführen können, um die Formel von Curie-Weiß anzuwenden, aber aller Wahrscheinlichkeit nach stehen wir vor analogen Fällen, wie die von Wiedemann, Hagen und Welo bei den Eisensalzen der organischen Säuren beobachteten. Sehr wahrscheinlich ergeben die Dithio-carbaminsäure-Derivate der sekundären Amine eine Reihe mit der Natur und Struktur des Anions variabler Größen  $\theta$ , die ziemlich hohe negative Werte erreichen können. Wir behalten uns vor, demnächst auf diesen Gegenstand zurückzukommen, wollen aber von vorneherein bemerken, daß die intensiven Abschwächungs-Wirkungen, die sich bei vielen der von uns untersuchten Salze bemerkbar machen, in Übereinstimmung mit der Annahme eines Einflusses der Dipolmomente des Anions sein werden. In unserem Fall ist es tatsächlich die Dithio-carbaminsäuregruppe, die Anlaß zu ausgeprägten Dipolen geben kann.

Es sei daran erinnert, daß das verschiedene magnetische Verhalten der Dithiocarbamate, die eine Gruppe  $-\text{NH}(\text{R})$  enthalten im Vergleich mit denen, die das Radikal  $-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$  tragen, ihrem ganz verschiedenen chemischen Charakter entspricht, wie von dem einen von uns<sup>26)</sup> schon erläutert wurde. Die Nitroso-dithiocarbamate des Eisens sind charakterisiert durch die Unabhängigkeit der Suszeptibilität von den Dithio-carbaminsäure-Resten. Die Einführung von NO führt in allen von uns bei den Dithiocarbamaten der sekundären Amine untersuchten Fällen zu derselben Suszeptibilität mit Werten, die ziemlich nahe 1 Bohrschen Magneton (8.6 Weißsche Magnetonen) liegen. Die von den primären Aminen abgeleiteten Nitrososalze zeigen eine ebenfalls konstante, aber nur ungefähr halb so große Suszeptibilität, wie die der vorigen. Wir sind im Begriffe, unsere Untersuchung auf diesen Gegenstand weiter auszudehnen, aber die beträchtliche Erniedrigung der Suszeptibilität durch die Verknüpfung von NO mit Eisen, die offenbar nach Bose immer den Eintritt von Elektronen in das 3d-Niveau herbeiführt, scheint allgemein zu sein.

Aus alledem läßt sich schließen, daß die Eisen-dithiocarbamate sich sämtlich dem Struktur-Typus der Acetyl-acetonate und der analogen Salze einfügen.

<sup>26)</sup> Welo, loc. cit.

<sup>26)</sup> Cambi u. Cagnasso, loc. cit.

Bei ihrer Bildung wird kein Übergang von Elektronen in das 3d-Niveau erfolgen. Sie könnten dem Schema:

3d	4s	4p	entsprechen. Bei den Dithiocarbamaten mit dem
.	o	o o	Rest $-N(R')(R'')$ wird sich daher die intensive
.	o	o o	Abschwächungs-Wirkung zeigen, von der schon
FeX <sub>3</sub>	.	.	gesprochen wurde. Die Nitroso-dithiocarbamate
			schließlich werden den Übergang von Elektronen in
			das 3d-Niveau zeigen mit einer Struktur, die 1 Bohr-
			schenschen Magneton entspricht. Dieser Übergang steht

auch im Einklang mit der relativ größeren Beständigkeit der Nitroso-dithiocarbamate im Vergleich zu den entsprechenden Eisen-dithiocarbamaten.

Mangan. Die von uns untersuchten Mangan-dithiocarbamate haben eine dem Mangan-Ion entsprechende magnetische Suszeptibilität (4 Bohrsche Magnetonen = 24.4 Weißsche Magnetonen). Das von uns ebenfalls untersuchte Acetyl-acetonat verhält sich analog.

Auch beim 3-wertigen Mangan vollzieht sich analog wie beim 3-wertigen Eisen bei der Bildung der inneren Komplexe kein Übergang von Elektronen in das 3d-Niveau. Übrigens zeigen sich auch Analogien im Verhalten zwischen den beschriebenen Salzen und den entsprechenden Ferrisalzen.

#### 422. Satish Chandra De und Paresh Chandra Dutta: Über Farbstoffe, die sich vom Phenanthrenchinon ableiten: Chin- oxalino-phenanthrazine.

[Aus d. Chem. Laborat. d. G. B. B. College, Muzaffarpur, Bihar u. Orissa. Indien.]  
(Eingegangen am 29. Juni 1931.)

Die Azine nehmen als Farbstoff-Klasse vom praktischen Gesichtspunkt aus eine sehr bedeutende Stellung ein. Nicht nur sind manche von ihnen durch den Glanz ihrer Farbe charakterisiert, sondern es können alle Farbnuancen vom hellsten Gelb bis zum tiefsten Schwarz in dieser Reihe hergestellt werden.

Die Farben der von Watson und Dutt<sup>1)</sup> beschriebenen Phenanthrophenazine erstrecken sich nur vom Gelb bis zum Braun und sind niemals sehr dunkel. Um tiefere Farbtöne in den Phenanthrazin-Reihen zu erhalten, stellten Sircar und Dutt<sup>2)</sup> eine Reihe von Phenanthro-naphthazinen her, die obwohl dunkler in der Nuance als die entsprechenden Phenanthrophenazine, doch nicht den Erwartungen entsprachen. Darauf zeigten Sircar und Dutt<sup>3)</sup>, daß die Farbe der Phenanthrophenazine leicht vertieft werden kann, und daß glänzendere und vollere Nuancen durch die Einführung eines neuen heterocyclischen Azin-Ringes in die Moleküle erzielt werden können, nämlich unter Bildung von Phenanthrophenazin-azinen. Die vorliegende Untersuchung wurde zu dem Zweck unternommen, zu prüfen, welchen Einfluß die Einführung eines neuen, mit dem anderen verknüpften, chromophoren Azin-Ringes auf die Farbe der Monoazine, im besonderen der Phenanthrophenazine (loc. cit.), ausüben würde.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London **119**, 1211 [1921].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London **121**, 1944 [1922].

<sup>3)</sup> Journ. Indian chem. Soc. **1**, 201 [1924].