

### 133. L. Cambi und L. Szegö: Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen (II. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 27. März 1933.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir bereits über das magnetische Verhalten einer Reihe innerer Komplexverbindungen der Metalle der ersten Übergangsreihe des periodischen Systems berichtet, unter besonderer Berücksichtigung der verschiedenen substituierten Dithio-carbamate und einiger Xanthogenate dieser Metalle. Es wurden hierbei die Ergebnisse unserer Messungen mit den theoretisch abgeleiteten Elektronen-Strukturen der Komplexe verglichen; hierbei wurde festgestellt, daß die in den betrachteten Fällen mögliche Elektronen-Struktur auf zwei grundlegende Typen zurückgeführt werden kann, und zwar auf 1) Komplexe, in welchen durch Eintritt der vom Säurerest gelieferten Elektronen in das 3d-Niveau die magnetische Suszeptibilität des Zentralatoms eine bedeutende Änderung erfährt, wie in den typischen Komplexverbindungen, 2) Komplexe, in denen das Metallatom die gleiche Suszeptibilität aufweist, wie das in gleichem Oxydationsgrad vorliegende Ion, in denen nämlich das 3d-Niveau keinerlei Veränderung in der Zahl der Elektronen erfährt.

Eine große Zahl von Eisen(III)-salzen, die von uns untersucht wurden, und insbesondere Dithio-carbamate vom Typus  $[(R')(R'')N \cdot CS_2]_3Fe$  ergaben dagegen Werte, die weder der einen noch der anderen Klasse entsprachen, sondern zwischen diesen beiden Grenzwerten lagen, für die man im Falle des 3-wertigen Eisens 1 bzw. 5 Bohrsche Magnetonen berechnet.

In Verbindung damit wurde in unserer ersten Mitteilung auf einige Beobachtungen von H. Welo<sup>2)</sup> verwiesen, in denen dieser Forscher für zahlreiche Eisenverbindungen Werte feststellen konnte, welche den von uns gefundenen nahe kommen, die aber, vermittels der Weiss-Curieschen Gleichung  $\chi_A(T-\theta) = C$  abgeleitet, hohen und negativen  $\theta$ -Werten entsprechen. Es wurde diesbezüglich daran erinnert, daß Welo dieses eigenartige Verhalten auf ein starkes intramolekulares Feld zurückführte, das auf der polypolaren Natur des Komplexes beruht.

Um festzustellen, ob es sich auch in unserem Falle um gleiche Ursachen handelte, haben wir unsere Versuche auf ein weiteres Temperatur-Gebiet ausgedehnt und unsere Messungen zwischen 84° und 350° K (= absol. Temp.) ausgeführt. Wir benützten dazu die bereits beschriebene Versuchsanordnung<sup>3)</sup>. Zur Temperatur-Messung verwendeten wir 5 hintereinander geschaltete Kupfer-Konstantan-Thermo-elemente, die ein genaues Ablesen gestatten. Die Temperaturen wurden durch flüssige Luft, Kohlensäureschnee-Aceton und siedendes Benzol erzeugt.

Hierbei ergaben sich aber Werte, die einen ganz anderen Gang mit der Temperatur zeigten, als die von Welo untersuchten Verbindungen. Die Temperatur-Abhängigkeit der Suszeptibilität scheint in diesen Fällen weit verwickelter zu sein, als dies aus der Weiss-Curieschen Gleichung folgt.

<sup>1)</sup> B. 64, 2591 [1931].

<sup>2)</sup> Philos. Magazine [7] 6, 481 [1928].

<sup>3)</sup> Szegö u. Ostinelli, Gazz. chim. Ital. 60, 926 [1930].

In Tabelle und Abbild. 1 sind Angaben der Atom-Suszeptibilität einiger Verbindungen enthalten, welche die Weiss-Curiesche Gleichung mit hohen und negativen  $\Theta$ -Werten befolgen und hier mit den mono-substituierten Dithio-carbamaten und dem von Onnes<sup>4)</sup> gemessenen Eisen(III)-ammoniakalun verglichen werden.

Tabelle I.

Substanzen	$\chi_A \cdot 10^6$ bei				O	p
	350° K	291° K	194° K	84° K		
$[\text{Fe}_3(\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3)_6(\text{OH})_2\text{Cl}, 7\text{H}_2\text{O}] \dots\dots$	4121	4290	4687	5400	-705	29.1
$[\text{Fe}_3(\text{O}_2\text{CH})_6] \cdot [\text{Fe}(\text{O}_2\text{CH})_6]_2, 8\text{H}_2\text{O} \dots\dots$	-	5185	6180	6960	-530	29.1
$\text{Fe}(\text{S}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3)_3 \dots\dots\dots$	11635	13685	20380	37490	-27	29.5
$\text{Fe}(\text{S}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_3 \dots\dots\dots$	11530	13900	19760	37460	-30	29.5

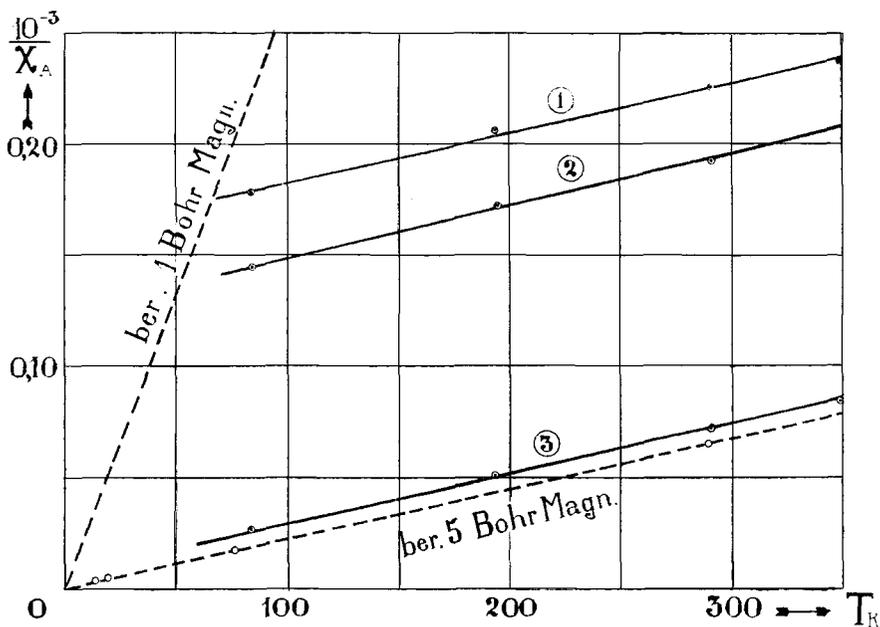


Fig. 1.

- 1)  $[\text{Fe}_3(\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3)_6(\text{OH})_2\text{Cl}, 7\text{H}_2\text{O}]$  2)  $[\text{Fe}_3(\text{O}_2\text{CH})_6] \cdot [\text{Fe}(\text{O}_2\text{CH})_6]_2, 8\text{H}_2\text{O}$   
 3)  $\text{Fe}(\text{S}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3)_3$  und  $\text{Fe}(\text{S}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_3$   
 o  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 24\text{H}_2\text{O}$  nach Onnes.

In Tabelle und Abbild. 2 sind die Messungen an den mit normalen Radikalen di-substituierten Dithio-carbamaten wiedergegeben. Aus dem Verlauf der Kurven ist zu ersehen, daß diese Verbindungen nicht im mindesten der Weiss-Curieschen Gleichung gehorchen, sondern ein von Fall zu Fall verschiedenes, charakteristisches Verhalten aufweisen, das in manchem

4) *Proceed. Roy. Acc. Sc. Amsterdam* **15**, 322 (1912).

Tabelle 2.

Substanzen	$\chi_A \cdot 10^6$ bei			
	350° K	291° K	194° K	84° K
Fe [S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> .....	7230	6550	5280	5550
Fe [S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> .....	8140	8480	7870	7220
Fe [S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> .....	8140	8550	7045	3930
Fe [S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> .....	10490	12730	16480	9020
Fe [S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> N(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> .....	8940	8910	8530	7290
Fe [S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> N(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> .....	7240	6450	5050	6500
Fe [S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> N(C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> .....	7690	6880	4730	6070
Fe [S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> N(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> .....	6850	6300	4490	5860
Fe [S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> N(C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> .....	7150	6220	4900	6250
Fe [S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> N(C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> .....	7650	5290	3750	4150

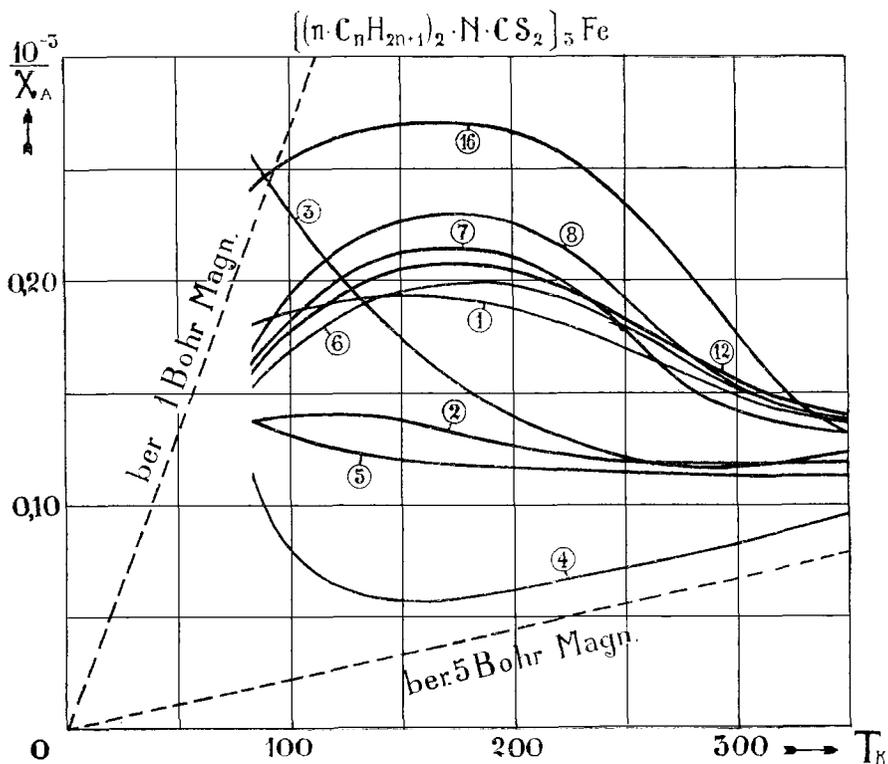


Fig. 2.

Die Zahlen der Kurven beziehen sich auf die Kohlenstoffatom-Zahlen der substituierenden Radikale der normalen Reihe.

an die von Ishiwara<sup>5)</sup> und Klemm<sup>6)</sup> an Kupferverbindungen erhaltenen Werte erinnert. Die magnetische Suszeptibilität der Komplexe dieser Gruppe bei verschiedenen Temperaturen läßt auch tiefgreifende Einflüsse der ver-

<sup>5)</sup> Sc. Rep. Tohoku Univ. **3**, 303 [1914], **4**, 213 [1915], **5**, 53 [1916].

<sup>6)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **203**, 104 [1931].

schiedenen Radikale auf das Eisenatom erkennen. Konstitutive Einflüsse isomerer Alkyle (Propyl- und Butylradikale) offenbaren sich übrigens in stärkstem Maße auch in unseren a. a. O.<sup>7)</sup> mitgeteilten Versuchen.

Zur Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens der di-substituierten Dithio-carbamate gegenüber den das primäre Amin -NH.R enthaltenden haben wir angenommen, daß dieser Unterschied auf der in der Molekel durch die Radikale -NH.R bzw. -N(R')(R'') hervorgerufenen, mehr oder weniger intensiven Polarität beruht; wir haben infolgedessen unsere Untersuchungen auf die einfachen Dithio-salze vom Typus (R.CS<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Fe ausgedehnt, in denen die Möglichkeit der Bildung eines Dipoles durch den Aryl- oder Alkylrest weitestens vermindert ist.

In Einklang mit den Beobachtungen von Houben<sup>8)</sup> wurde festgestellt, daß sämtliche Dithio-säuren Eisen(III)-salze bilden, die ausgesprochen inneren Komplexcharakter haben. Tabelle und Abbild. 3 enthalten die

Tabelle 3.

Substanzen	$\chi_A \cdot 10^6$ bei			
	350° K	291° K	194° K	84° K
Fe(S <sub>2</sub> C.O.C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> .....	3500	3140	3640	6170
Fe(NO)(S <sub>2</sub> C.NC <sub>3</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>2</sub> .....	1270	1525	2270	3530
Fe(S <sub>2</sub> C.C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> .....	1885	2205	2765	3410
Fe(S <sub>2</sub> C.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .Br-p) <sub>3</sub> .....	1707	1935	2416	2286
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> .....	2003	2346	3330	5610

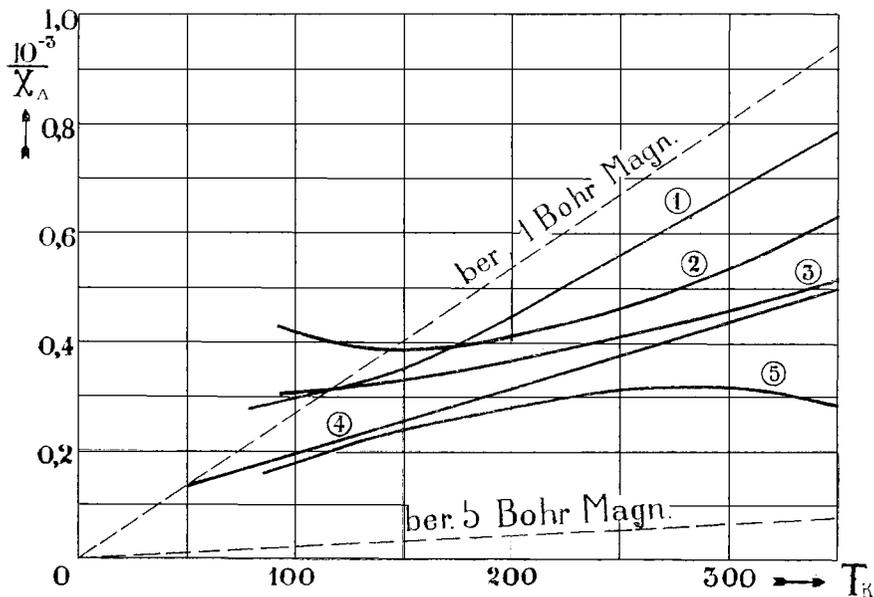


Fig. 3.

- 1) Fe(NO)(S<sub>2</sub>C.NC<sub>3</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>      2) Fe(S<sub>2</sub>C.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.Br-p)<sub>3</sub>  
 3) Fe(S<sub>2</sub>C.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>      4) K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>      5) Fe(S<sub>2</sub>C.O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

<sup>7)</sup> Rend. R. Acc. Lincei [15] 6, I 266, 329 [1932].

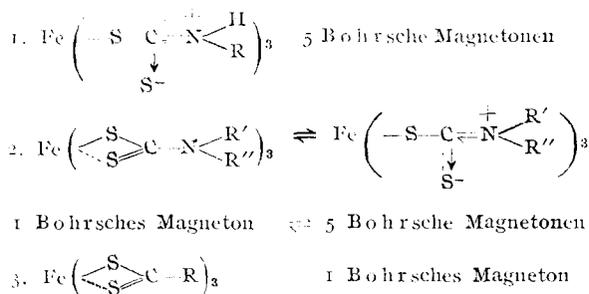
<sup>8)</sup> B. 39, 3219 [1906], 40, 1303, 1725 [1907].

Suszeptibilitäts-Werte der leichter zugänglichen und rein darstellbaren Dithio-verbindungen. Wir fügen in der gleichen Tabelle die Werte des Äthyl-xanthogenates und Nitroso-piperidyl-dithiocarbamates, sowie zum Vergleich unsere Messungen an Kaliumferricyanid bei, dessen Atom-Suszeptibilität wir in guter Übereinstimmung mit Ishiwara (l. c.) bestimmt haben<sup>9)</sup>.

Bei tiefen Temperaturen läßt sich in einigen Fällen ein Unterschreiten der für 1 Bohrsches Magnetron berechneten Werte feststellen. Dieses Verhalten erinnert an die Beobachtung von Klemm (l. c.) an Kupfersalzen, bei welchen dieser Autor zur Erklärung der niedrigen Suszeptibilitäten, unterhalb gewisser Temperaturen, intrametallische Bindung annimmt.

Bei Beschränkung der Diskussion auf die von uns untersuchten Dithio-verbindungen ergibt sich, daß in den 4 Gruppen: 1.  $(R.HN.CS_2)_3Fe$ , 2.  $[(R')(R'')N.CS_2]_3Fe$ , 3.  $(R.O.CS_2)_3Fe$ , 4.  $(R.CS_2)_3Fe$  die Verbindungen der ersten Reihe sich wie typische Eisen(III)-salze verhalten und das Weiss-Curiesche Gesetz mit 5 Bohrschen Magnetonen (29.4 Weissischen Magnetonen) und niedrigen  $\theta$ -Werten genau befolgen, die Vertreter der 3. und 4. Reihe sich analog dem Kaliumferricyanid verhalten, d. h. 1 Bohrschen Magnetron nahe Werte aufweisen. Die 2. Gruppe dagegen zeigt eine Suszeptibilität, die je nach der Temperatur zwischen den für das 3-wertige Eisen berechneten Grenzwerten schwankt.

Wir erwähnten bereits, daß bei den di-substituierten Dithio-carbamaten das magnetische Verhalten der Eisenverbindungen auf einem Gleichgewicht zwischen zwei magnetisch-isomeren Formen beruht, deren eine die Elektronen-Struktur der 1. Gruppe mit 5 Elektronen, die andere die der 4. Gruppe mit 9 Elektronen im 3d-Niveau besitzt. Aus unseren Versuchen folgt, daß dieses Gleichgewicht allenfalls von der Temperatur abhängt und außerdem durch die Intensität des in der Molekel vorhandenen Dipoles beeinflußt wird. Wir können so folgende Struktur-Schemen annehmen, denen wir natürlich nur eine formelle Bedeutung zuschreiben:



Diese Annahme führt uns zur Erkenntnis, daß der stärkste Dipol in den mono-substituierten Dithio-carbamaten vorliegt, und daß er die größte Deformation in der Elektronen-Struktur der Molekel verursacht, sowie den Eintritt der Elektronen in das 3d-Niveau des Eisenatoms verhindert.

<sup>9)</sup> Auch das von uns vor kurzem gemessene Benzyl-trithiocarbonat,  $Fe(S_2C.S.CH_2.C_6H_5)_3$ , gehört nach seiner Atom-Suszeptibilität und deren Temperatur-Abhängigkeit zu dieser Klasse.

Schwächer scheint die Polarität in den Dithio-carbamaten der sekundären Amine ausgeprägt zu sein, da sie nicht nur von der Temperatur weitgehend beeinflußt wird, die das Verhältnis zwischen den beiden magnetisch-isomeren Formen ändert, sondern überdies von den mit dem Stickstoffatom verbundenen Radikalen abhängt, welche sterisch oder auf andere Art die Intensität des Dipoles zu beeinflussen vermögen.

In Abwesenheit eines Dipoles, z. B. im Falle der einfachen Dithio-salze, besteht keinerlei Hindernis für den Eintritt der homöopolaren Valenz-Elektronen in die tiefer gelegenen Quanten-Bahnen (3d), was zur magnetischen Struktur der echten Komplexverbindungen führt.

Unsere Versuche lassen zum ersten Male die Möglichkeit der gleichzeitigen Existenz von magnetisch-isomeren Formen erkennen, die untereinander im Gleichgewicht sind, wobei letzteres einerseits von der Temperatur, andererseits von der mehr oder weniger polaren Natur des Säure-Radikals abhängt. Es wird auf Grund der vorliegenden Ausführungen angenommen, daß ein derartiges Verhalten allgemeiner Natur sei, oder wenigstens auch in anderen Eisenkomplexverbindungen vorliegt, die wir zu untersuchen beabsichtigen.

---

### 134. Georg-Maria Schwab, Bruno Rosenfeld und Louis Rudolph: Zur Frage des Ketten-Charakters der Katalase-Wirkung.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 27. März 1933.)

Die Theorie von Haber und Willstätter<sup>1)</sup>, nach welcher oxydative Ferment-Reaktionen lange Radikal-Ketten darstellen sollen, stößt bekanntlich auf die Schwierigkeit, die ausgesprochene Spezifität der hier wirkenden Enzyme ausreichend zu erklären, besonders wenn man allen derartigen Reaktionen gemeinsame Kettenträger, wie OH, zuschreibt. Es ist daher besonders wichtig, den angenommenen Ketten-Charakter überhaupt oder doch die unspezifische Natur der Ketten-Träger nachzuprüfen.

Die strenge Methode einer derartigen Prüfung ist die von Bäckström, der in bekannten Arbeiten<sup>2)</sup> Dunkelreaktionen bezüglich ihrer Hemmbarkeit mit der jeweils entsprechenden Lichtreaktion meßbarer Kettenlänge vergleicht. In einer kurzen Mitteilung erklärt D. Richter<sup>3)</sup>, auf diesem Wege auch für die katalatische Hydroperoxyd-Spaltung Hinweise auf ihre Ketten-Natur erhalten zu haben. Es ist wohl weiteres Material abzuwarten, da schon die Ketten-Natur der betreffenden Lichtreaktion nicht befriedigend sichergestellt erscheint (s. Allmand und Style<sup>4)</sup> und andererseits Heidt<sup>5)</sup>).

Eine andere Methode besteht darin, den vermuteten Ketten-Träger direkt zu erzeugen und nachzusehen, ob er in dem Substrat-System Ketten

---

1) F. Haber u. R. Willstätter, B. **64**, 2844 [1931].

2) H. Bäckström, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 1460 [1927]. — H. Alyea u. H. Bäckström, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 90 [1929]. — H. Bäckström u. A. Alyea, Transact. Faraday Soc. **24**, 601 [1928].

3) D. Richter, Nature **129**, 870 [1932].

4) A. Allmand u. D. Style, Journ. chem. Soc. London **1930**, 596, 606.

5) L. Heidt, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2844 [1932].