

selten auch als die Chloride; es seien dafür in Tafel 3 einige wenige Beispiele angeführt, die freilich nicht besagen sollen, daß die Schmelzpunktreihen ausschließlich von dieser Regel beherrscht werden⁴³⁾.

Frau Isolde Vogt-Krieg, Hrn. Claus Thoma und Frau L. ter Haak-Mix danke ich für ihre ausgezeichnete Mitarbeit.

Beschreibung der Versuche

Die in den Tafeln 1 und 2 zusammengestellten 38 Jodide usw. sind charakteristische Vertreter von etwa 150 Salzen, die im Zusammenhang mit dieser Arbeit dargestellt worden sind. Nahezu alle beschriebenen Jodide, Rhodanide, Nitrite, Sulfite und Azide wurden durch Fällen der zugehörigen Bromide in wäßr. Lösung mit Natriumjodid usw. gewonnen. — Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

125. Fritz Kröhnke: Das magnetochemische Verhalten „tieffarbiger“ Salze. — Über tieffarbige Oktacyanowolframate mit organischem Kation*)

[Aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander A.G., Säckingen (Baden)]

(Eingegangen am 16. März 1955)

Salze mit organischem Kation, die durch einen Redox-Gegensatz zwischen Anion und Kation oder infolge Deformation des Anions bathochrom sind, zeigen keinen nennenswerten Paramagnetismus. — Es werden drei redoxbathochrome Oktacyanowolframate(IV) und ihr Verhalten bei der Pseudomorphose beschrieben.

Magnetochemische Messungen an „tieffarbigen“ Salzen mit organischem Kation — untersucht wurden Jodide und Hexacyanoferrate(II) — sind inzwischen von Fräulein Ilse Wahl¹⁾ ausgeführt worden. Dabei beobachtete man zunächst eine oft erhebliche temperaturabhängige Suszeptibilität und einen geringeren Diamagnetismus, als er sich aus den Inkrementen berechnet. Aber diese Abweichungen verschwanden mit höherer Reinigung immer mehr, um nur noch bei drei von acht geprüften Salzen schwach in Erscheinung zu treten: sie könnten hier mit der großen Neigung dieser Salze zusammenhängen, sich oxydativ zu verändern.

Gemessen wurden, bei 294° K, z. Tl. auch bei 90° K., folgende Hexacyanoferrate(II) und Jodide; bei χ_{Mol} -Werten zwischen -150 und $-200 \cdot 10^6$ fanden sich die angegebenen Differenzen zwischen berechneten und gefundenen Diamagnetismus-Werten:

⁴³⁾ Das hellgelbe Phenyl-pyridiniumjodid (Schmp. 207°) schmilzt der Angabe nach höher als das Bromid (155°) (W. A. Ismailsky, C. 1928 III, 1357); andererseits Trimethyl-propyl-ammoniumbromid (242.5–243°) höher als das farblose Jodid (185–186°). (D. R. Howton, J. Amer. chem. Soc. 69, 2557 [1947], bzw. E. L. Gustus, ebenda 55, 382 [1933].)

*) V. Mitteil. über „Bathochromie durch Salzbildung“, IV. Mitteil. s. voranstehende Arbeit.

¹⁾ Hrn. Prof. W. Klemm, Münster, bin ich für die Durchführung der magnetochemischen Messungen, für sein liebenswürdiges Interesse und für fördernde Diskussionen zu großem Dank verpflichtet, ebenso danke ich Frl. I. Wahl.

	Farbe	$\Delta\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$
1. <i>p</i> -Chlorbenzyl-isochinolinium-hexacyanoferrat(II) + 6 H ₂ O	braunrot	+36
2. <i>p</i> -Chlorbenzyl-chinolinium-hexacyanoferrat(II) + 13.5 H ₂ O	dunkelviolet	+25
3. <i>p</i> -Chlorbenzyl-pyridinium-hexacyanoferrat(II) + 4 H ₂ O	dunkelrot	+ 5
4. <i>p</i> -Nitrobenzyl-chinolinium-hexacyanoferrat(II) + 13.5 H ₂ O	schwarzviolet	+ 6
5. <i>p</i> -Chlorbenzyl-isochinoliniumjodid	hellgelb	+13
6. <i>p</i> -Chlorbenzyl-chinoliniumjodid	gelb	+10
7. <i>p</i> -Chlorbenzyl-pyridiniumjodid	kaum gelb	+14
8. <i>p</i> -Nitrobenzyl-chinoliniumjodid	dunkelgelb	+26

Die Abweichung bei 1. war zwischen 90 und 294° K temperatur-unabhängig, die bei 8. temperatur-abhängig (paramagnetische Verunreinigung ?); 2. wurde nicht genauer geprüft. Bei den übrigen Salzen lagen die gemessenen Werte sehr nahe an den berechneten.

Es kommt also offenbar den bathochromen Salzen, soweit sie hochgereinigt sind, ein nennenswerter Paramagnetismus nicht zu. Dieses Resultat ist nicht eigentlich überraschend. Denn nach der früheren Vorstellung über das Zustandekommen der Bathochromie bei solchen Salzen²⁾ sollte das verbindende Elektronenpaar zwischen Kation und Anion in das Oktett des Anions nicht symmetrisch eingebaut, sondern dessen Valenzelektron „in der Schwebe“ sein, wobei die Elektronen dieses Paares kompensiert bleiben.

Der Besitz von einigen Gramm des nicht leicht zu bereitenden Kalium-oktacyanowolframats(IV), für das ich Herrn Prof. R. Scholder, Karlsruhe, zu großem Dank verpflichtet bin, hat nun auch die Darstellung tief-farbiger Oktacyanowolframate(IV) mit organischem Kation ermöglicht. Die dabei gewonnenen Resultate entsprechen, wie es zu erwarten war, weitgehend den bei den Oktacyanomolybdaten(IV)³⁾ erhaltenen. Die Beständigkeit der auch in dieser Reihe nicht zahlreichen Salze, die gut kristallisieren, insbesondere gegen heißes Wasser, ist etwa ebenso groß wie bei den Molybdän-Verbindungen, damit also ebenfalls größer wie die der Hexacyanoferrate(II).

Das Phenacyl-chinolinium-oktacyanowolframat(IV) bildet la-vendelblaue Tafeln, die sich teefarben in heißem Wasser lösen und daraus wieder in blauen Kristallen des Tetrahydrats kommen. Das Oktahydrat des entsprechenden 2.6-Dichlorbenzyl-isochinolinium-Salzes bildet tief-graublaue Blättchen aus kaum gelber wäßriger Lösung, das 2.6-Dichlorbenzyl-pyridinium-oktacyanowolframat(IV) kupferbraune, glänzende Blätter des Hexahyrats, die in heißem Wasser hellgelb löslich sind und beim Trocknen im Vakuum bei 20° pseudomorph verwittern⁴⁾ und dabei schwarzviolet werden.

Während alle (bisher untersuchten) Hexacyanoferrate(II), Oktacyanomolybdate(IV) und -wolframate(IV) mit den Lösungen von Schwermetallsalzen glatte Pseudomorphosen geben, wird das 2.6-Dichlorbenzyl-pyridinium-oktacyanowolframat(IV) zwar

²⁾ F. Kröhnke, Chem. Ber. 87, 1126 [1954], und in früheren dort angegebenen Arbeiten.

³⁾ F. Kröhnke, Chem. Ber. 86, 1132 [1953].

⁴⁾ F. Kröhnke, Chem. Ber. 87, 1137 [1954].

⁵⁾ F. Kröhnke, Angew. Chem. 62, 220 [1950], bes. S. 229–230.

rasch mit Zinksulfat- und langsam mit Silbernitrat-Lösung in das gelbe Zink- bzw. Silbersalz von gleicher Form übergeführt, nicht aber von Kupfersulfat- und -acetat-Lösung. Es war schon aus früheren Beobachtungen geschlossen worden⁵⁾, daß insbesondere $\text{Cu}^{2\oplus}$ -Ionen (oder die Salze?) auf der Kristalloberfläche eines Hexacyanoferrats(II) usw. mit organischem Kation in erster Phase eine Adsorptionsschicht bilden, die den weiteren Zutritt von Schwermetall-Ionen zunächst verlangsamt. Im vorliegenden Fall wird also die Oberfläche völlig abgesperrt. Läßt man aber vorher Zinksulfat-Lösung einwirken, so bewirkt nun $\text{Cu}^{2\oplus}$ den schnellen Übergang des gelben Zink- in das tiefviolette Kupferpseudomorphat. Bei gleichzeitiger Einwirkung etwa äquimolarer Menge von Zink- und Kupfersulfat-Lösung erfolgt keine erkennbare Einwanderung, ist nur wenig $\text{Cu}^{2\oplus}$ vorhanden, so wandert das $\text{Zn}^{2\oplus}$ ein, das dann langsam durch das $\text{Cu}^{2\oplus}$ verdrängt wird. Schließlich wird also das Kupfer-Ion der Lösung entzogen, was, bei der tiefen Farbe des $\text{Cu}^{2\oplus}$ -pseudomorphats, von diagnostischem Wert sein könnte. Aus Kupfernitrat-Lösung wandert übrigens das $\text{Cu}^{2\oplus}$ normal ein.

Beschreibung der Versuche

Phenacyl-chinolinium-oktacyanowolframat(IV): 100 mg Phenacyl-chinoliniumbromid in 3 ccm Wasser versetzt man bei 40° mit 43 mg Kalium-oktacyanowolframat-dihydrat (Mol.-Gew. 584.5) in 1 ccm Wasser: es kristallisieren lavendelblaue Tafeln, die aus 200 Tln. Wasser (teefarbene Lösung) in Drusen kristallisieren; Schmp. 158–160° (Zers.). Verlust bei 60° i. Vak. 4.6%, dabei graublau, Wiederaufnahme: 4.6%; ber. für 4H₂O: 4.9%.

$[\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ON}]_4\text{W}(\text{CN})_8 + 4\text{H}_2\text{O}$ (1457.3) Ber. C 62.64 H 4.39 N 11.54

Gef. C 62.91 H 4.66 N 11.37 (lufttrocken)

Das Salz löst sich – im Unterschied zum entspr. Molybdat – in Tetrachloräthan leicht mit grünblauer Farbe; nach einigen Tagen kristallisieren daraus hellrosa, feine Nadeln, wohl des Oktacyanowolframats(V). *p*-Nitro- und *p*-Chlorbenzyl-chinolinium-oktacyanowolframat(IV) bilden dunkelblaue Mikrokristalle, die nicht weiter untersucht wurden.

2.6-Dichlorbenzyl-isochinolinium-oktacyanowolframat(IV), entsprechend dargestellt, bildet tiefgraublaue, schmale Blättchen aus heißem Wasser (blaßgelbe Lösung); Schmp. 204–205°, vorher sinternd. Verlust bei 60° 7–8%, dabei graugrün, Wiederaufnahme 6.6%; ber. für 8H₂O: 8.5%.

$[\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NCl}_2]_4\text{W}(\text{CN})_8 + 8\text{H}_2\text{O}$ (1693.1) Ber. C 51.07 H 3.81 N 9.93

Gef. C 51.16 H 3.91 N 9.55 (lufttrocken)

Die Pseudomorphosen mit Zink-, Kobalt-, Kupfer-, Quecksilber-Ionen erfolgen normal.

2.6-Dichlorbenzyl-pyridinium-oktacyanowolframat(IV), ebenso bereitet, bildet kupferfarbene, glänzende Blätter von rhomb. Umriß, deutlich dunkler als das entspr. Molybdat. Schmp. 199–200°, vorher sinternd. Verlust bei 60° 8.4%, dabei graublau, Wiederaufnahme 4.4%; ber. für 6H₂O: 8.0%.

$[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NCl}_2]_4\text{W}(\text{CN})_8 + 6\text{H}_2\text{O}$ (1458.6) Ber. C 46.10 H 3.59 N 11.53

Gef. C 46.38 H 3.51 N 11.46 (lufttrocken)