

WOLFGANG BECK und ERICH SCHUIERER
Über *o*-phenanthrolin- und α,α' -bipyridylhaltige Fulminato-Komplexe von Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
 (Eingegangen am 27. Juni 1962)

Die Umsetzungen von *o*-Phenanthrolin- und α,α' -Bipyridyl-Metallsalzen (Metall = $Mn^{2\oplus}$, $Fe^{2\oplus}$, $Co^{2\oplus}$, $Ni^{2\oplus}$) mit Fulminationen werden untersucht. Die Reaktion von $[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]^{2\oplus}$ bzw. $[Fe(C_{10}H_8N_2)_3]^{2\oplus}$ mit Fulminat führt zu den neutralen Verbindungen Difulminato-bis-[*o*-phenanthrolin]-eisen(II) und Difulminato-bis- $[\alpha,\alpha'$ -bipyridyl]-eisen(II). Hingegen bilden sich bei der Einwirkung von CNO^\ominus auf $[NiL_3]^{2\oplus}$ und $[CoL_3]^{2\oplus}$ die ionogen gebauten Komplexsalze $[NiL_3][Ni(CNO)_4]$ und $[CoL_3][Co(CNO)_6]_2$ ($L = o$ -Phenanthrolin, α,α' -Bipyridyl). Eine Lösung von Mangan(II)-Salz und *o*-Phenanthrolin bzw. Bipyridyl gibt mit Fulminat Verbindungen der Zusammensetzung $MnL_2(CNO)_2$, deren Struktur diskutiert wird. Die dargestellten Fulminato-Komplexe werden durch ihre IR-Spektren, die Absorptionsspektren im Sichtbaren sowie durch Leitfähigkeits- und magnetische Messungen charakterisiert. Auf das analoge komplexchemische Verhalten des Cyanid- und Fulminations wird hingewiesen.

Nach bisherigen Untersuchungen zeigen Cyanid- und Fulminationen in ihrem komplexchemischen Verhalten weitgehende Analogien²⁾. In letzter Zeit wurden zahlreiche Cyano-Komplexe bekannt, die neben Cyanid auch *o*-Phenanthrolin (phen) bzw. α,α' -Bipyridyl (bipy) enthalten. So konnte durch Umsetzung von Tris-[*o*-phenanthrolin]-eisen(II) mit einer Lösung von Kaliumcyanid Dicyano-bis-[*o*-phenanthrolin]-eisen(II) dargestellt werden^{3,4)}. L. CAMBI und E. PAGLIA^{5,6)} haben eine Reihe von *o*-phenanthrolin- und α,α' -bipyridylhaltigen Cyano-Komplexen des Kobalts beschrieben. Bei der Einwirkung von Cyanid auf Tris-[*o*-phenanthrolin]-nickel(II) bildet sich Tetracyanonickolat(II), das als $[Ni phen_3][Ni(CN)_4]$ isoliert wird⁷⁾.

Es lag nun nahe, Reaktionen von *o*-Phenanthrolin- und Bipyridyl-Metallsalzen mit *Fulminationen* zu untersuchen. Dabei war zu erwarten, daß *o*-phenanthrolin- und bipyridylhaltige Fulminato-Komplexe nicht mehr explosiv und daher leicht zu handhaben sind.

Die Umsetzung von $[Fe phen_3]^{2\oplus}$ und $[Fe bipy_3]^{2\oplus}$ mit einer wäßrigen Lösung von Natriumfulminat führt nach



¹⁾ III. Mitteil. über Fulminato-Komplexe der Übergangsmetalle; II. Mitteil.: W. BECK und F. LUX, Chem. Ber. **95**, 1683 [1962].

²⁾ W. BECK, Z. Naturforsch. **17b**, 130 [1962] und die dort zit. Lit.

³⁾ G. A. BARBIERI, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. **20**, 273 [1934]; A. A. SCHILT, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5421 [1957]; **82**, 3000 und 5779 [1960].

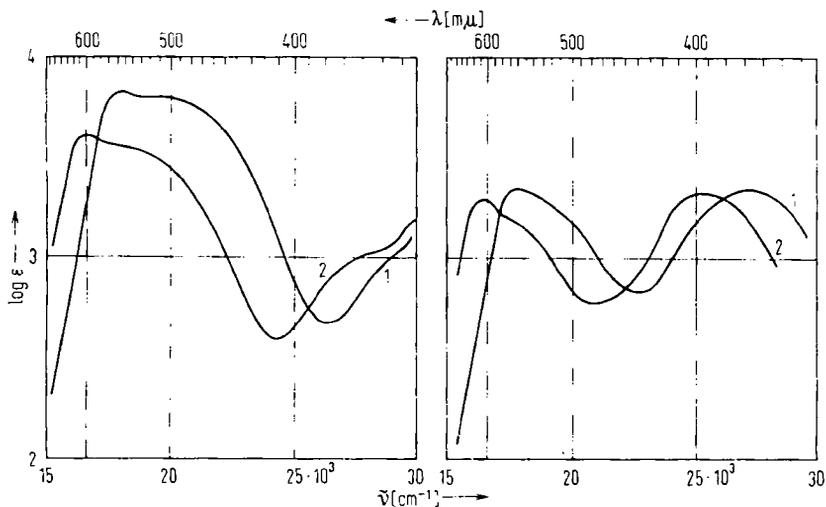
⁴⁾ D. W. MARGERUM und L. P. MORGENTHALER, J. Amer. chem. Soc. **84**, 706 [1962].

⁵⁾ J. inorg. nuclear Chem. **8**, 249 [1958].

⁶⁾ E. PAGLIA und C. SIRONI, Gazz. chim. ital. **88**, 541 [1958].

⁷⁾ A. A. SCHILT, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2966 [1959]; D. W. MARGERUM und L. P. MORGENTHALER, ebenda **84**, 710 [1962].

zu Difulminato-bis-[*o*-phenanthrolin]-eisen(II) bzw. Difulminato-bis-[α,α' -bipyridyl]-eisen(II). Die violetten Lösungen in absol. Dimethylsulfoxid zeigen praktisch keine Leitfähigkeit. Die Verbindungen sind dementsprechend nicht ionogen gebaut und die mögliche Formulierung als $[\text{FeL}_3]_2[\text{Fe}(\text{CNO})_6]$ ist auszuschließen. Auch die IR-Spektren unterscheiden sich charakteristisch von denen des durch Fällung von $[\text{Fe}(\text{CNO})_6]^{4\ominus}$ mit $[\text{Fe phen}_3]^{2\oplus}$ dargestellten Komplexsalzes $[\text{Fe phen}_3]_2[\text{Fe}(\text{CNO})_6]$ ⁸⁾. Die Verbindungen $\text{FeL}_2(\text{CNO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ können mit absol. Methanol extrahiert werden, wobei die wasserfreien Fulminato-Komplexe erhalten werden, die nun in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fast vollkommen unlöslich sind. Die *o*-Phenanthrolin-Verbindung fällt dabei als kristalline, dunkelviolettgänzende Substanz an, während $\text{Fe bipy}_2(\text{CNO})_2$ bei der Extraktion mit Methanol teilweise zersetzt wird, vermutlich unter Bildung von Cyanid und Eisen(III)-Verbindungen. Erwartungsgemäß wird für $\text{Fe phen}_2(\text{CNO})_2$ Diamagnetismus festgestellt.



Abbild. 1

Abbild. 2

Abbild. 1. Absorptionsspektren von $\text{Fe phen}_2(\text{CNO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Lösung in Äthanol (1) und Methylenchlorid (2)

Abbild. 2. Absorptionsspektren von $\text{Fe bipy}_2(\text{CNO})_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$; Lösung in Äthanol (1) und Chloroform (2)

Die Absorptionsspektren von $\text{Fe phen}_2(\text{CNO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe bipy}_2(\text{CNO})_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ (Abbild. 1 und 2; Tab. 1) stimmen mit denen der entsprechenden Cyano-Verbindungen³⁾ weitgehend überein.

Wie bei den Cyano-Komplexen zeigen die Absorptionsspektren eine deutliche Lösungsmittelabhängigkeit. Dies hängt sicher mit der bemerkenswerten Protonenaffinität dieser Verbindungen zusammen³⁾. So konnten die Komplexe $\text{FeL}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{HClO}_4$ und $\text{FeL}_2(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{HClO}_4$ isoliert werden³⁾. L. E. ORGEL und N. K. HAMER⁹⁾ zeigten,

⁸⁾ Das rote Komplexsalz $[\text{Fe phen}_3]_2[\text{Fe}(\text{CNO})_6] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ist nur in feuchtem Zustand beständig; beim Trocknen i. Hochvak. zersetzt es sich unter Schwarzfärbung.

⁹⁾ Nature [London] **190**, 439 [1961].

daß in saurer Lösung das Ion $[\text{Fe phen}_2(\text{C} \equiv \text{NH})_2]^{2\oplus}$ vorliegt. Auch in unserem Fall ist die Existenz des Komplexions $[\text{FeL}_2(\text{C} \equiv \text{NOH})_2]^{2\oplus}$ möglich. Zur Klärung dieser Frage sollen jedoch noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

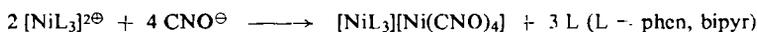
Tab. 1. Absorptionsmaxima von $\text{Fe phen}_2(\text{CNO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe bipy}_2(\text{CNO})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

Verbindung	Lösung in CHCl_3 bzw. CH_2Cl_2 $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$	Lösung in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$
$\text{Fe phen}_2(\text{CNO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	16700 *)	18100
	~18000	~19330
	~28100	~2900
$\text{Fe bipy}_2(\text{CNO})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{**}$	16320	17900
	~17700	~19000
	25300	27200

*) Lösung in CH_2Cl_2 .

***) Wegen rascher Zersetzung in CHCl_3 konnte die Bipyridyl-Verbindung in diesem Lösungsmittel nicht quantitativ vermessen werden. Auch für $\text{Fe phen}_2(\text{CNO})_2$ werden wahrscheinlich in CH_2Cl_2 zu kleine log ϵ -Werte gefunden.

Die Reaktion von *Tris-[o-phenanthrolin]-nickel(II)* und *Tris-[α,α' -bipyridyl]-nickel(II)* mit *Fulminationen* verläuft gemäß



unter Bildung von Tetrafulminatoniccolat(II), das mit $[\text{NiL}_3]^{2\oplus}$ als in Wasser schwerlösliches $[\text{NiL}_3][\text{Ni}(\text{CNO})_4]$ ausfällt. Der salzartige Charakter dieser Verbindungen wird durch Leitfähigkeitsmessungen in absol. Dimethylsulfoxid bestätigt. Weiter zeigt die nach Extraktion mit Methanol erhaltene Verbindung $[\text{Ni phen}_3][\text{Ni}(\text{CNO})_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ein magnetisches Moment von $\mu = 3.32$ B. M., das dem komplexen Kation zukommt, während Tetrafulminatoniccolat(II) diamagnetisch ist²⁾. Die Substanz ist identisch mit der aus $[\text{Ni phen}_3]^{2\oplus}$ und $[\text{Ni}(\text{CNO})_4]^{2\ominus}$ erhaltenen Fällung.

Fulminat- und Cyanidionen reagieren also mit *Tris-[o-phenanthrolin]-* bzw. *Tris-[α,α' -bipyridyl]-eisen(II)-* und *nickel(II)-Salzen* vollkommen analog und bilden Komplexe des gleichen Bautyps.

Bei der Umsetzung von Tetracyanonniccolat(II), $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2\ominus}$, mit *o*-Phenanthrolin konnte die Verbindung $\text{Ni phen}_2(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ isoliert werden⁷⁾. Die analoge Reaktion von Tetrafulminatoniccolat(II) führt dagegen wieder zu dem komplexen Salz $[\text{Ni phen}_3][\text{Ni}(\text{CNO})_4]$.

Bei der Einwirkung von *Fulminat auf Tris-[bipyridyl]-kobalt(II)* wird die Verbindung $[\text{Co bipy}_3][\text{Co}(\text{CNO})_6] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ erhalten. Der ionogene Bau wird durch Leitfähigkeitsmessungen sowie durch das IR-Spektrum gestützt, das bezüglich der Absorptionen der CNO-Gruppen mit dem von *Tris-[äthylendiamin]-chrom(III)-hexafulminatokobaltat(III)*²⁾, $[\text{Cr en}_3][\text{Co}(\text{CNO})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, identisch ist. Man kann annehmen, daß die Bildung von $[\text{Co}(\text{CNO})_6]^{3\ominus}$ über Fulminatokobaltat(II) verläuft, das durch Wasser oder auch durch Fulminat oxydiert wird. *Tris-[o-phenanthrolin]-kobalt(II)* gibt mit Fulminat in wäßriger Lösung ein Gemisch von mehreren Verbindungen. Doch kann auch hier IR-spektroskopisch auf Grund des Vergleichs mit der durch Fällung von $[\text{Co}(\text{CNO})_6]^{3\ominus}$ mit $[\text{Co phen}_3]^{2\oplus}$ dargestellten Verbindung Hexafulminatokobaltat(III) nachgewiesen werden. Ferner wird nach Umkristallisation

aus siedendem Methanol eine gelbe Substanz der Zusammensetzung $\text{Co phen}_2(\text{CNO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ isoliert. Diese Verbindung entspricht dem von CAMBI⁵⁾ beschriebenen Cyano-Komplex $\text{Co phen}_2(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, für den eine zweikernige Struktur diskutiert wurde.

Für das aus einer Hexafulminatokobaltat(III)-Lösung gefällte Komplexsalz $[\text{Co phen}_3]_3[\text{Co}(\text{CNO})_6]_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ wird pro Kobalt(II) ein magnetisches Moment von $\mu = 5.37$ B. M. gefunden. Dieser Wert stimmt mit dem für die analoge Cyano-Verbindung⁶⁾ $[\text{Co phen}_3]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ gut überein.

Die Umsetzung von *Mangan(II)-sulfat und o-Phenanthrolin bzw. Bipyridyl* im Molverhältnis 1:3 mit *Fulminat* führt nach



zu einem Fulminato-Komplex $\text{MnL}_2(\text{CNO})_2$. Nach Leitfähigkeitsmessungen handelt es sich um eine ionogene Verbindung. Pro Mangan wird ein magnetisches Moment von $\mu = 5.79$ B. M. festgestellt. In Analogie zu den Cyano-Verbindungen liegt es nahe anzunehmen, daß Hexafulminatomanganat(II) vorliegt, so daß die Verbindungen als $[\text{MnL}_3]_2[\text{Mn}(\text{CNO})_6]$ aufgefaßt werden müßten. Dies würde nun bedeuten, daß hier auch das anionische Mangan(II) keine Spinpaarung zeigt. Unter der Annahme, daß $[\text{Mn}(\text{CNO})_6]^{4\ominus}$ verminderten Paramagnetismus aufweist, errechnet sich nämlich für $[\text{Mn phen}_3]_2[\text{Mn}(\text{CNO})_6]$ nach $\mu = \sqrt{2/3\mu_1^2 + 1/3\mu_2^2}$ ein magnetisches Moment von 4.92 B. M. („Nur Spin“-Magnetismus). Damit würde dem Fulmination eine im Vergleich zum Cyanid geringere Ligandenfeldstärke zukommen. Indessen ist auch eine Formulierung als $[\text{MnL}_4][\text{Mn}(\text{CNO})_4]$ möglich, zumal octakoordinierte Mangan(II)-Kationen¹⁰⁾ sowie tetrakoordinierte Alkynylomanganate(II)¹¹⁾ bekannt sind. Der gefundene Paramagnetismus entsprechend 5 ungepaarten Elektronen pro Mangan steht mit dieser Formulierung ohne weiteres in Einklang. Untersuchungen, durch Darstellung der reinen Alkalisalze eine Entscheidung über das Vorliegen von Hexa- oder Tetrafulminatomanganat(II) zu ermöglichen, sind im Gange.

IR-Spektren

Die Fulminato-Komplexe werden durch die symmetrischen (ν_1) und asymmetrischen (ν_3) Valenzschwingungen der CNO-Gruppen bei ca. 1100/cm bzw. 2100 bis 2150/cm charakterisiert¹²⁾. Die Absorptionen bei 490/cm können CNO-Deformationsschwingungen (ν_2) zugeordnet werden. Die meist hohe Intensität der N—O-Kombinations- bzw. -Oberschwingungen ist wohl auf Fermi-Resonanz mit den C—N-Schwingungen zurückzuführen. Die Frequenzen des komplex gebundenen o-Phenanthrolins und Bipyridyls stimmen im allgemeinen gut mit den Werten von SCHILT¹⁰⁾ überein. Bei den Eisenverbindungen des Typs $\text{FeL}_2(\text{CNO})_2$ werden jeweils zwei N—O-Valenzschwingungsbanden beobachtet (vgl. Tab. 2). Außerdem ist die $\gamma(\text{C—H})$ -Bande des Bipyridyls bei 770/cm in der Verbindung $\text{Fe bipy}_2(\text{CNO})_2$ deutlich aufgespalten. Dies läßt darauf schließen, daß die beiden Fulminatreste *cis*-Stellung haben¹³⁾.

10) A. A. SCHILT und R. C. TAYLOR, J. inorg. nuclear Chem. **9**, 211 [1959].

11) R. NAST und H. GRIESSHAMMER, Chem. Ber. **90**, 1315 [1957].

12) Vgl. W. BECK, Chem. Ber. **95**, 341 [1962]. Über einen eingehenden Vergleich der IR-Spektren von Fulminato-Komplexen und einfachen Metallfulminaten soll demnächst berichtet werden.

13) B. MARTIN, W. R. McWHINNIE und G. M. WAIND, J. inorg. nuclear Chem. **23**, 211 [1961] und die dort zit. Lit.

Tab. 2. IR-Absorptionsfrequenzen von Fulminato-Komplexen

Verbindung	fest in Nujol $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	fest in KBr $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	Verbindung	fest in Nujol $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	fest in KBr $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]
[Ni phen ₃][Ni(CNO) ₄] · H ₂ O ^{a)}	2257 w-m (b) 2151 s 1126 ss 502 m 483 m-s	2255 w-m (b) 2153 s 1130 ss	[Ni bipy ₃][Ni(CNO) ₄] · H ₂ O	2270 w-m (b) 2155 s 1141 ss	2272 w-m (b) 2152 s 1135 ss 485 m
[Ni phen ₃][Ni(CNO) ₄] · CH ₃ OH	2264 w-m (b) 2155 s 1126 ss 503 m 483 m-s	2266 w-m (b) 2153 s 1130 ss	Mn bipy ₂ (CNO) ₂	2082 s 1149 s (b) 494 m	2263 w 2082 s 1146 s (b)
Mn phen ₂ (CNO) ₂ · 1/3 H ₂ O	2274 w 2184 w 2076 s 2067 (sh)	2275 w 2187 w 2077 s 2068 (sh)	Fe bipy ₂ (CNO) ₂ · 1/2 H ₂ O	2188 m 2115 w-m 1089 ss	2194 m 2110 w-m 1113 s 1089 ss
[Co phen ₃][Co(CNO) ₆] · 10 H ₂ O ^{b)}	2229 m 2154 m-s 1100 ss	2231 m 2156 m-s 1100 ss	[Co bipy ₃][Co(CNO) ₆] · 9 H ₂ O	2237 m 2161 m-s 1110 ss	2237 m 2161 m-s 1110 ss
Co phen ₂ (CNO) ₃ · H ₂ O	2284 m 2169 s 1167 m-s 1139 ss	2284 m 2169 s 1167 m-s 1139 ss			

In Tab. 2 bedeuten: w = schwach, m = mittel, s = stark, ss = sehr stark, b = breit, (sh) = Schulter

a) aus [Ni(CNO)₄]²⁻-Lösung mit [Ni phen₃]²⁺ gefällt;

b) aus [Co(CNO)₆]³⁻-Lösung mit [Co phen₃]³⁺ gefällt.

Tab. 3. o-phenanthrolin- und bipyridylhaltige Fulminato-Komplexe

Verbindung	Farbe	Metall %		C %		N %		H % ber.	Leitfähigkeit in absol. Dimethylsulfoxid (20°) $\mu[\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{Mol}^{-1}]$
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.		
$\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{CNO})_2$	violett-schwarz	11.16	10.97 (Fe)	62.43	62.54	16.80	16.75	3.23	3.32
$\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{CNO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	violett	10.78	11.01 (Fe)	60.26	60.43	16.22	16.31	3.50	3.51
$\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{CNO})_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$	schwarz	12.11	12.00 (Fe)	57.30	57.73	18.22	18.26	3.72	3.87
$[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3] [\text{Ni}(\text{CNO})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$	schwach rosa	—	—	56.91	56.93	16.60	16.67	3.08	2.72
$[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3] [\text{Ni}(\text{CNO})_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	rosa	13.68	13.63 (Ni)	57.39	57.50	16.33	16.34	3.17	3.17
$[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3] [\text{Ni}(\text{CNO})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	schwach rosa	15.21	15.12 (Ni)	52.89	52.95	18.14	17.80	3.39	3.90
$\text{Mn}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{CNO})_2 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$	hellgelb	10.87	11.08 (Mn)	61.80	61.21	16.64	16.67	3.32	3.35
$\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{CNO})_2$	gelb	12.17	11.90 (Mn)	58.55	58.68	18.62	18.24	3.57	3.98
$[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Co}(\text{CNO})_6]_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}^{\text{b}}$	gelb	11.33	10.99 (Co)	55.41	55.17	16.16	16.15	3.58	3.52
$[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Co}(\text{CNO})_6]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}^{\text{b}}$	gelb	12.00	11.90 (Co)	58.67	58.81	17.11	17.00	3.12	3.36
$[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Co}(\text{CNO})_6]_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	hellbraun	12.45	12.11 (Co)	51.80	52.30	17.76	17.74	3.83	3.79
$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)_3] [\text{Co}(\text{CNO})_6]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}^{\text{b}}$	gelb	vergl. Anmerkung 2)	—	57.55	57.89	17.40	17.41	3.20	3.17
$\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{CNO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	gelb	—	—	—	—	—	—	—	—

a) aus $[\text{Ni}(\text{CNO})_4]^{2-}$ -Lösung mit $[\text{Ni}(\text{phen})_2]^{2+}$ gefällt;b) aus $[\text{Co}(\text{CNO})_6]^{3-}$ -Lösung mit $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ bzw. $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ gefällt.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. W. HIEBER sind wir für die stete Förderung und die Unterstützung durch Institutsmittel zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dipl.-Chem. R. KRAMOLOWSKY danken wir für die Ausführung der magnetischen Messungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Umsetzungen werden in Stickstoffatmosphäre wie folgt durchgeführt: Eine wäßrige Lösung von ca. 3 mMol des Metallsulfats (Metall = $Mn^{2\oplus}$, $Fe^{2\oplus}$, $Co^{2\oplus}$, $Ni^{2\oplus}$) und *o*-Phenanthrolin-monohydrat bzw. α,α' -Bipyridyl im Molverhältnis 1:3 wird bei 50–60° mit einer Lösung von Natriumfulminat (aus 10 g gereinigtem Quecksilberfulminat und 65 g 3-proz. Natriumamalgam) versetzt. Im Falle der Manganverbindungen ist es notwendig, die alkalische Natriumfulminat-Lösung unter Eiskühlung mit 2*n* H₂SO₄ zu neutralisieren (pH 8–9). Der gebildete Niederschlag wird nach dem Abkühlen abfiltriert, mit Wasser, Aceton und Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die Fulminato-Komplexe sind in Wasser schwer, in Äther und Benzol nicht löslich; sie lösen sich mäßig in Methanol und Äthanol. Die violetten Lösungen von $Fe\ phen_2(CNO)_2 \cdot H_2O$ und $Fe\ bipy_2(CNO)_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ in Chloroform und

Tab. 4. Magnetisches Verhalten von Fulminato-Komplexen
(nach Messungen von Dipl.-Chem. R. KRAMOLOWSKY)

$T [^\circ K]$	$\chi_g \cdot 10^3$	$\chi_M \cdot 10^3$	$\chi_M^P \cdot 10^3$	μ/μ_0
1. $Fe(C_{12}H_8N_2)_2(CNO)_2$				
293	$-0.449 \pm 20\%$	-224	---265	
195	$-0.167 \pm 20\%$	-84		
77	$-0.156 \pm 20\%$	-78		
2. $Na_4[Fe(CNO)_6] \cdot 18 H_2O$				
291	$-0.587 \pm 10\%$	-425	---393	
195	$-0.647 \pm 12\%$	-469		
77	$-0.647 \pm 15\%$	-469		
3. $Na_2[Ni(CNO)_4] \cdot 5 H_2O$				
295	$-0.428 \pm 10\%$	---155	---166	
195	$-0.349 \pm 12\%$	-143		
77	$-0.443 \pm 10\%$	-161		
4. $[Ni(C_{12}H_8N_2)_3][Ni(CNO)_4] \cdot CH_3OH$				
290	$4.881 \pm 5\%$	4188	-452	3.31
195	$7.572 \pm 3\%$	6496		3.32
77	$19.601 \pm 3\%$	16812		3.32
⊖ $-2^\circ K$; $\mu = 3.32 \pm 0.01$ B. M.				
5. $Mn(C_{12}H_8N_2)_2(CNO)_2 \cdot \frac{1}{3} HO$				
290	$27.36 \pm 3\%$	13827	---268	5.80
195	$40.32 \pm 3\%$	20381		5.79
77	$98.59 \pm 3\%$	49827		5.79
⊖ $-6^\circ K$; μ pro Mangan = 5.79 ± 0.01 B. M.				
6. $[Cr(C_2H_4(NH_2)_2)_3][Co(CNO)_6] \cdot 3 H_2O$				
291	$10.52 \pm 4\%$	6286	---315	3.96
195	$15.61 \pm 4\%$	9323		3.93
77	$38.79 \pm 4\%$	23173		3.92
⊖ $-4^\circ K$; $\mu = 3.94 \pm 0.03$ B. M.				
7. $[Co(C_{12}H_8N_2)_3][Co(CNO)_6] \cdot 10 H_2O$				
292	$12.31 \pm 5\%$	10675	---460	5.38
195	$17.88 \pm 4\%$	15500		5.38
77	$37.76 \pm 4\%$	32740		5.35
⊖ $-30^\circ K$; μ pro Kobalt(II) = 5.37 ± 0.02 B. M.				

Methylenchlorid zersetzen sich rasch unter Rotfärbung. Die Verbindungen sind nicht mehr explosiv, verbrennen jedoch heftig in der Flamme. Mit absol. Methanol können die Eisen- und Nickel-Komplexe im Verlauf mehrerer Tage und unter vermindertem Druck extrahiert werden.

$Co(C_{12}H_8N_2)_2(CNO)_3 \cdot H_2O$: Das bei der Einwirkung von Natriumfulminat auf $[Co\ phen_3]^{2\oplus}$ anfallende Rohprodukt wird aus siedendem Methanol mehrmals umkristallisiert. Aus der zunächst roten Lösung scheidet sich beim Abkühlen die gelbe feinkristalline Substanz ab.

$[Co(C_{12}H_8N_2)_3]_3 \cdot Co(CNO)_6]_2 \cdot 10 H_2O$: Eine alkalische Natriumfulminatlösung wird unter Rühren mit überschüss. $CoSO_4$ -Lösung versetzt, und durch das Filtrat $1/2$ Stde. Luft geleitet. Sodann wird mit $[Co\ phen_3]^{2\oplus}$ -Lösung gefällt, der gelbe Niederschlag mit Wasser und Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser erhaltene Verbindung enthält auf Grund der Analyse nur mehr 2 Moll. Kristallwasser.

Die Messung der Suszeptibilitäten wurde nach der früher beschriebenen¹⁴⁾ Methode durchgeführt. In Tab. 4 sind χ_g in $[cm^3 \cdot g^{-1}]$ und χ_M in $[cm^3 \cdot Mol^{-1}]$ angegeben. χ_M^P ist der aus den Pascalschen Inkrementen berechnete Wert. Die Fehlergrenzen beziehen sich lediglich auf die eigentlichen Meßfehler. Zur Ergänzung werden auch die Meßwerte der früher²⁾ diskutierten Verbindungen aufgeführt.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer Mod. 21 mit LiF-, NaCl- und CsBr-Optik aufgenommen. Im Bereich von 6–15 μ wurde teilweise auch ein Infracord Gerät Mod. 137 mit NaCl-Optik verwendet. Die Aufnahme der Absorptionsspektren im sichtbaren Gebiet erfolgte mit einem Beckman-Spektralphotometer DK 2.

¹⁴⁾ W. HIEBER und J. G. FLOSS, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 314 [1957].