

## 169. Ein Rhodochrom(III)-Ion mit Äthylendiamin als Ligand

von G. Schwarzenbach und B. Magyar

(19. V. 62)

Im Kation  $(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5^{5+}$  der Rhodosalze wird einer der 10 Ammoniakliganden in alkalischer Lösung spontan durch  $\text{OH}^-$  ersetzt<sup>1)</sup>; dieses Hydroxyl wird dann beim Ansäuern protoniert und der sich dabei bildende Aquoligand kann nachträglich durch verschiedene andere Liganden ersetzt werden<sup>2)</sup>. Derart sind Salze mit nur  $9\text{NH}_3$  in den binuclearen Kationen  $(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{X}^{4+}$ , die man Erythrokomplexe nennt ( $\text{X} = \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NCS}^-, \text{NO}_2^-$ ), leicht zugänglich. Noch nie ist es aber gelungen, zwei Ammoniakliganden des Rhodo-Ions zu ersetzen, obschon dieses nach unseren heutigen Vorstellungen möglich sein sollte, nach denen der leichte Ersatz von  $\text{NH}_3$  durch  $\text{OH}^-$  einem durch die entprotonierte  $\mu$ -Hydroxobrücke ausgeübten *Trans*-Effekt zu verdanken ist, der natürlich an jedem der beiden Chromatome das *trans*- $\text{NH}_3$  mobil und ersetzbar machen müsste.

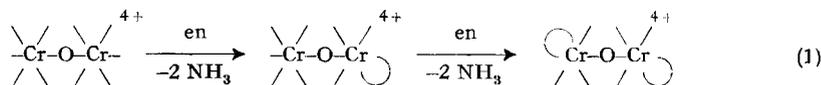
Allerdings ist verständlich, dass beim Zugeben von Alkali zu der wässrigen Lösung des Rhodo-Ions nicht gleich ein doppelter Ersatz durch  $\text{OH}^-$  eintritt, da das Hydroxo-Erythro-Ion, welches wenigstens als Zwischenstufe auftreten muss, so schwach sauer ist, dass es am Brückenhydroxyl nicht mehr deprotoniert werden kann. Erst die Deprotonierung erzeugt aber den *Trans*-Effekt, so dass das Zwischenprodukt nicht nochmals reagiert<sup>3)</sup>. Wenn man einen zweiten Ersatz vornehmen will, muss von einem Erythrokomplex ausgegangen werden, der am  $\mu$ -OH deprotonierbar ist. Diese Bedingung erfüllen das Chloro- und Rhodano-Erythro-Ion ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NCS}^-$ ), doch wird bei diesen in alkalischer Lösung nicht das *trans*- $\text{NH}_3$  am andern Chromatom, sondern das Halogen, bzw.  $\text{NCS}^-$  herausgeworfen, so dass man wieder beim Hydroxo-Erythro-Ion landet<sup>1)</sup>. Einzig die Kinetik der Umwandlung des  $\mu$ -deprotonierten Fluoro-Erythro-Ions lieferte einen Hinweis für die Bildung des Disubstitutionsproduktes  $\text{HO}(\text{NH}_3)_4\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{F}^{3+}$ . Es gelang jedoch nicht, dieses in Form eines kristallisierten Komplexsalzes zu fassen.

<sup>1)</sup> S. vorhergehenden Artikel.

<sup>2)</sup> M. LINHARD & M. WEIGEL, Z. anorg. allg. Chem. 299, 15 (1959).

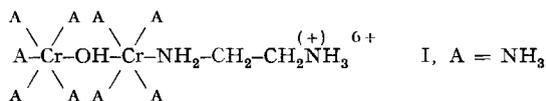
<sup>3)</sup> Das Hydroxo-Erythro-Ion ist in alkalischer Lösung aber keineswegs stabil. In einer Lösung der Konzentration 0,02 Mol Komplex-Ion pro Liter vom pH-Wert 13 begann rasch freies Ammoniak aufzutreten. Zu dessen Bestimmung wurde die Lösung nach einer bestimmten Wartezeit durch einen Kationentauscher gesandt, das freie  $\text{NH}_3$  aus dem Cr-freien Eluat abdestilliert und titriert. Nach 1, 2, 3 und 5 Min. Wartezeit bei 20° wurden 0,25, 0,5, 0,76 und 0,87 Mol  $\text{NH}_3$  pro Cr gefunden. Nach 10 Min. wurde eine Trübung von  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  beobachtet. Dieses  $\text{NH}_3$  entsteht aber nicht durch eine nochmalige Substitution am Hydroxo-Erythro-Ion, sondern offenbar nach teilweiser Zerstörung des binuclearen Teilchens durch Sprengung der Brücke, denn selbst in gealterten Lösungen kann man nach dem Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Alkohol das Aquo-Erythrosulfat in guten Ausbeuten fällen.

Es wurde nun versucht, Ammoniak durch Äthylendiamin (= en) zu ersetzen, in der Hoffnung, dass sich dann ein Chelatring ausbilden würde. Die Substitution sollte dabei an jedem der beiden Chromatome eintreten gemäss folgendem Schema (die  $\text{NH}_3$ -Liganden sind durch einen abstehenden Strich und «en» durch einen Bogen symbolisiert):

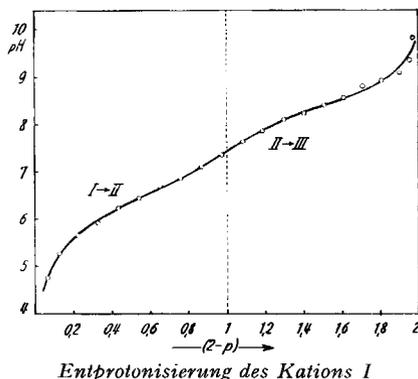
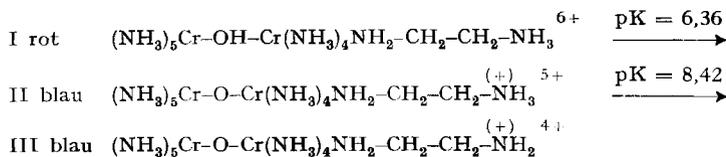


Diese Reaktion darf natürlich nicht in wässriger Lösung ausprobiert werden, da in einer solchen oberhalb  $\text{pH} \approx 8$  sehr rasch Hydroxo-Erythro-Ion entsteht. Das getrocknete Rhodochlorid wurde deshalb in wasserfreiem Äthylendiamin aufgeschlämmt, in dem es nur wenig löslich ist. Das rote Pulver färbt sich beim Zufügen von «en» sofort blau, was beweist, dass wenigstens die an der Oberfläche sitzenden Molekeln am  $\mu\text{-OH}$  deprotoniert werden, was für das Einsetzen der Substitution notwendig ist. Es beginnt sich auch, wie erwartet,  $\text{NH}_3$  zu entwickeln, dessen Bildung messend verfolgt wurde (Ausspülen mit  $\text{N}_2$ , Waschen des Gasstromes in Wasser und Titration des Ammoniaks). Das Ammoniak entsteht mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,6 Mol pro Mol Rhodo-Ion pro Stunde, so dass man für die Entwicklung von 2 Molen etwa 3 und für die Entwicklung von 4 Molen etwa 7 Stunden benötigt. Stufen kann man dabei nicht beobachten, und beim Aufarbeiten (Auswaschen des «en» mit Alkohol, Lösen des Pulvers in Säure und Fällern mit Alkohol) konnten keine einheitlichen Salze gefasst werden.

Es ist günstiger, vom Rhodano-Erythrosalz auszugehen. Wie in wässriger Lösung, tritt  $\text{NCS}^-$  rasch aus dem Komplex aus, wenn das trockene Rhodano-Erythrochlorid in Äthylendiamin aufgeschlämmt wird. Schon nach 5 Min. wurde die Suspension mit Alkohol verdünnt und das blau gewordene Salz abfiltriert; im Filtrat konnten darauf 93% des  $\text{NCS}^-$  gefunden werden. Aus dem festen Rückstand konnte mit  $\text{HCl}$  in guter Ausbeute ein Salz der Zusammensetzung  $[\text{Cr}_2(\text{OH})(\text{NH}_3)_9(\text{enH})]\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  gefällt werden. Dieses enthält das Kation der Konstitution I:



Der Ligand  $\text{NCS}^-$  des Rhodano-Erythro-Ions ist also einfach durch eine der Aminogruppen des Äthylendiamins ersetzt worden, während die andere Aminogruppe absteht und beim Ansäuern protoniert wurde. Die Richtigkeit dieser Struktur geht mit aller Deutlichkeit aus der alkalimetrischen Titration des Salzes in der Strömungsapparatur hervor, bei welcher zwischen dem Moment der Zugabe von  $\text{NaOH}$  und der  $\text{pH}$ -Messung nur 0,01 s verstreicht. Nachstehende Figur zeigt die Deprotonierungskurve mit zwei wohl ausgebildeten Puffergebieten. Beim Zugeben von Alkali wird zuerst die Hydroxobrücke deprotoniert, was man am zwischen  $\text{pH}$  6 und 7 auftretenden Farbumschlag von Rot nach Blau erkennen kann. Erst im zweiten Schritt folgt die Deprotonierung der abstehenden Ammoniumgruppe, die natürlich ohne Farbänderung vor sich geht:

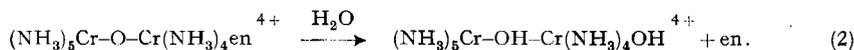


Entprotonisierung des Kations I

$(2-p) = a + [\text{H}] - [\text{OH}]/c$ ;  $c =$  Konzentration ( $10^{-3}$  Mol/l);  $a =$  Mole NaOH pro Komplex-Ion

Die angegebenen pK-Werte gelten für  $\mu = 0,1$  (KCl) und  $20^\circ$ .

Die Deprotonierungsprodukte von I sind natürlich genau so instabil wie alle andern  $\mu$ -Oxochrom(III)-Komplexe und das Blau der Lösungen wechselt in wenigen Minuten nach Rot zurück. Dabei entsteht das bekannte Hydroxo-Erythro-Ion:



Es wird also leider das Äthylendiamin wieder herausgeworfen und nicht eine  $\text{NH}_3$ -Molekel am andern Chromatom abgelöst. Das müsste sicherlich anders sein, wenn I ein Chelatkomplex wäre. Das nur mit einer Aminogruppe am Metall sitzende «en» ist aber den Stößen der thermischen Bewegung der Lösungsmittelmolekeln viel stärker ausgesetzt als ein Ammoniakligand, so dass es begreiflich ist, dass «en» bevorzugt losreisst.

Es konnte deutlich beobachtet werden, dass das Ion II schneller hydrolysiert wird als das Ion III. Wenn man nur ein einziges Mol NaOH zum Komplexsalz mit dem Ion I hinzufügt, so verschwindet die Blaufärbung mit einer Halbwertszeit von etwa 0,6 Min. Fügt man einen Überschuss an NaOH hinzu, so beträgt  $t_{1/2}$  etwa 1 Min.

Es gelang nicht, einen Chelatring zu schliessen und dadurch den «en»-Liganden fester zu verankern. Wenn man das blaue Salz, das man durch Behandlung des Rhodano-Erythrochlorides mit Äthylendiamin und Auswaschen mit Alkohol erhält und welches das Kation III enthalten muss, trocken erhitzt, so wird langsam  $\text{NH}_3$  abgegeben (bei  $100^\circ$  werden in der ersten Stunde 2,5 Mole  $\text{NH}_3$ , in der zweiten und dritten weitere 0,7 Mole  $\text{NH}_3$  pro Formelgewicht des Komplexes abgegeben; nach der 4. Stunde ist die  $\text{NH}_3$ -Entwicklung sehr langsam geworden). Aus der Lösung des rotviolett gewordenen Reaktionsproduktes entstanden mit Alkohol und bei Gegenwart verschiedener Anionen ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) stets nur ölige Ausscheidungen und es konnte kein einheitliches Salz erhalten werden.

**Experimentelles.** – Äthylendiammonium-rhodochrom(III)-chlorid mit dem Kation I. In 250 g gekühltes wasserfreies Äthylendiamin wurden 37,9 g entwässertes Rhodano-Erythrochlorid (= 0,08 Fg) unter steter Kühlung eingetragen. Das rote Salz färbte sich dabei sofort blau. Es wurde 5 Minuten kräftig gerührt, dann 200 ml abs. Äthanol zugegeben, nach 10 Min. das blaue Zwischenprodukt auf einer G 3 Glasfilternutsche filtriert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Es ist notwendig, rasch zu filtrieren und Zutritt von Feuchtigkeit möglichst zu vermeiden. Es hat sich hierfür als günstig erwiesen, der Suspension etwas Celite<sup>4)</sup> zuzurühren, womit die Filtration beschleunigt werden kann. Die blaue Masse wurde nun in 300 ml abs. Alkohol suspendiert und unter äusserer Kühlung mit 60 ml kalter HCl (1 Teil konz. HCl und 1 Teil Wasser) versetzt. Nach 10 Min. wurde das rot gewordene Salz abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen und das Rohprodukt in 300 ml 0,01 M HCl gelöst. Nun wurde langsam durch Zutropfen von einem 1:1-Gemisch von konz. HCl und Alkohol (150 ml) gefällt, schliesslich noch 50 ml Alkohol zugegeben und filtriert. Dieser Reinigungsprozess wurde zweimal wiederholt. Das Produkt ist deutlich kristallin.

$[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_9\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Ber. Cr 16,76 H<sub>2</sub>O 11,63 NH<sub>3</sub> 24,64 en 9,66 Cl 34,25%  
(620,2) Gef. „ 16,62 „ 11,95 „ 24,32 „ 10,3 „ 34,55%

Im ersten Filtrat wurde das ausgetretene NCS<sup>-</sup> bestimmt. Die Lösung wurde nach Zugabe von etwas NaOH eingedampft und im Vakuum auch das Äthylendiamin abdestilliert. Der trockene Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, mit Brom oxydiert und das Sulfat als BaSO<sub>4</sub> gefällt und gewogen. Es wurde dabei gefunden, dass sich 93% des als Rhodano-Erythrosalz eingesetzten NCS<sup>-</sup> im Filtrat befanden.

**Analytik.** Cr und Cl wurden so bestimmt wie im vorhergehenden Artikel beschrieben. Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurde das Äthylendiammonium-rhodochromchlorid bei 12 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. – Für die Bestimmung von Ammoniak neben Äthylendiamin wurde der zu analysierende Chromkomplex mit einem kleinen Überschuss an Kupfersulfat (1 Fg CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O pro «en») und dann mit soviel Borax versetzt, dass dessen Konzentration etwa 0,1M wurde (pH = 9,5). Nun kann das NH<sub>3</sub> in einer KJELDAHL-Apparatur abdestilliert werden, ohne dass «en» mitkommt (Dauer etwa 20 Min.). In zahlreichen Vorversuchen an bekannten Gemischen von NH<sub>3</sub> und «en» wurde gezeigt, dass bei dieser Methode das Äthylendiamin an Kupfer gebunden bleibt und alles NH<sub>3</sub> in die Vorlage gelangt. – Der Gehalt an Äthylendiamin-Stickstoff wurde als Differenz von Gesamtstickstoff und NH<sub>3</sub>-Stickstoff erhalten.

**Umwandlungsreaktion.** Zur Untersuchung der alkalischen Hydrolyse des Äthylendiamin-Rhodosalzes (Reaktion 2) wurde dieses in Wasser gelöst und in drei Proben mit überschüssigem NH<sub>3</sub> oder mit einem Mol NaOH oder mit überschüssiger NaOH versetzt. Nach etwa 25 Min. war die tief blaue Farbe in Rot übergegangen. Nun wurde mit konz. HCl und Alkohol gefällt. Die Fällungen bestanden weitgehend aus Aquo-Erythrochlorid, was schon deren stark saure Natur anzeigte. Die Analyse auf Cr, NH<sub>3</sub> und «en» lieferte folgendes Resultat:

mit NH <sub>3</sub> alkalisch gemacht:	Cr:NH <sub>3</sub> :en = 2:8,85:0,28
mit 1 Mol. NaOH versetzt:	Cr:NH <sub>3</sub> :en = 2:8,73:0,17
mit Überschuss an NaOH:	Cr:NH <sub>3</sub> :en = 2:8,85:0,15

Im Filtrat konnten etwa 90% des Äthylendiamins wiedergefunden werden.

#### SUMMARY

The synthesis of the binuclear complex  $[(\text{NH}_3)]\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3^{6+}$ , which has been obtained in the form of the well crystallised hexachloride is described. On adding alkali (titration in a rapid flow apparatus) the OH-bridge (pK = 6,36) is first deprotonated and the terminal ammonium group (pK = 8,42) afterwards. Both deprotonation products are blue and highly unstable, hydrolysing rapidly to the hydroxo-erythro ion and ethylenediamine.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule

<sup>4)</sup> Celite ist ein SiO<sub>2</sub>-Produkt der JOHNS-MANVILLE COMP.