

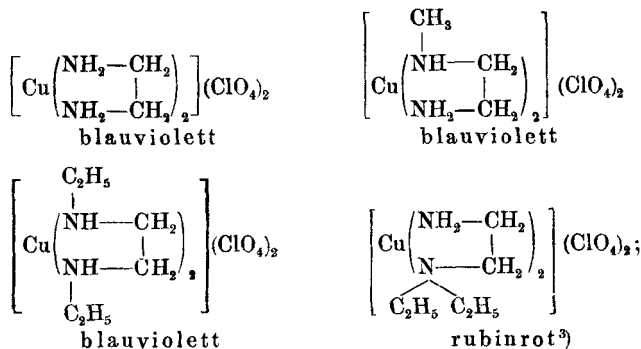
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Nickelkomplexsalze mit 4-zähligem und 6-zähligem Zentralatom

Von H. Glaser und P. Pfeiffer¹⁾

(Eingegangen am 24. Juli 1939)

In einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit über Kupferkomplexsalze N-alkylierter Äthylendiamine haben wir u. a. die folgenden komplexen Perchlorate beschrieben²⁾:



in ihnen ist Kupfer stets 4-zählig, in Übereinstimmung mit der Zusammensetzung zahlreicher sonstiger komplexer Kupfersalze.

Geht man nun zu trialkylierten Äthylendiaminen über, so treten statt der Verbindungen des Typus $[\text{Cu}_4]\text{X}_2$ gut kristallisierte, basische, aminhaltige Kupfersalze auf, die zur Diolreihe gehören; auch in ihnen ist Kupfer wie in den obigen Salzen 4-zählig.

¹⁾ Nach Vorversuchen von W. Rühlmann.

²⁾ P. Pfeiffer u. H. Glaser, J. prakt. Chem. [2] 151, 134 (1938).

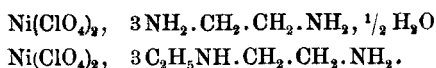
³⁾ Dieses Salz zeigt die Erscheinung der Thermochromie; oberhalb 43–45° ist es wie die übrigen Tetraminkupfersalze ganz normal blauviolett gefärbt.

Daß Kupfer auch 6-zählig auftreten kann, geht vor allem aus einer Arbeit¹⁾ über aminhaltige Kupferbenzolsulfonate und Kupfer- α - und β -naphthalinsulfonate hervor; diese enthalten ausnahmslos koordinativ 6-wertiges Kupfer, ganz unabhängig davon, ob Wasser oder Amine eingelagert sind.

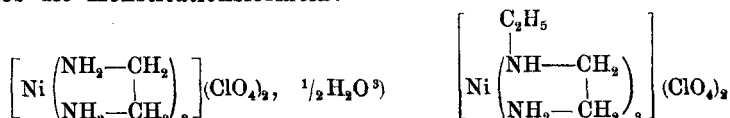
Wir haben nun untersucht, wie sich das Perchlorat des Nickels gegen N-substituierte Äthylendiamine verhält und sind zu folgendem Resultat gelangt:

Es lassen sich leicht Komplexsalze mit Äthylendiamin selbst und seinen Monoalkyl- und Dialkylderivaten darstellen. Dagegen geben die trialkylierten Äthylendiamine nur amorphe, stickstofffreie, basische Nickelsalze, während sich doch beim Kupfer die gut charakterisierten, aminhaltigen Diolsalze bilden. Kupfer ist also dem Nickel an komplexbildender Kraft überlegen.

Die aminreichsten Verbindungen mit Äthylendiamin und Monoäthyläthylendiamin²⁾ haben die Zusammensetzung:

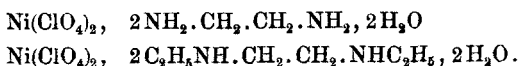


Diesen beiden Verbindungen, von denen die erstere rotviolett, die letztere violettstichig-blau gefärbt ist, kommen zweifellos die Konstitutionsformeln:



zu. Sie stimmen nach Farbe und Zusammensetzung ganz mit den übrigen Hexaminsalzen des Nickels überein.

Mehr Interesse bieten die beiden wasserhaltigen, violettstichig-blauen Salze:

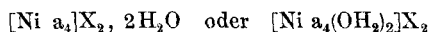


¹⁾ P. Pfeiffer, Th. Fleitmann u. T. Inoue, Z. anorg. allgem. Chem. **192**, 346 (1930).

²⁾ Darstellung nach T. B. Johnson u. G. C. Bailey, J. Amer. chem. Soc. **38**, II, 2135 (1916).

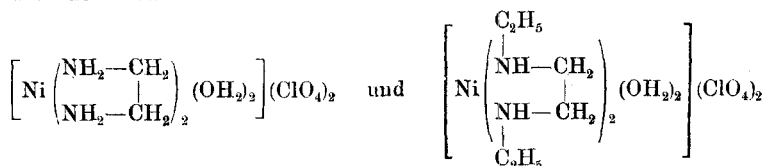
³⁾ Bei der Entfernung des $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ändert sich die Farbe nicht.

Hier erhebt sich die Frage, ob Hydrate von Tetramin-salzen mit 4-zähligen oder aber Diaquotetraminsalze mit

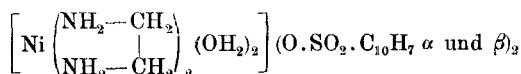


6-zähligen Nickelatom vorliegen. Das letztere ist der Fall. Denn bei der Entfernung der beiden Wassermoleküle schlägt bei beiden Salzen die Farbe von Violettstichig-blau nach Orangefarben um. Dieser scharfe Farbwechsel ist aber nur dann verständlich, wenn mit der Abgabe des Wassers eine konstitutionelle Änderung im Bau der Moleküle verknüpft ist, die nur möglich ist, wenn Aquosalze vorliegen. Entfernung von extraradikal gebundenem Wasser bedingt erfahrungsgemäß nur eine geringfügige Änderung der Salzfarben.

Wir werden also unseren beiden wasserhaltigen Salzen die Konstitutionsformeln

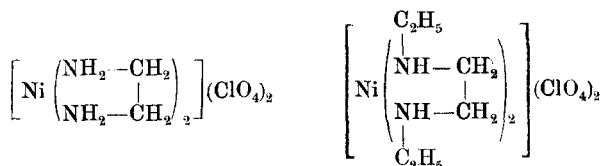


zuerteilen. Sie schließen sich eng an die bereits früher beschriebenen hellblau-violetten Diaquosalze¹⁾



an.

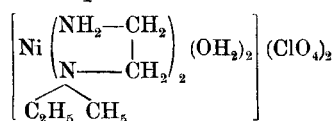
Die orangefarbenen, wasserfreien Salze können nun nicht etwa Diperchloratverbindungen mit ebenfalls 6-zähligen Nickel sein, denn das Perchlorsäureion tritt, soweit wir wissen, nie in ein komplexes Radikal ein; vielmehr ist in diesen Salzen Nickel 4-zählig, entsprechend den Formeln:



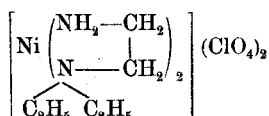
¹⁾ P. Pfeiffer, Th. Fleitmann u. T. Inoue, Z. anorg. allg. Chem. **192**, 353 (1930).

An der Luft nehmen die orangefarbenen Salze sofort wieder Wasser auf, unter Bildung der beiden violettstichig-blauen Diaquosalze. Diese verhalten sich gegen Methylalkohol ganz verschiedenartig. Während sich der wasserhaltige Äthylen-diaminkörper in heißem Methylalkohol mit blauvioletter Farbe löst, offenbar ohne Veränderung des Diaquokomplexes, gibt der wasserhaltige Diäthyl-äthyldiaminkörper mit heißem Methylalkohol eine orangebraune Lösung, deren Farbe beim Abkühlen in Graublau umschlägt. In der heißen methyl-alkoholischen Lösung des Diäthyl-äthyldiaminkörpers ist also das wasserfreie Salz mit 4-zähligem Nickelatom enthalten. Die Tendenz, in Salze des Typus $[\text{Ni a}_4] \text{X}_2$ überzugehen, ist mit-hin beim Komplex des symm. Diäthyläthyldiamins größer als beim Äthyldiaminkomplex.

Diese Tendenz, Verbindungen mit 4-zähligem Nickelatom zu bilden, erreicht ihren Höhepunkt beim unsymm. Diäthyl-äthyldiamin. Ein Aquosalz der Formel:

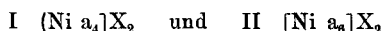


existiert hier überhaupt nicht; es läßt sich nur das bichromat-farbene, schön krystallisierte Salz:

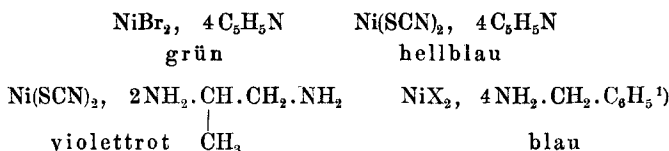


mit 4-zähligem Nickel darstellen, das sich sowohl im kalten wie im heißen Methylalkohol schön orangefarben auflöst.

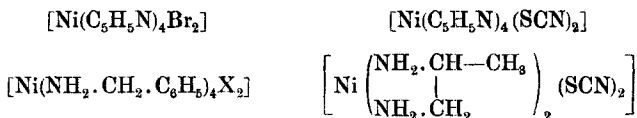
Nickel kann also in seinen Aminverbindungen, ganz entsprechend dem Verhalten seines Nachbar-elementes Kupfer, sowohl 4-zählig wie 6-zählig auf-treten, gemäß den beiden Formeln:



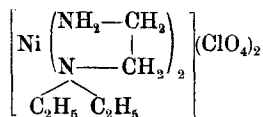
Letztere Tatsache ist längst bekannt; zahlreiche Verbin-dungen der Formel II sind dargestellt und genau untersucht worden; dagegen kannte man mit Sicherheit noch keine Ver-bindungen des Typus I; zwar sind zahlreiche Tetraminnickel-salze beschrieben worden, z. B.:



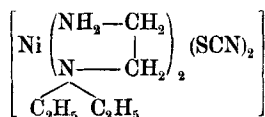
Man konnte aber bisher nicht entscheiden, ob es sich um wahre Tetraminsalze $[\text{Ni a}_4]\text{X}_2$ oder etwa um Diacidokörper $[\text{Ni a}_4\text{X}_2]$ handelt. Nachdem wir nun wissen, daß die echten Tetraminnickelsalze mit 4-zähligen Nickelatom orange gefärbt sind, können wir mit Bestimmtheit sagen, daß in den obigen grün bzw. blau oder violettrot gefärbten Verbindungen keine Tetraminsalze, sondern Diacidotetraminkörper der folgenden Formeln vorliegen:



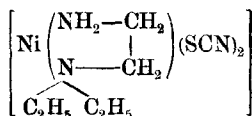
Einen neuen Vertreter der Dirhodanatoreihe konnten wir leicht aus dem orangefarbenen Perchlorat



durch Umsatz mit Rhodankalium erhalten. Dieser violettblau gefärbten Verbindung kommt die Formel:

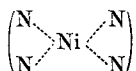


zu. Beim Erhitzen verliert sie 1 Molekül Diäthyl-äthylen-diamin unter Übergang in den grünen Dirhodanatokörper mit 4-zähligen Nickelatom:

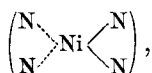


¹⁾ X = organischer Säurerest.

In unseren orangefarbenen Tetraminsalzen ist das Nickelatom durch lauter Nebenvalenzen an 4 Stickstoffatome gebunden, so daß in ihnen die zentrale Atomgruppierung

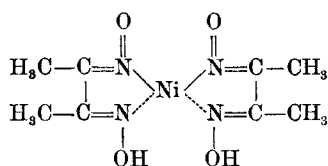


enthalten ist. Es erhebt sich nun die Frage, ob entsprechende Farben auch dann auftreten, wenn das Nickelatom an zwei Stickstoffatome durch Hauptvalenzen, an zwei weitere aber durch Nebenvalenzen geknüpft ist, entsprechend dem Schema:

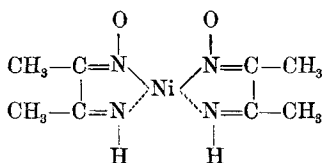


wenn wir es etwa mit inneren Komplexsalzen zu tun haben. Das ist in der Tat der Fall, wie auf Grund der elektronentheoretischen Auffassung der Haupt- und Nebenvalenzen auch zu erwarten war, indem ja bei beiden Valenzarten das Nickelatom und die Stickstoffatome durch je ein Elektronenpaar aneinander gekettet sind; verschieden bei Haupt- und Nebenvalenzen ist nur die Herkunft der Elektronen.

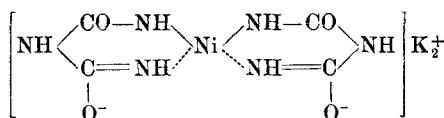
Von den inneren Komplexsalzen mit der Atomgruppierung (NiN₄) seien hier die folgenden als Beispiele erwähnt; sie sind sämtlich orange bis rot gefärbt; das gilt vor allem auch für das analytisch so wichtige Dimethylglyoximnickel:



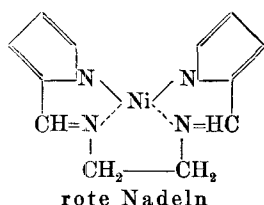
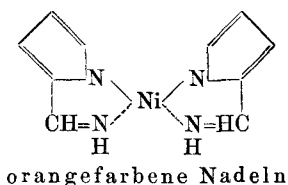
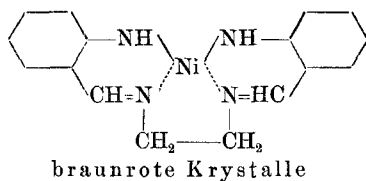
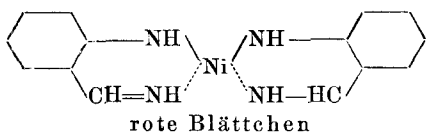
Dimethylglyoximnickel, rot;
Lösungen orangefarben



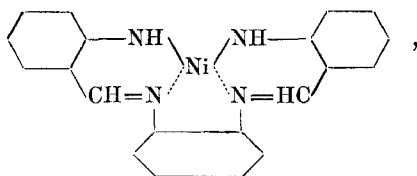
rote Krystalle;
Lösungen orangefarben



orangefarben



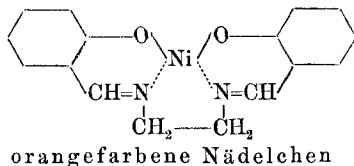
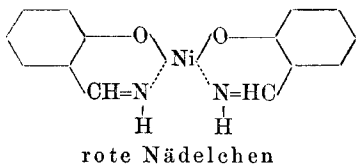
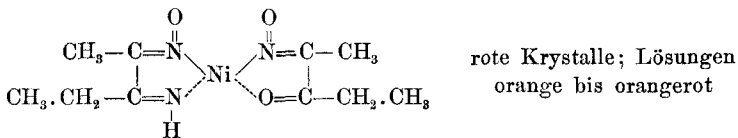
Eine Ausnahme bildet scheinbar die olivgrüne Verbindung aus o-Phenylendiamin:

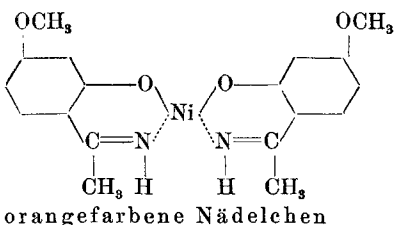
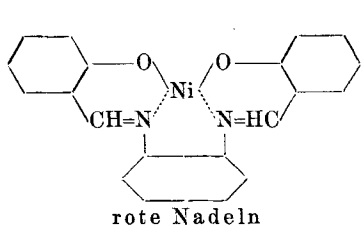


doch löst sie sich mit roter Farbe (Ablaufarbe olivgrün) in Anilin, Pyridin, Nitrobenzol usw.

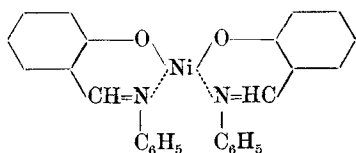
Bemerkenswerterweise wird die orange bis rote Farbe in vielen Fällen auch dann beibehalten, wenn man in der Gruppierung (NiN_4) ein Stickstoffatom oder zwei durch Sauerstoffatome ersetzt, also zu den Gruppierungen (NiN_3O) und (NiN_2O_2) übergeht.

Orange bis rot gefärbt sind z. B. die folgenden hierher gehörenden Komplexsalze:

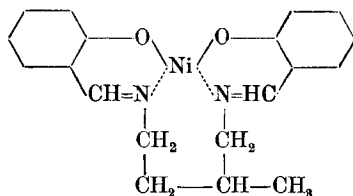




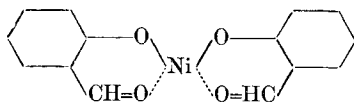
Sobald wir aber in dem roten Salicylaldehyd-iminnickel den Iminwasserstoff durch Phenyl (oder Naphthyl) ersetzen, schlägt die Farbe nach Grün um:



ebenso dann, wenn wir einen Nebenvaleuz-7-Ring in die Komplexsalze einbauen:



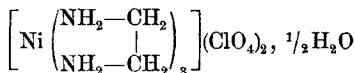
Wir kommen so zu Farben, wie sie im allgemeinen charakteristisch für Verbindungen mit der Gruppierung (NiO_4) sind. So ist bekanntlich Nickelsalicylaldehyd



schön grün gefärbt.

Versuchsteil ¹⁾

1. Tri-äthylendiamin-nickel-perchlorat,



Man versetzt eine Lösung von 2,6 g Nickelperchlorat $Ni(ClO_4)_2 \cdot 7H_2O$ in 25 ccm Wasser mit 2,3 g Äthylendiamin-

¹⁾ Das Diamin $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ wurde uns in lebenswürdiger Weise von der I. G. Farbenindustrie, Werk Elberfeld zur Verfügung gestellt; im übrigen vgl. P. Pfeiffer u. H. Glaser, J. prakt. Chem. [2] 151, 134 (1938).

monohydrat. Es fällt sofort ein rotvioletter, krystallinischer Niederschlag aus, der aus heißem Wasser oder heißem Methylalkohol umkrystallisiert wird. Besonders schöne Krystalle — violette Täfelchen — erhält man, wenn man das Rohprodukt unter leichtem Erwärmen in viel Wasser löst und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten läßt. Waschen der Krystalle mit Wasser oder Methylalkohol. Trocknen an der Luft. Das Salz löst sich ziemlich leicht mit violetter bis rosa Farbe in kaltem Wasser. In Methylalkohol ist es in der Kälte schwer löslich, in der Wärme leicht löslich mit rotvioletter Farbe.

Erhitzt man das Salz i. V. auf 100°, so wird es wasserfrei, ohne daß sich dabei die Farbe wesentlich ändert. Beim Erhitzen der Substanz auf dem Platinspatel explodiert sie heftig.

Lufttr. Salz:

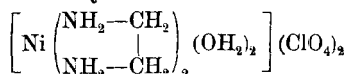
0,1735, 0,3650 g Subst. verloren i. V. bei 100° 0,0038, 0,0071 g H₂O.
C₆H₂₄O₈N₆Cl₂Ni, ½H₂O Ber. H₂O 2,01 Gef. H₂O 2,19, 1,95

Wasserfreies Salz:

9,410 mg Subst.: 3,329 mg NiSO₄. — 8,684 mg Subst.: 1,493 ccm N (24°, 749 mm).

C₆H₂₄O₃N₆Cl₂Ni Ber. Ni 13,40 N 19,20 Gef. Ni 13,42 N 19,47

2. Diaquo-di-äthylendiamin-nickel-perchlorat,



Man gibt zu einer Lösung von 2,6 g Nickelperchlorat in 10 ccm Wasser 1,6 g Äthylendiaminmonohydrat. Es entsteht eine tiefblaue Lösung, die man bei Zimmertemperatur eindunsten läßt. (Beim Erwärmen der Lösung tritt Zersetzung ein.) Es scheiden sich so schöne, kompakte, rautenförmige, violettblaue Krystalle aus, die abfiltriert, mit wenig kaltem Methylalkohol gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Beim Erhitzen i. V. auf 100° verliert das Salz seine beiden Wassermoleküle und geht in ein orangefarbenes Pulver über, welches beim Liegen an der Luft unter Aufnahme von Wasser wieder violettblau wird und sich dann in Wasser mit blauvioletter Farbe löst. Das Salz ist in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht löslich mit blauvioletter Farbe. Auch in Methylalkohol löst es sich blauviolett auf;

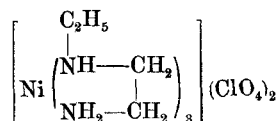
beim Erwärmen der Lösung ändert sich die Farbe nicht. Erhitzt man das Salz auf dem Platinspatel, so erfolgt heftige Explosion.

Lufttr. Salz:

0,3059 g Subst. verloren beim Erwärmen i. V. auf 100° 0,0269 g H₂O.
 — 6,222 mg Subst.: 2,385 mg NiSO₄. — 5,627 mg Subst.: 0,686 ccm N
 (24°, 749 mm).

C₄H₁₆O₈N₄Cl₂Ni, 2H₂O Ber. Ni 14,18 N 13,54 H₂O 8,71
 Gef. „ 14,54 „ 13,81 „ 8,79

3. Tri-monoäthyläthylendiamin-nickel-perchlorat,



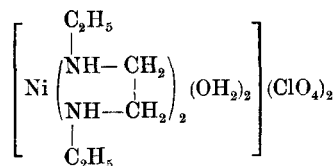
Eine Lösung von 1 g Nickelperchlorat in 10 ccm Methylalkohol wird mit einer Lösung von 1 g Monoäthyläthylendiamin in wenig Methylalkohol versetzt. Es bildet sich sehr schnell ein violettstichig-blauer, krystalliner Niederschlag, den man aus Methylalkohol oder Wasser umkrystallisiert und dann mit etwas Methylalkohol oder Wasser wäscht und an der Luft trocknet. Die violettblauen Kryställchen sind in der Kälte schwer löslich in Wasser und Methylalkohol. In der Wärme lösen sie sich leicht mit blauvioletter Farbe. Beim Erhitzen auf dem Platinspatel explodieren die Krystalle. Sie sind wasserfrei.

Lufttr. Salz:

6,559, 5,827 mg Subst.: 0,946 (24°, 749 mm), 0,788 (15,5°, 763,5 mm)
 ccm N.

C₁₂H₃₀O₈N₆Cl₂Ni Ber. N 16,10 Gef. N 16,34, 16,09

4. Diaquo-di-symm. diäthyläthylendiamin-nickel-perchlorat,



Man versetzt eine Lösung von 1 g Nickelperchlorat in möglichst wenig Wasser mit der konz. wäßrigen Lösung von

1 g symm. Diäthyl-äthylendiamin. Es bildet sich ein violettstichig-blauer Krystallbrei, der abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und vorsichtig aus Methylalkohol mit oder ohne Diaminzusatz umkrystallisiert wird. Das Salz bildet violettstichig-blaue Blättchen, die an der Luft getrocknet werden; sie lösen sich in der Kälte schwer, in der Wärme leicht in Wasser; bei zu starkem Erwärmen tritt leicht Zersetzung ein. In Methylalkohol ist das Salz in der Kälte schwer löslich, in der Wärme etwas leichter löslich mit braunoranger Farbe, die in der Kälte in Graublau übergeht, um dann in der Wärme wieder in Braunorange umzuschlagen.

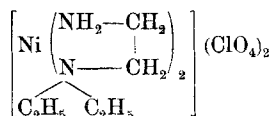
Erhitzt man das Salz i. V. auf 100° , so verliert es seinen Wassergehalt und geht in ein orangegelbes Pulver über, welches sich an der Luft schnell wieder unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser violett färbt. Beim Erhitzen des Salzes auf dem Platinspatel tritt heftige Explosion ein.

Lufttr. Salz:

0,6908 g Subst. verloren bei 100° i. V. 0,0489 g H_2O . — 6,703 mg Subst.: 1,987 mg $NiSO_4$. — 9,151 mg Subst.: 0,827 ccm N (21° , 759 mm).

$C_{12}H_{32}O_8N_4Cl_2Ni, 2H_2O$ Ber. Ni 11,16 N 10,65 H_2O 6,85
 Gef. „ 11,24 „ 10,48 „ 7,08

5. Di-unsymm.-Diäthyläthylendiamin-nickelperchlorat,



Man löst 1 g Nickelperchlorat in etwa 20 ccm Methyl- oder Äthylalkohol und gibt eine Lösung von 1 g unsymm. Diäthyl-äthylendiamin in 5 ccm Alkohol hinzu. Es bildet sich sofort ein orangegelber, krystallinischer Niederschlag, den man aus viel heißem Methylalkohol mit oder ohne Zusatz von etwas Amin umkrystallisiert. Bichromatfarbene Blättchen oder zusammengewachsene prismatische Krystalle, die abgesaugt, mit etwas Methylalkohol gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Die Farbe des pulverisierten, orangefarbenen Salzes ist bei der Temperatur der flüssigen Luft citronengelb; bei Tem-

peraturen über 50° tief-orangefarben. Das Salz ist wasserfrei; beim Erhitzen auf dem Platinspatel explodiert es. Durch Wasser wird das Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur weitgehend zersetzt; es bildet sich ein hellgrüner, amorpher Niederschlag von basischen Nickelsalzen. In Methylalkohol ist es in der Kälte recht schwer, in der Wärme etwas leichter löslich. Die Farbe der Lösung ist schön gelborange; nach Zusatz von Wasser tritt Entfärbung unter weitgehender Zersetzung ein.

Leitet man in die methylalkoholische Aufschlämmung des orangefarbenen Salzes Kohlendioxyd ein, so löst es sich mit schön grüner Farbe auf. An der Luft entweicht das Kohlendioxyd wieder, und es kommt so zur Ausscheidung des ursprünglichen bichromatfarbenen Salzes (gute Methode zum Umkrystallisieren des Salzes). Beim Verdunsten des Methylalkohols in einer CO₂-Atmosphäre bleibt ein grüner Sirup zurück, der nicht krystallisiert werden konnte. Wird er auf dem Wasserbad erhitzt, so hinterbleibt ein orangeroter Rückstand.

Lufttr. Salz:

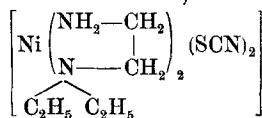
a) 6,918, 4,538 mg Subst.: 1,005 mg NiO, 0,475 ccm N (20°, 751 mm).

b) 7,658, 7,684 mg Subst.: 2,292 mg NiSO₄, 0,810 ccm N (21°, 759 mm).

C ₁₂ H ₃₂ O ₈ N ₄ Cl ₂ Ni	Ber. Ni 11,81	N 11,44
	Gef. „ 11,42, 11,35	„ 12,05, 12,22

Die Analysen a) und b) beziehen sich auf Substanzproben getrennter Darstellung; die zweite Probe war aus Methylalkohol umkrystallisiert worden, die erstere aber nicht. Die Analysen stimmen gut untereinander überein; doch weichen die gefundenen Werte von den berechneten mehr ab, als es der Genauigkeit der Analysen entspricht, wohl dadurch bedingt, daß in den Krystallen etwas überschüssiges Amin enthalten war, das sich durch Erwärmen nicht entfernen ließ.

6. Dirhodanato-di-unsymm.-diäthyläthylendiamin-nickel,



Zur Darstellung dieser Verbindung schlämmt man 1 g des orangefarbenen Di-unsymm.-diäthyläthylendiamin-nickel-perchlorats

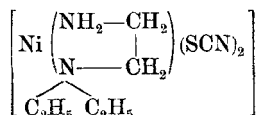
in 10 ccm Methylalkohol auf, gibt 0,4 g Rhodankalium hinzu, kocht etwa 15 Minuten auf dem Wasserbad, filtriert heiß und läßt das Filtrat zur Krystallisation stehen. Es scheiden sich alsbald violettblaue Krystalle ab, die auf Ton an der Luft getrocknet werden. Besser sind die Ausbeuten, wenn man in die Aufschlammung des Perchlorats in Methylalkohol Kohlendioxyd einleitet, dann die filtrierte, grüne Lösung mit einer heißen Lösung von Rhodankalium in Methylalkohol versetzt und schnell filtriert.

Die Verbindung ist leicht löslich in Pyridin, schwer löslich in Alkoholen, sehr schwer löslich in Aceton und Chloroform. Aus heißem Isobutylalkohol erhält man sie in schönen, hellblauen, seidglänzenden, feinen Nadelchen. Die Verbindung ist wasserfrei.

5,416 mg Subst.: 8,255 mg CO₂, 3,840 mg H₂O. — 5,328 mg Subst.: 0,950 ccm N (22°, 760 mm). — 5,596 mg Subst.: 1,036 mg NiO.

C ₁₄ H ₃₂ S ₂ N ₆ Ni	Ber. Ni 14,42	C 41,27	H 7,92	N 20,65
	Gef. „ 14,55	„ 41,57	„ 7,93	„ 20,63

Erhitzt man den Dirhodanatokörper i. V. auf 160°, so verliert er genau 1 Mol. Diamin und geht in ein grünes Produkt der Formel



mit 4-zähligen Nickel über.

0,1478 g violettblaue Subst. (nicht umkrystallisiert) verloren bei 160° 0,0421 g an Gewicht.

0,0964 g violettblaue Subst. (umkrystallisiert) verloren bei 160° 0,0274 g an Gewicht.

Ber. für die Abgabe eines Diaminmoleküls 28,53%.

Gef. 28,48, 28,42% Gewichtsverlust.

Wasser zersetzt die grüne Verbindung. Propyl- und Isobutylalkohol lösen in der Wärme in geringer Menge mit olivgrüner Farbe. Mit Aceton erhält man eine in der Wärme olivgrüne, in der Kälte rein grüne Lösung. In heißem Pyridin gut löslich mit blaugrüner Farbe; beim Erkalten Ausscheidung violetter Krystalle, die an der Luft hellblau verwittern.