

175. W. Manchot und H. Gall: Über Carbonyl-kobaltocyankalium und die Wertigkeit des Zentralatoms in komplexen Salzen¹⁾.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München].

(Eingegangen am 7. April 1926.)

In der 11. Mitteilung über Metall-Kohlenoxyd-Salze²⁾ habe ich darauf hingewiesen, daß die Metalle, von welchen Kohlenoxyd-Salze bekannt sind, sich gerade in der 8. und der anschließenden ersten Kolumne des Periodischen Systems zusammendrängen. In der 8. Kolumne ist jetzt, nachdem kürzlich auch vom Palladium eine Kohlenoxyd-Verbindung dargestellt worden ist³⁾, nur beim Kobalt und Nickel noch eine Lücke, insofern von diesen beiden Metallen zwar die Metallcarbonyle $\text{Co}(\text{CO})_4$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bekannt sind, aber gemischte Carbonyle fehlen.

Es entsteht daher die in diesem Zusammenhang wichtige Frage, ob die Elemente Kobalt und Nickel nicht ebenfalls gemischte Carbonyle zu bilden vermögen. Ich bin dieser Frage in Gemeinschaft mit H. Gall nachgegangen, und es ist uns gelungen, eine solche Kohlenoxyd-Verbindung des Kobalts darzustellen.

Carbonyl-kobaltocyankalium, $\text{K}_3\text{Co}^{\text{II}}\text{Cy}_5, \text{CO}$.

Die außerordentlich starke Neigung, Sauerstoff aufzunehmen, welche dem $\text{Co}(\text{II})$ - oder Kobaltocyankalium eigen ist, brachte mich auf den Gedanken, ob es nicht auch Kohlenoxyd addieren würde. Hierbei erschien es zweckmäßig, eine komplexe Verbindung so aufzubauen, daß im Kern für den Eintritt des Kohlenoxydes noch Platz bleibt. Gleichwohl ist die Bindung von Kohlenoxyd durch $\text{Co}(\text{II})$ -Cyanid (Kobaltcyanür) an bestimmte, ziemlich begrenzte Bedingungen, die erst gefunden werden mußten, geknüpft. Bringt man ein normales Kobaltsalz, z. B. CoCl_2 , mit 6 Mol. KC_y , beides in Wasser gelöst, in einer Kohlenoxyd-Atmosphäre zusammen, so erfolgt gar keine Kohlenoxyd-Aufnahme. Wendet man dagegen 5 Mol. KC_y an, so wird eine kleine Menge Kohlenoxyd gebunden, doch kommt die Absorption sehr bald zum Stillstand, und in der Bürette tritt Gegendruck auf. Es beruht dies darauf, daß Lösungen von Kobaltcyanür Wasser zersetzen unter Entwicklung von Wasserstoff, dessen Menge⁴⁾ beim Kochen einem Atom entspricht. Um diese Wasserstoff-Entwicklung zurückzudrängen, wurde die Versuchstemperatur auf -11° erniedrigt und dabei unter Anwendung von 0.65 g CoCl_2 und 1.6 g KC_y in 25 ccm Wasser eine Kohlenoxyd-Aufnahme von 17.8 ccm (red.) beobachtet, welche sehr rasch aufgenommen wurden; dies entspricht ca. 3 l auf 1 Atom Kobalt. Wir verminderten dann die Menge des Cyanikaliums auf 4 Moleküle. Von 1.3 g CoCl_2 mit 2.6 g KC_y (4 Mol.), in 23 ccm Wasser gelöst, wurden in etwa 2 Stdn. bei -3° bei lebhaftem Schütteln 171 ccm CO (red.) aufgenommen, entsprechend 17 l. Genaue quantitative Messungen der Kohlenoxyd-Absorption mit noch verdünnteren Gemischen (z. B. 0.03-n. in Bezug auf Kobalt) bei 0° lieferten Werte von 18.1–18.4 l. Die Kohlenoxyd-Absorption geht hierbei sehr rasch von statten;

¹⁾ 14. Mitteilung über Metall-Kohlenoxyd-Salze.

²⁾ Manchot und Gall, B. 58, 2175 [1925].

³⁾ Manchot und König, B. 59, 883 [1926].

⁴⁾ Manchot und Herzog, B. 33, 1742 [1900].

z. B. wurden 37.5 ccm in weniger als 2 Min. aufgenommen. Bei gleichzeitiger Erniedrigung der Temperatur auf -9.5° ließ sich die Menge des gebundenen Kohlenoxydes auf 20.1 l, also fast 1 Mol., steigern. Beim Zusammenbringen des Kobaltsalzes mit dem Cyankalium tritt in diesen verdünnten Lösungen Braunfärbung und eine geringere Menge eines dunklen Niederschlages auf, welcher aber beim Schütteln mit Kohlenoxyd rasch verschwindet, während die Flüssigkeit sich bedeutend aufhellt.

Für die präparative Darstellung ist es notwendig, konzentriertere Reaktionsgemische anzuwenden, was beträchtliche Erwärmung beim Vermischen zur Folge hat, und deshalb zugleich auf -10° abzukühlen. Nach beendeter Kohlenoxyd-Absorption wurde mit gekühltem Alkohol gefällt. Um hierbei ein Mitfallen von KCl zu vermeiden, verwendet man das in Alkohol lösliche Kobaltacetat.

Folgende Arbeitsweise hat nach einer Reihe von Varianten sich als die zweckmäßigste erwiesen: 13 g KCy (4 Mol.) werden zusammen mit 10 g Kaliumacetat (2 Mol.) in 35 ccm Wasser gelöst und in einer mit Kohlenoxyd gefüllten Flasche, die mit einer Gasbürette verbunden ist, auf -10° abgekühlt. Hierzu gibt man durch Hineinsaugen mittels eines auf die Flasche aufgesetzten Tropftrichters 12.4 g $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (1 Mol.), gelöst in 20 ccm Wasser, welche ebenfalls auf -10° abgekühlt sind. Den Trichter spült man noch mit etwas kaltem Wasser nach, wobei sorgfältig zu beachten ist, daß keine Luft in den Apparat hineingelangt. Auch muß das Kohlenoxyd mit Sorgfalt luftfrei dargestellt sein. Man wäscht es außerdem noch mit alkalischem Hydrosulfit. Von der obigen Mischung wurden ca. 800 ccm Kohlenoxyd aufgenommen, was bei oft wiederholtem Schütteln und immer erneutem Abkühlen etwa 7–8 Stdn. erfordert. Wiederholtes Abkühlen ist notwendig, um Erwärmung und Wasserstoff-Entwicklung zu verhindern, die bei der hier notwendigen Konzentration das Resultat beeinträchtigt.

Beim Vermischen der Lösungen entsteht ein dicker, schwarzbrauner Brei, welcher dann mit zunehmender CO-Aufnahme immer dünnflüssiger wird und allmählich eine mehr dunkelgrüne Farbe annimmt. Wenn die Bürette keinen Fortgang der Absorption mehr anzeigt, wird von diesem grünen Niederschlag in eine auf 0° gekühlte Flasche abgesaugt und das Filtrat in auf 0° gekühlten Alkohol unter kräftigem Umrühren langsam eingegossen. Es fällt ein fein krystallinischer, zuerst gelb aussehender Niederschlag aus, welcher sich gut absetzt und nach dem Abfiltrieren und Trocknen immer heller und schließlich weiß wird. Die gelbe Färbung rührt von anhängenden Teilen der Lösung her. Um das Produkt zu reinigen, kann man nach dem Abfiltrieren mit Eiswasser decken, was aber mit einem erheblichen Verlust verbunden ist. Ausbeute an reiner Substanz in diesem Fall 3.5 g. Die Substanz läßt sich durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol umkrystallisieren.

Zur Analyse wurde die Substanz mit konz. Schwefelsäure abgeraucht, Kobalt elektrolytisch in ammoniakalischer Lösung gefällt und Kalium als Sulfat bestimmt. Kohlenstoff und Stickstoff wurden durch Verbrennung mit Kupferoxyd, ersterer unter Vermischen der Substanz mit Bleichromat und Kaliumbichromat, ermittelt.

0.6202 g Stbst.: 0.1058 g Co, 0.4593 g K_2SO_4 . — 0.6752 g Stbst.: 0.1151 g Co, 0.5027 g K_2SO_4 . — 0.2215 g Stbst.: 0.1699 g CO_2 . — 0.2019 g Stbst.: 0.1537 g CO_2 . — 0.1842 g Stbst.: 34.0 ccm N (22° , 707 mm).

Atomverhältnis: Co:K:C:N. Ber. 1:3:6:5. Gef. 1:2.94:6.0:4.9 bzw. 1:2.96:6.0.

Vorstehende Werte beziehen sich auf eine nach Abpressen und 2-stdg. Liegen an der Luft auf Ton analysierte Substanz. Später zeigte sich, daß die Substanz nicht so unbeständig ist, wie zuerst vermutet wurde. Beim weiteren Liegen an der Luft während

16 Tagen nahm der Wassergehalt noch ab und betrug zufolge der Analyse dann nur noch 2.0%.

0.2549 g Subst.: 0.1996 g CO₂, 0.0052 g H₂O.

K₃CoCy₅, CO. Ber. C 21.54, H₂O —. Gef. C 21.36, H₂O 2.0.

Durch Trocknen über Phosphorpentoxyd ließ sich vollständige Trocknung erzielen. Es zeigte sich hierbei nämlich eine abermalige Gewichtsabnahme von 1.9%. Dies entspricht dem gleichen Wassergehalt, welchen die Substanz vor dem Trocknen mit Phosphorpentoxyd zufolge der zuletzt aufgeführten Analyse noch hatte.

Es ergibt sich also, daß die Substanz durch Trocknen über Phosphorpentoxyd wasserfrei wird und die Zusammensetzung K₃CoCy₅, CO hat.

Wird bei der Darstellung der Zusatz von Kaliumacetat weggelassen, so erhält man Produkte, welche kalium-ärmer sind und Gemenge von saurem Salz mit vorstehendem Produkt darstellen dürften. Auch tritt dann bei der Darstellung der oben erwähnte, dunkle, kobalt-haltige Niederschlag in größerer Menge auf.

Die neue Verbindung ist ein sehr lockeres, mikrokristallinisches, weißes Pulver, welches im Aussehen dem Carbonyl-ferrocyankalium, K₃FeCy₅, CO, zum Verwechseln gleicht. Von dem Kobalticyankalium, K₃Co^{III}Cy₆, ist es vollkommen verschieden. In Wasser löst es sich leicht mit gelber Farbe, welche in konzentrierterer Lösung einen braunen Ton hat. Gießt man die wäßrige Lösung in ammoniakalische Silberlösung, so wird die Mischung sofort dunkler und scheidet nach kurzem Stehen metallisches Silber ab. Die Lösung gibt mit Kupfersalzen einen blaß grünbläulichen Niederschlag, mit Ferrosalzen einen fast weißen, schwach gelblichen Niederschlag, mit Ferrisalzen eine gelbliche Fällung, mit Kobaltsalzen einen rosafarbenen Niederschlag, Mangansulfat gibt eine fast weiße, etwas gelbliche, Silbernitrat eine weiße, beim Stehen allmählich dunkler werdende Fällung.

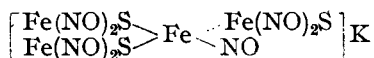
Über die Wertigkeit des Zentralatoms in komplexen Salzen, welche Neutralteile enthalten.

Das Kobaltatom ist in dem vorstehenden komplexen Kohlenoxyd-Salz in der zweiwertigen Oxydationsstufe vorhanden. Dies folgt aus der Gegenwart dreier Kaliumatome im Molekül. Die Forderung der Elektroneutralität des Gesamtmoleküls ergibt, daß die Summe der Ladungen aller ionogenen Bestandteile, Kern + Außensphäre gerechnet, gleich Null sein muß. Damit ist auch die Wirkung, welche ein Wechsel der Wertigkeit des zentralen Metallatoms auf die Anzahl der in der Außensphäre gebundenen Ionen hervorruft, ohne weiteres erkennbar. Dies gilt auch für den hier vorliegenden Fall, daß in den Kern ein als Neutralteil fungierendes CO eingetreten ist, was sich z. B. aus dem Übergang von Na₂Fe^{III}Cy₅, NO über Na₂Fe^{II}Cy₅, NH₃ in Na₃Fe^{II}Cy₅, CO kontrollieren läßt. Man kann die „Wertigkeitsregel“ also umgekehrt benutzen, um die Wertigkeit des zentralen Metallatoms in einem Fall wie dem vorliegenden zu erkennen. Sie läßt sich hierfür auch so ausdrücken: Die Anzahl der in der Außensphäre gebundenen, einwertigen Kationen ist gleich der Anzahl der im Kern gebundenen, einwertigen Ionen, vermindert um die Wertigkeit (= Oxydationsstufe) des Zentralatoms. Die Bezeichnung „Wertigkeit“ oder „Valenz“ hat für diesen Zusammenhang einen etwas zu weiten Sinn, auch „Oxydationsstufe“ ist nicht immer recht passend. Man könnte vielleicht besser mit

„Elektro-Valenz“ das, was hier gemeint ist, zum Ausdruck bringen und damit auch den Gegensatz zum Neutralteil kennzeichnen.

Für die Bestimmung der Wertigkeit ist Voraussetzung, daß man weiß, welche Bestandteile des Kerns als ionogen und welche als neutral anzusehen sind. Hierüber herrscht noch vielfach Unsicherheit und Unklarheit. Wenn z. B. Weinland in seinem vortrefflichen Buch⁵⁾ schreibt, daß „Moleküle wie Kohlenoxyd, Stickoxyd dieselbe Rolle im Komplex spielen wie ein Säurerest oder ein Molekül Ammoniak“, so ist dies unseres Erachtens eine nicht zulässige Darstellung des Sachverhalts, weil Säurereste für die Beurteilung der Wertigkeit des Zentralatoms mitzählen, Stickoxyd, Kohlenoxyd und Ammoniak dagegen nicht. Denn die von mir bewirkte Überführung von Nitroprussidnatrium, Na_2FeCy_5 , NO, über das K.-A.-Hofmannsche Ferropentacyanammin, Na_3FeCy_5 , NH_3 ⁶⁾, in das Carbonylferrocyanatnatrium, Na_3FeCy_5 , CO zeigt, daß Stickoxyd ein Neutralteil ist, ähnlich wie Kohlenoxyd und Ammoniak⁷⁾. Es können deshalb Verbindungen, welche zweifellos die NO-Gruppe enthalten, nicht mehr zu den Acidopentamminsalzen gerechnet werden, wie das z. B. für die Verbindung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{X}_2$ geschehen ist⁸⁾. Dieser Widerspruch bedarf noch der Aufklärung.

Ich möchte schließlich noch auf ein interessantes Beispiel hinweisen, in welchem die eben entwickelten Gesichtspunkte für die Ermittlung der Wertigkeit des Zentralatoms zur Anwendung kamen, nämlich die Roussinschen Salze. Für die rote Reihe dieser Salze vom Typus $[(\text{NO})_2\text{FeS}]\text{K}$ läßt sich hieraus Einwertigkeit des Eisenatoms, für die schwarze Reihe vom Typus



die Anwesenheit dreier einwertiger und eines zweiwertigen Eisenatoms im Molekül herleiten⁹⁾.

⁵⁾ Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen, S. 34 [Enke, 1919].

⁶⁾ Z. a. Ch. **10**, 264 [1895].

⁷⁾ Manchot, B. **45**, 2869 [1912], **46**, 3514 [1913].

⁸⁾ Werner und Karrer, Helv. **1**, 54 [1918]; vergl. auch Werners Neuere Anschauungen, 5. Aufl., bearbeitet von P. Pfeiffer, S. 191 [1923].

⁹⁾ Manchot, B. **59**, 418 [1926]. Die Möglichkeit, daß hier einwertiges Eisen auftritt, hat bereits Bellucci, G. **38**, II 285 [1908], erörtert. Doch konnte damals die Frage, ob NO halogen-artig oder als Neutralteil fungiert, noch nicht entschieden werden.