

Die Alkylierung der Hexazyanochromisäure

Von

Franz Hölzl und Friedrich Viditz

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1928)

Einleitung.

Versuche, die freie Hexazyanochromisäure aus ihren schön kristallisierenden Salzen herzustellen, hat zuerst Kaiser¹ unternommen. Er erhielt jedoch nur Zersetzungsprodukte, u. zw. aus wässrigen Lösungen rote Öle oder rote, glasige Massen.

Von den Elementen Molybdän und Wolfram, die mit dem Chrom in derselben Vertikalreihe des periodischen Systems stehen, sind nicht nur die schön kristallisierenden Octozyanosalze bekannt, sondern auch die freien Säuren $[\text{Mo}(\text{CN})_6]\text{H}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ² und $[\text{W}(\text{CN})_6]\text{H}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ³ isoliert worden. Sie sind sehr unbeständig.

Ebenso labil erweist sich der Tetramethylester der Octozyanomolybdesäure, das Tetrazyano - tetramethylisonitrilmolybdän⁴.

In der horizontalen Reihe Cr-Mn-Fe-Co nimmt, von Mangán, das sehr unbeständige Salze liefert, abgesehen, die Komplexfestigkeit der Hexazyanoverbindungen mit steigender Atomnummer zu. Von den Elementen Eisen und Kobalt sind die freien Hexazyanometallsäuren bekannt, $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ist mäßig, $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ außerordentlich beständig.

Die angeführten Metalle derselben Horizontalreihe bilden im zweiwertigen Zustand viel unbeständigere Zyanosalze. Nur die Ferrozyanwasserstoffsäure und ihre Salze sind sehr beständig und die freie Säure leicht herstellbar.

Alkylierungsprodukte der Zyanosäuren dieser Metalle sind in der Literatur mehrere angeführt:

Co^{III} : $\text{Co}(\text{CN})_6(\text{CH}_3)_3$ ⁵ $\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{H}_2$ ⁶ $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{CNR})]\text{H}_2$ ⁷
 Mn^{III} und Cr^{III} : -O-

Fe^{III} : $\text{FeNO}(\text{CN})_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ⁸ $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CNR})(\text{CN})_3\text{OH}]\text{Ag}$ ⁹.

Fe^{II} : $\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{CH}_3)_4$ ¹⁰ $\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ¹¹ $[\text{Fe}(\text{CNR})_4(\text{CN})_2]$ usw.¹².

Die Alkylierung der Hexazyanoferrisäure gelang nicht^{10 11}.

¹ Kaiser, A. Suppl. 3, 171.

² Rosenheim, Zeitschr. f. anorg. Chem. 65, 168.

³ O. Olsson, Zeitschr. f. anorg. Chem. 88, 71.

⁴ F. Hölzl, Monatshefte f. Chemie 48, 639 (1927).

⁵ E. G. J. Hartley, Journ. Chem. Soc. London 105, 521.

⁶ Bolser und Richardson, Chem. Zentr. 1913, I, 2034.

⁷ F. Hölzl, Th. Meier und F. Viditz, erscheint derzeit in diesen Heften.

Diese Übersicht läßt erkennen, daß im allgemeinen nur in jenen Fällen Alkylierungsprodukte einer komplexen Säure gewonnen wurden, in denen diese selbst im freien Zustand einigermaßen stabil ist. Die gescheiterten Versuche, die Hexazyano-ferrisäure zu alkylieren, lassen nahezu schließen, daß die Alkylderivate noch unbeständiger als die ihnen zugehörigen freien Säuren sind.

Ist dieser Schluß richtig, so läßt sich voraussagen, daß der freien Pseudosäure analog gebaute Alkylierungsprodukte der Hexazyanochromsäure nicht zu erhalten sind. Da bei der Alkylierung aber dennoch eine Einwirkung auf die Säure oder deren Salze zu erwarten ist, ergibt sich aus den angedeuteten Zusammenhängen, daß die isolierbaren Alkylierungsprodukte von analogem Bau wie die Zerfallsprodukte der freien Säuren sein müssen. Ein Einblick in die Zerfallsreihen der alkylierten Derivate gibt demnach eine Aufklärung über den Verlauf des Zerfalls der freien Säure und umgekehrt.

In diesem Sinne wurden die Versuche, von denen im folgenden berichtet wird, ausgeführt. Alkylierte Abkömmlinge der Säure, die dieser analog gebaut sind, sind am ehesten noch bei der Einwirkung alkylierender Mittel unter milden Bedingungen und unter Ausschluß von Wasser zu erwarten. Allein auch beim sorgfältigsten Arbeiten scheiterten alle Versuche, derartige Körper zu isolieren. Stets wurde, abgesehen von gelegentlich auftretenden geringen Mengen esterartiger Produkte, ein brauner Körper erhalten, der in sämtlichen Lösungsmitteln unlöslich war und die Hauptmenge des angewandten Chroms enthielt und der außerdem wegen der äußerst ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse der Nebenprodukte, die bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf Chromizyankalium entstehen, kaum unverändert zu isolieren ist.

Es blieb der Ausweg, die zunächst unter Wasserausschluß entstandenen unlöslichen Produkte durch Waschen mit Wasser vom Kaliummethylsulfat zu befreien und als Rückstand zu isolieren. Da eine weitere Reinigung der Körper nicht möglich war, wurde getrachtet, durch Anwendung reiner Ausgangsmaterialien von Verunreinigungen und Nebenprodukten freie Endkörper zu erhalten.

Ausgangsmaterial und Reagentien.

Chromizyankalium wurde nach der Methode von Cruser und Miller¹³ hergestellt. Es erwies sich jedoch als zweckmäßig, die Reaktionsflüssigkeit nicht an der Luft kristallisieren zu lassen, sondern nach Christensen¹⁴ während der Reaktion

⁸ Burrow und Turner, Journ. Chem. Soc. London 118, 1429, 119, 1450.

⁹ F. Hölzl, erscheint derzeit i. d. H.

¹⁰ E. G. J. Hartley, Journ. Chem. Soc. London 101, 705, 103, 1196.

¹¹ Freund, Berl. Ber. 21, 931.

¹² F. Hölzl, Monatshefte f. Chemie 48, 71.

auf ein geringes Volumen einzudampfen und durch eine vorgewärmte Nutsche zu filtrieren. Aus dem Filtrat kristallisiert eine filzartige Kristallmasse, die nach etwa dreimaligem Umkristallisieren aus siedendem Wasser und Filtrieren durch Heiltrichter reines Chromizyankalium ergibt.

Die Analyse des Komplexsalzes zeigte 16·08% Cr an, während sich hierfür 15·99% berechnen lassen.

Wurden bei den Versuchen Lösungsmittel angewandt, in denen Chromizyankalium unlöslich ist, so wurde dieses vorerst durch Eingießen seiner gesättigten wässerigen Lösung in Alkohol, Filtrieren, Trocknen und Zerdrücken der entstehenden Ballen in feinverteilte Form gebracht.

Die Alkohole wurden nach der Kalkmethode, Äther mit Hilfe von Na-K-Legierung wasserfrei gemacht und destilliert. Absolutes Acetonitril wurde durch Behandeln der Handelsware mit Phosphorpentoxyd und Destillation gewonnen.

Reines Dimethylsulfat wurde durch zweimalige Destillation des Merckschen Präparats unter sorgfältiger Vermeidung jeder Feuchtigkeit gewonnen und zu den Versuchen nur frisch bereitete Fraktionen verwendet.

Experimente.

1. Einwirkung von Dimethylsulfat auf Chromizyankalium in methylalkoholischer Suspension.

5 g reinstes, fein verteiltes Chromizyankalium wurden in 40 *cm*³ absolutem Methylalkohol suspendiert und mit 9 g Dimethylsulfat versetzt. Das Gemisch wurde in einem gegen Luftfeuchtigkeit vollkommen abschließbaren Gefäß dauernd auf 40 bis 50° erwärmt und kräftig gerührt. Nach etwa drei Stunden kann man am Verschwinden des Ausgangsmaterials das Ende der Reaktion erkennen.

Hierauf wurde das Reaktionsgefäß mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt und dadurch das Kaliummethylsulfat fast vollständig gefällt. Die ganze Masse wurde rasch in eine Filtriervorrichtung übergossen, die ein Abnutschen und Auswaschen der festen Reaktionsprodukte unter Vermeidung von Luftfeuchtigkeit gestattet. Der braune, mit Kaliummethylsulfat durchmengte Rückstand wurde abfiltriert und so lange mit absolutem, stark gekühltem Methylalkohol gewaschen, bis daß das Filtrat nicht mehr rot, sondern farblos durchging.

I.

Aus dem rot gefärbten Filtrat wurden durch fraktionierte Fällung mit absolutem Äther die letzten Spuren Kaliummethyl-

¹³ Cruser und Miller, Journ. Americ. Chem. Soc. 28, 1132.

¹⁴ Christensen, Journ. pr. Chem. (2), 37, 163.

sulfat entfernt und durch weiteren Ätherzusatz ein an den Gefäßwänden haftender roter schmieriger Körper (I) in geringer Menge, d. i. bis zu 0.4 g, abgeschieden. Die Dekantierungsflüssigkeit von diesem Körper ist grün gefärbt und enthält neben freiem Isonitril wahrscheinlich Chromimethylsulfat und ähnliche Produkte.

Der Körper I wurde aus der alkoholischen Lösung durch wiederholtes Umfällen mit Äther gereinigt, ohne daß sich dessen Beschaffenheit hierbei bedeutend änderte.

Er ist in Wasser und Alkohol äußerst leicht löslich, unlöslich in Äther und in Chloroform. Mit Silbernitrat tritt in der Kälte keine Fällung ein, erst in der Hitze tritt vollkommene Zersetzung unter Fällung von Silberzyanid und Grünfärbung der Lösung ein. Auf Laugenzusatz schlägt die rote Farbe der I-Lösung sofort in Grün um und es tritt ein widerlicher Isonitrilgeruch auf. Die rein wässrige Lösung gibt mit Bariumchlorid selbst in der Wärme sofort keine Fällung, eine solche tritt erst bei langem Kochen der angesäuerten Lösungen auf. Durch Salzsäure wird die Substanz in der Hitze allmählich vollständig zersetzt. Nach wiederholtem Abrauchen mit dieser Säure ist das offenbar aus ionogen gebundenem Methylsulfat stammende Sulfat quantitativ mit Barium fällbar und das Chrom in seiner dreiwertigen Form zu bestimmen.

Die so ermittelte analytische Zusammensetzung des Körpers I wird bei der Diskussion seiner Konstitution S. 260 gegeben.

II.

Der vom roten Filtrat, das die Substanz I enthält, hinterbleibende braun gefärbte Rückstand besteht, wie erwähnt, aus Kaliummethylsulfat und einem braunen Körper, der in keinem Lösungsmittel unverändert löslich ist. Er konnte von den Nebenprodukten nicht in unveränderter Form getrennt werden. Der heftig nach Isonitril riechende Rückstand wurde — wegen der obwaltenden ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse — in Wasser suspendiert und durch dekantierendes Auswaschen vom Kaliummethylsulfat und anderen löslichen Nebenprodukten befreit. Die Washwässer sind isonitril- und zyanhaltig. Die anfangs hellbraune Farbe des Rückstandes verdunkelt sich bei dieser Behandlung ein wenig. Dieser braune Körper (II) stellt das Hauptprodukt der Reaktion dar (Ausbeute S. 257).

Er ist löslich in Laugen- und Zyankaliumlösungen, unlöslich in Ammoniak und in sämtlichen reinen Lösungsmitteln. Beim Erwärmen zersetzt sich die alkalische Lösung unter Isonitrilentwicklung und Grünfärbung. Auch in der Kälte fällt daraus langsam ein grünliches Zersetzungsprodukt. Verdünnte Mineralsäuren erzeugen in der Wärme unter weitgehender Zersetzung der gelösten Substanz rosa gefärbte Lösungen. — Der Körper II ist frei von Sulfat und Kalium und stellt in trockenem

Zustand ein nach Isonitril riechendes, braunes, lockeres Pulver dar. Beim Erhitzen vertieft es seine Farbe und verglimmt lebhaft zu Chromtrioxyd. Trocknen bei 105° führt zu einer grau-grünen Masse, welche die Reaktionen des in der Literatur als Chromizyanid beschriebenen Körpers, aber andere Zusammensetzung zeigt: Cr 34·58%, C 11·32%, H 2·93%, N 11·04%, O 58·87%. Möglicherweise liegt in diesem Trockenrückstand ein Gemisch von komplizierten sauerstoffhaltigen Zyaniden vor.

III.

Die Untersuchungen des braunen Körpers II und Überlegungen über den mutmaßlichen Aufbau dieser Stoffe (S. 247 ff.) ergaben, daß wegen der Labilität der Substanzen (s. den oben unter II angeführten Trockenversuch bei 105°) jeder gewaltsame Eingriff zu vermeiden ist und daß einheitliche Körper am besten nur durch Ausnutzung der selbsttätig verlaufenden Zerfallsreaktionen zu erhalten sind.

Von diesen Gesichtspunkten geleitet, wurde der angegebene Methylierungsversuch wiederholt und durch monatelanges Aufbewahren der isolierten braunen Substanz im Chlor-kalziumexsikkator der Körper III erhalten, der sich qualitativ wie Körper II verhält.

Die Analysen dieser Produkte werden gelegentlich ihrer Konstitutionsbesprechung S. 254 und 255 angegeben.

2. Einwirkung von Dimethylsulfat auf Chromizyankalium ohne verdünnendes Mittel.

Die Einwirkung führt im wesentlichen zu den gleichen Produkten und Ergebnissen wie der oben unter 1 besprochene Versuch.

3. Einwirkung von Jodmethyl auf Silberchromizyanid.

Bei diesem Versuch entstehen schwer- oder unlösliche Haupt- und Nebenprodukte, so daß hiedurch äußerst ungünstige Trennungsbedingungen geschaffen werden. Seine Durchführung brachte keine neuen Gesichtspunkte.

4. Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf eine Suspension von Chromizyankalium in absolutem Äthylalkohol.

IV.

Die alkoholische Lösung färbt sich zuerst gelb, dann orange und nimmt nach längerem Stehen eine prachtvolle, konzentrierten Permanganatlösungen ähnliche Farbe an. Aus dieser Lösung wurden durch Einengen im Vakuum und Abfiltrieren von ausgeschiedenem Kalium- und Ammoniumchlorid

stoffsäure⁴ läßt sich Isonitril in Komplexen durch Wasser ersetzen. Bei hinreichender Anzahl eingetretener Aquogruppen erhält man Komplexe mit dissoziationsfähigem Wasserstoff (aus den Aquogruppen), der auf Zusatz von Silbernitrat durch Silber ersetzt wird.

(Weitere Versuche sind S. 257 und 258 beschrieben.)

Die Konstitution der Körper.

A. Die Zyanogruppen, Nitril- und Isonitrilmoleküle im Komplex.

Der braune Körper II (S. 244) gab nach kurzem Trocknen analysiert folgende Werte:

Cr 26.12%, C 18.06%, H 4.31%, N 18.01%, O 33.46%.

Hieraus errechnet sich das Atomverhältnis

Cr : C : N : H : O = 2.00 : 6.0 : 5.1 : 17.0 : 8.3.

Der Parallelversuch (S. 245) führte zur Isolierung des braunen Körpers III, der, nach monatelangem Trocknen über Chlorkalzium analysiert, folgende Werte ergab:

Cr 28.26%, C 23.09%, H 3.85%, N 18.86%, O 25.94%.

Daraus ergibt sich das Verhältnis von

Cr : C : N : H : O = 2.00 : 7.1 : 5.0 : 14 : 6.0.

Aus dem Überwiegen der relativen C-Werte den N-Werten gegenüber und aus der Fähigkeit der Körper, Isonitril zu entbinden (S. 245) ist auf eingetretene Methylierung zu schließen. Der Komplex $\text{Cr}_2\text{C}_7\text{N}_5\text{H}_{14}\text{O}_6$ (Körper III) besteht mithin (abgesehen von den darin enthaltenen Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen) aus



Ebenso läßt sich die für den Körper II errechnete Bruttoformel $\text{Cr}_2\text{C}_6\text{N}_3\text{H}_{17}\text{O}_8$ unter demselben Vorbehalte vorerst in



auflösen.

Die Bildung dieser Produkte geht offenbar durch einen (mindestens) dimolekular verlaufenden Abbau eines primär entstehenden, teilweise methylierten Produktes und durch Einwirkung des zur Isolierung der mehrkernigen Komplexe notwendigen Wassers auf diese vor sich.

Die Unbeständigkeit der Körper läßt eine direkte Konstitutionsermittlung durch Substitution, Molekulargewichtsbestimmung usw. nicht zu. Deshalb wurde versucht, eine analog zusammengesetzte Verbindung aufzufinden, die im allgemeinen Verhalten dem braunen Körper II und III entspricht und die auf einem möglichst einfachen Wege entstanden ist.

⁴ F. Högl, l. c.

Zu diesem Zwecke wurde der Versuch 5 ausgeführt, was allerdings zur Voraussetzung hat, daß die in der Einleitung gefolgte Analogie (S. 242) des Säure- und Esterzerfalls tatsächlich besteht.

Gelangt man bei diesen mit unveresterter Hexazyano-chromisäure angestellten Versuchen zu Homologen der Produkte, die bei den Versuchen mit alkylierter Säure gewonnen werden, so wird die Analogie im Verhalten der freien und der veresterten Säure bestätigt und ein Einblick in die Zerfallsreihen der beiden Substanzen gewonnen.

Es wurde zunächst angenommen, daß bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf Chromizyankalium dessen Zyano-gruppen teilweise ¹ methyliert werden und hierauf das sich in Methylalkohol lösende $(\text{CH}_3\text{NC})_3\text{Cr}(\text{CrN})_3$ in eine offenbar rasch verlaufende dimolekulare Zersetzungsreaktion eintritt, an der das Lösungsmittel nicht direkt beteiligt ist. Um analoge Produkte erwarten zu können, ergeben sich für den Säureversuch (Versuch 5) folgende Bedingungen: 1. Ein saures Agens hat am Beginne und fortlaufend aus Chromizyankalium die Säure frei zu machen. 2. Das Lösungsmittel muß eine hohe Dielektrizitätskonstante aufweisen, damit die Bildung der freien Säure mit hinreichender Geschwindigkeit vor sich geht und diese im Medium genügend löslich ist. 3. Das saure Agens und das Lösungsmittel dürfen weder für sich noch gemeinsam unter den gegebenen Bedingungen auf die bei der Zersetzung auftretende freie Blausäure einwirken, so daß der selbsttätige Zerfall von $\text{H}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ gesichert bleibt. 4. Bei der Reaktion darf kein Wasser entstehen.

Die Seite 246 angegebenen Versuchsbedingungen erfüllen diese Forderungen. Acetonitril ist überdies dem Methylisonitril isomer, so daß im Falle eines analogen Reaktionsverlaufes selbst Körper von identischer (und nicht bloß analoger) Analysenzusammensetzung unter günstigen Umständen auftreten können. Das gilt unter der Voraussetzung einer solvolytischen Einwirkung von Acetonitril im Sinne einer Neutralteils-substitution im Komplex. Die Untersuchung ergab, daß diese tatsächlich stattfindet.

Die Analyse des bei diesem Versuch gewonnenen braunen Körpers V nach dem Trocknen über Chlorkalzium gab folgende Werte:

Cr. 25.14%, C 14.19%, H 5.07%, N 13.62%, O 41.98%.

Daraus errechnet sich das Atomverhältnis

$$\text{Cr} : \text{C} : \text{N} : \text{H} : \text{O} = 2.00 : 4.9 : 4.0 : 21 : 10.9.$$

Abgesehen von den Wasserstoff- und Sauerstoffatomen zeigt der Komplex mithin die Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{C}_5\text{N}_4$ oder



¹ F. Hölzl, Monatsh. f. Chemie 48, 689. Alkylierung der Molybdänoctozyanowasserstoffsäure.

Der Vergleich dieser Restformel mit denen der Körper II und III zeigt bereits eine unverkennbare Analogie. Sie erschien noch auffälliger, als der Körper III, nachdem er etwa ein halbes Jahr an der Luft aufbewahrt worden war, neuerdings analysiert wurde. Gefunden

Cr 29·63%, C 17·04%, H 4·31% N 16·48%, O 32·54% oder
 Cr : C : N : H : O = 2·00 : 5·0 : 4·1 : 15 : 17·1.

Es folgt hieraus für den Restkomplex aus III



also in dieser Beziehung nicht bloß Identität mit II (S. 247), sondern auch Isomerie mit V.

B. Die Bindungen der Sauerstoff- und Wasserstoffatome im Komplex.

Die Aufstellung der angegebenen „Restformeln“ vermittelt bereits einen gewissen Einblick in die Zusammensetzung der Verbindungen. Zur vollen Kenntnis ihres Baues ist in erster Linie noch die Ermittlung der Funktionen der darin enthaltenen Sauerstoff- und restlichen Wasserstoffatome notwendig. Die Einordnung der aus diesen Elementen gebildeten Gruppen in die Komplexe ergibt sich aus deren Eigenschaften.

Die Bestimmung der Wasserstoff- und Sauerstoffatome in diesen Verbindungen wird durch die Eigenschaften der Körper erschwert und deren Genauigkeitsgrad noch weiter herabgemindert. Ebenso ist eine genaue Abzählung der in den isolierten Stoffen enthaltenen H_2O -Gruppen infolge der Unbeständigkeit der Körper schwer möglich, denn Trockenversuche führen in der Wärme zu Zersetzungen (S. 245). Da andererseits Nitril und besonders Isonitril von sauren Agentien absorbiert, bzw. zersetzt werden, gibt auch eine Trocknung über Phosphorpentoxyd oder Schwefelsäure keine einwandfreien Resultate. So bleibt nur die Trocknung über Chlorkalzium ohne Vakuum und Temperaturerhöhung. Hierbei bleibt es trotz der langen Versuchsdauer durchaus fraglich, ob sämtliche eventuell vorhandene Exoaquomoleküle einen genügenden Dampfdruck aufweisen, um sich abzuspalten.

Mithin muß geschlossen werden, daß höchstens soviel (oder auch weniger) Sauerstoffatome zum Aufbau der analogen Verbindungen nötig sind, als in der sauerstoffärmsten enthalten sind. Ihre Zahl ist hiedurch noch nicht eindeutig bestimmt und sie mußte mit einer Hypothese über die Entstehung dieser Körper festgelegt werden. Die Hypothese leitet sich aus den bisher gewonnenen Kenntnissen auf Grund allgemein gültiger Anschauungen ab und findet in der vorliegenden Arbeit eine Bestätigung. Sie beinhaltet den Zerfall der freien und der methylierten Hexazyanochromisäure.

C. Der Säurezerfall.

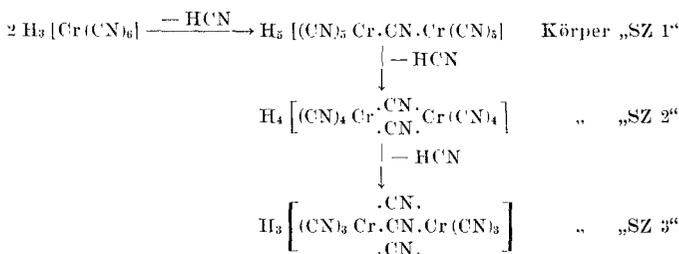
Die bereits in der Einleitung vorausgesagte und im folgenden durch das Experiment nachgewiesene Analogie im Abbau der freien Hexazyanochromsäure und ihrer Alkylierungsprodukte (Ester) ist darauf zurückzuführen, daß in einem Falle freie Blausäure HNC, im anderen Isonitril RNC abgespalten wird.

Die Analysen der braunen Körper II, III und V beweisen eindeutig, daß die Verbindungen zumindest zweikernig sind. Mithin erstet die Frage, wie viele und welche Gruppen die beiden Chromatome verbinden. Aus der Zusammensetzung der Verbindungen folgt, daß hierfür ol- oder Zyanogruppen in Betracht kommen. Ein- bis dreifache ol-Bindungen sind in der Literatur vielfach beschrieben, Verbindungen mit Zyanobrücken jedoch nicht mit Sicherheit bekannt. Für ihre Annahme spricht aber der Umstand, daß zahlreiche Verbindungen mit Amino-, d. s. NH₂-Brücken existieren. In diesen bindet der Stickstoff direkt zwei Metallkerne und es spricht nichts dafür, daß dieses Element im Zyanorest diese Fähigkeit verloren haben sollte. Zyanobrücken können mithin mit Recht a priori angenommen werden. Eine weitere Rechtfertigung dieser Annahme ergibt sich aus der Darstellungsweise des Körpers I und dessen Isolierung unter vollständigem Ausschluß von Wasser. Wie später (S. 260) gezeigt wird, liegt auch in ihm eine zweikernige Verbindung vor, und aus der vollständigen Abwesenheit von Wasser bei ihrer Darstellung und der damit verbundenen Unmöglichkeit der Bildung von ol-Gruppen folgt, daß die beiden Kerne nur durch Zyanogruppen verbunden sein können.

Schließlich sei erwähnt, daß bei der Bildung der Zyanobrücken nicht der Stickstoff allein der Träger der Brückenbindungen sein muß, sondern daß er diese Rolle teilweise oder ganz an das zweiwertige Kohlenstoffatom abtreten kann.

Es ist also durchaus möglich, sich den selbsttätigen Zerfall der H₃[Cr(CN)₆] dem folgenden Säure-Zerfalls-Schema entsprechend vorzustellen:

Zerfallsschema „SZ“.



Außer dieser Zerfalls- und Kondensationsmöglichkeit der Abbauprodukte wären noch andere denkbar, so z. B. eine Reak-

tion zwischen drei Säuremolekülen oder zwischen einem oder mehreren Molekülen der Säure mit irgendeinem der mehrkernigen Zerfallsprodukte usw. Höhermolekulare Reaktionen haben aber nur geringere Wahrscheinlichkeit für sich und müßten zu mehr als zweikernigen Verbindungen führen. Es konnten aber nur zweikernige Komplexe beobachtet werden.

Hieraus und aus der äußerst schwachen Gelbfärbung der Lösung (Versuch 5), die nur Spuren gelöster Hexazyanochromisäure anzeigt, ist zu schließen, daß der Abbau sehr rasch verläuft, und — aus den Eigenschaften der Endprodukte — daß schon die ersten Abbauprodukte im angewandten Lösungsmittel unlöslich sind. Für einen raschen Zerfall der Stoffe schon während der Veresterung spricht auch der isolierte Körper I (S. 244). Schon während der Alkylierung tritt Zyanabspaltung und Brückenschluß ein (S. 259 ff.).

Die Reaktion im Versuch 5 scheint also folgendermaßen vor sich zu gehen: 1. $\text{H}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ wird in Freiheit gesetzt und geht in Lösung. 2. Die Säure spaltet rasch HCN ab und es entsteht in dimolekularer Reaktion ein zweikerniges Kondensationsprodukt. 3. Dieses ist unlöslich und es findet deshalb keine Bildung höherkerniger Verbindungen statt.

Es ist hingegen durchaus einleuchtend, daß das zuerst entstehende zweikernige Abbauprodukt so viel als möglich Zyanogruppen abspaltet. Diese intramolekulare Reaktion kann maximal bis zum Körper „SZ 3“ fortschreiten, denn diese Stelle bildet einen Haltepunkt in der Zerfallsreaktion, da hiemit die dreifache Brückenbindung erreicht ist. Die Koordinationszahl Sechs läßt aber eine Bindung mit noch mehr Brücken nicht zu, so daß jedem weiteren intermolekularen Abbau eine Änderung der Koordinationszahl vorausgehen müßte, was bei der nahezu konstanten Sechszähligkeit des dreiwertigen Chroms nicht zu erwarten ist.

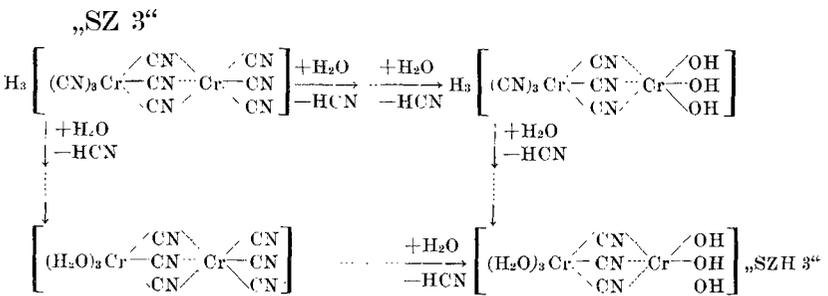
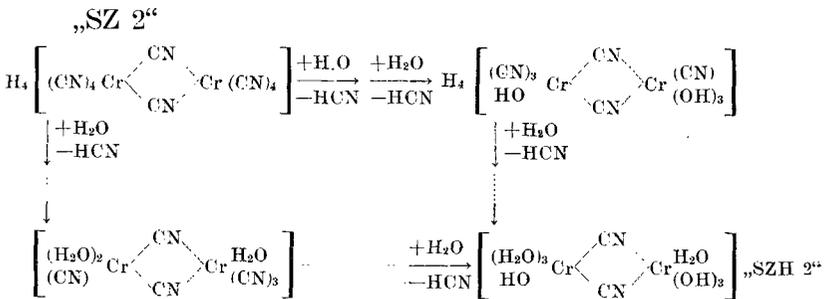
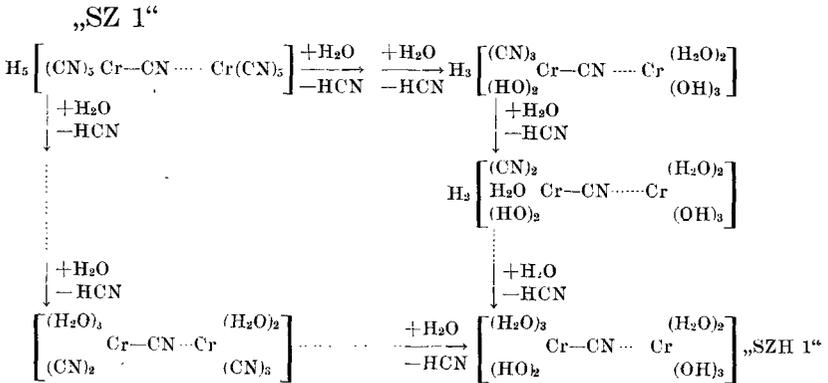
Hier sei erwähnt, daß der Versuch, den Säurezerfall durch schärfere Mittel zu beschleunigen, zu einer vollkommenen Zerkümmerung des Moleküls und zum Aufbau ganz anders gearteter Körper führen kann. Dies zeigt der Versuch 4 und die Isolierung der Verbindung IV (S. 245) aus salzsaurer alkoholischer Lösung. Die Bildung dieses Körpers aus den angeführten (und wohl vorübergehend auftretenden) μ -Trizyanodichromkomplexen ist durchaus einleuchtend.

Die Körper „SZ 1“ — „SZ 3“ waren jedoch nicht isolierbar. Nur die Produkte, die durch Waschen mit Wasser aus ihnen entstehen, konnten erhalten werden. Diese Stoffe erlauben aber einen Rückschluß auf die Säurezerfallsprodukte vor der Wasserbehandlung, denn, wie wohl mit Recht aus den isolierten Körpern geschlossen werden darf, wirkt Wasser substituierend auf die Komplexe ein und ersetzt HCN durch Aquogruppen und die Zyanoreste, soweit als möglich, durch Hydroxogruppen.

Es ergibt sich für die Körper „SZ 1“ — „SZ 3“ das folgende (gekürzte)

Hydrolysenschema :

„SZH“



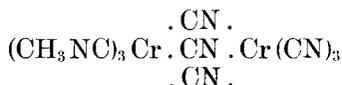
Die Betrachtung der Hydrolysenschemata ergibt, daß die Hydrolyse vor „SZ 1“, „SZ 2“ oder „SZ 3“, mag sie auch über verschiedene Zwischenstufen verlaufen, stets zu den gleichen Endprodukten führt.

In der Einwirkung des Wassers ist abermals, und zwar dann ein Haltepunkt vorzusehen, wenn alle Zyangruppen, welche sich nicht in „geschützter Stellung“ befinden, hydrolysiert sind. In geschützter Stellung befinden sich aber die durch zwei koordinative Bindungen gehaltenen Zyanogruppen der Brücken. Es wurden keine Körper gefunden, die weniger als drei Zyanogruppen pro Cr_2 enthalten¹⁶, was die Annahme berechtigt, daß drei Zyanreste geschützt sind, also brückenbildend auftreten.

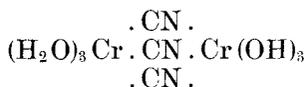
Ebenso ergibt sich aus der angeführten Tatsache, daß das isolierte Hydrolysenendprodukt sich von keinem anderen Körper des Zerfallsschemas als von „SZ 3“ ableiten kann, denn sonst müßten Verbindungen erhalten worden sein, die weniger als drei Zyanogruppen auf zwei Atome Chrom enthalten. Ein anderer Sachverhalt ist auch nicht zu erwarten, denn der Körper „SZ 3“ stellt, wie S. 251 ausgeführt wurde, einen Haltepunkt im selbsttätigen Zerfall der Hexazyanochromsäure dar. Die Produkte der Hydrolyse stammen tatsächlich von diesem Körper und bestätigen unsere Annahmen.

D. Der Zerfall der methylierten Säure.

Auf Grund der Analogie im Zerfall und in der Hydrolyse der freien und der methylierten Säure müssen die aus den Esterifizierungsreaktionen gewonnenen Produkte sich von dem Körper „EZ 3“ (s. die Schemata S. 254, 255)



ableiten. Das Hydrolysenendprodukt „EZ 3e“ kann dann wieder nur die Verbindung



sein, die auch mit „SZH 3“ identisch ist.

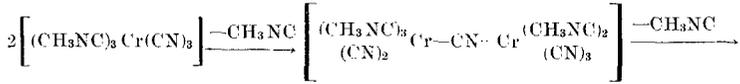
Die von uns angenommenen Zerfalls- und Kondensationsreaktionen sowie die Einwirkung des Wassers auf die entstehenden Produkte sind in den folgenden Schemata S. 254 und 255 zu sehen. Von den darin vorkommenden Körpern können bisher fünf als durch die Analyse sichergestellt angesehen werden.

Unter Zuhilfenahme der niedergelegten Ansichten lassen sich die gewonnenen Summenformeln, wie die folgende Übersicht zeigt, in Konstitutionsformeln auflösen, die nach dem Bisherigen bereits mit großer Wahrscheinlichkeit als richtig zu betrachten sind. Sie werden durch später angeführte Versuche (S. 256—258) noch weiter gestützt.

¹⁶ Abgesehen von Verbödg. I.

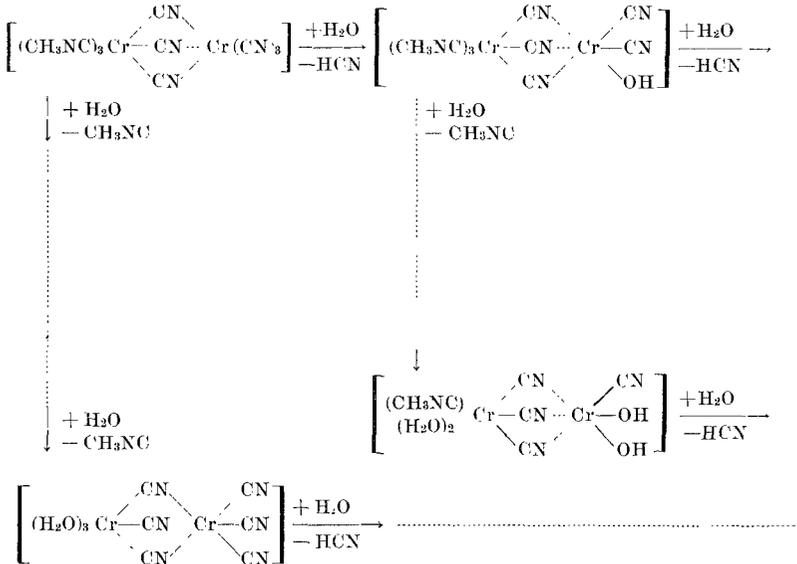
Esterzerfalls-

„EZ 1“



Hydrolysenschema

„EZ 3“



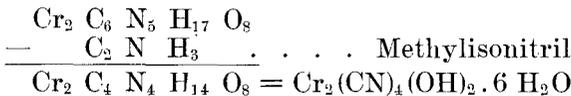
Das Rufzeichen bei „EZ 3“ besagt, daß für diesen Körper ein quantitatives Bestimmungsstück (relatives Molgewicht) ermittelt werden konnte.

E. Die Summen- und Konstitutionsformeln.

1. Körper II, aus Versuch 1 stammend, kurz getrocknet und analysiert.

Gef.: Cr 26'33%, C 18'14%, H 4'31%, N 18'01%, O 33'19%.

Ber.: Cr 25'59%, C 18'41%, H 4'37%, N 17'90%, O 32'73% für $\text{Cr}_2\text{C}_6\text{N}_5\text{H}_{17}\text{O}_8$.



2. Körper III, aus einem Parallelversuch stammend, kürzer gewaschen und sehr lange getrocknet, ergab bei der Analyse

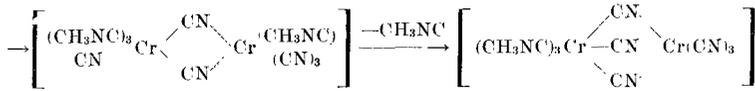
Gef.: Cr 28'26%, C 23'00%, H 3'85%, N 18'89%, O 26'00%.

Ber.: Cr 28'18%, C 22'76%, H 4'09%, N 18'96%, O 25'01% für $\text{Cr}_2\text{C}_7\text{N}_5\text{H}_{15}\text{O}_6$.

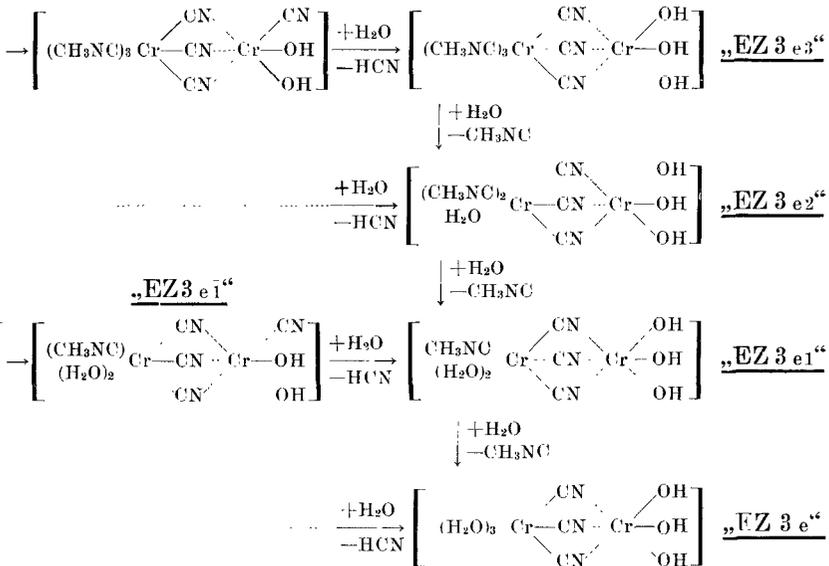
schema „EZ“

„EZ 2“

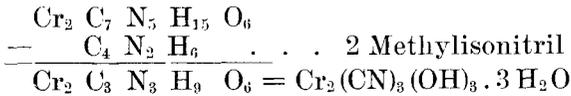
„EZ 3“!



von „EZ 3“

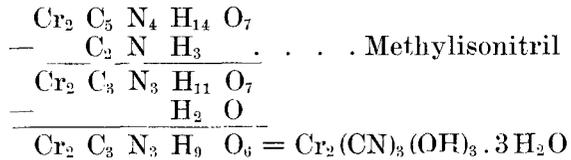


Das Unterstreichen der Bezeichnung bedeutet, daß die Existenz der entsprechenden Körper durch die Analyse festgestellt werden konnte.



3. Körper III a, aus III durch langes Liegenlassen an feuchter Luft entstanden (S. 245) und analysiert:

Gef.: Cr 29.63%, C 17.09%, H 4.31%, N 16.48%, O 32.54%.
 Ber.: Cr 30.05%, C 17.34%, H 4.07%, N 16.18%, O 32.36% für Cr₂C₃N₃H₉O₆.



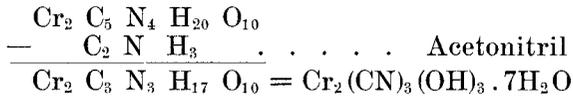
Hieraus ergibt sich für die Umwandlung des Körpers III in III a an der Luft das Schema



4. Körper V, aus Versuch 5 stammend, gab

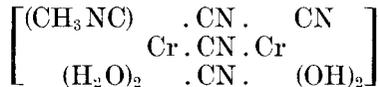
Cr 25.41%, C 14.19%, H 5.07%, N 13.62%, O 41.71%, während sich für $\text{Cr}_2\text{C}_5\text{N}_4\text{H}_{20}\text{O}_{10}$
Cr 25.99%, C 14.99%, H 5.05%, N 13.99%, O 39.93%

berechnen.

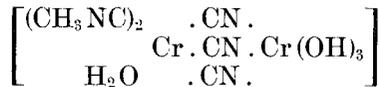


Diese Summenformeln lassen sich nun folgendermaßen auflösen:

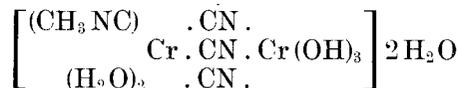
1. Körper II



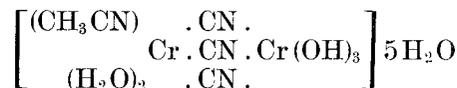
2. Körper III



3. Körper III a



4. Körper V



Wie aus den Summenformeln bereits die Verwandtschaft dieser Verbindungen ersichtlich ist, folgt aus den angegebenen Konstitutionsformeln ihr genetischer Zusammenhang. Er kommt bei der formalen Wiedergabe deutlich zum Ausdruck und gründet in der Analogie der über den Zerfall und der Hydrolyse der freien und der alkylierten Hexacyanochromsäure aufgestellten Anschauungen.

F. Die Existenz von $[(\text{CH}_3\text{NC})_3\text{Cr}(\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CN})_3]$ und $[(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_3\text{Cr}(\text{OH})_3]$.

Für die hier wiedergegebene Zerfallstheorie ist die Existenz des Körpers $(\text{CH}_3\text{NC})_3\text{Cr}(\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CN})_3$ von grundlegender

Bedeutung. Aus ihm entstehen doch durch Hydrolyse die anderen durch Analyse und Angabe der Eigenschaften beschriebenen Stoffe. Er selbst konnte nicht isoliert werden, aber es gelang mit Hilfe einer Ausbeutebestimmung unter der Annahme, daß das unbeständige Produkt zweikernig sei, das Molgewicht des primär unter Wasser und Feuchtigkeitsausschluß entstehenden braunen Körpers zu ermitteln.

5.00 g Chromizyankalium wurden in absolut methylalkoholischer Suspension mit Dimethylsulfat bis zur quantitativen Ausbeute an Kaliummethylsulfat methyliert. Das Gemisch von Kaliummethylsulfat und dem noch nicht hydrolysierten braunen Körper wiegt nach Trocknung über Kalziumchlorid 8.561 g. Beim folgenden Auswaschen mit Wasser geht Kaliummethylsulfat vollständig in Lösung. Hierbei erfährt der braune Körper eine Veränderung. Er wog nach kurzer Trocknung 1.71 g und enthielt, sofort analysiert, 24.7% oder 0.423 g Chrom.

Aus 5 g Kaliumchromizyanid entstehen 6.92 g Kaliummethylsulfat, so daß sich die Ausbeute an dem unbekanntem, durch Waschen noch nicht veränderten braunen Körper zu (8.56—6.92) g = 1.64 g errechnet. Da hierin 0.423 g Chrom enthalten sind, ergibt sich unter der Annahme der Zweikernigkeit für den in Frage stehenden braunen Körper ein Molgewicht $M' = 403$, während sich für den Körper „EZ 3“ oder $[\text{CH}_3\text{NC}]_3\text{Cr}(\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CN})_3$] $M = 383.1$ berechnet. M' und M stimmen in Anbetracht der schwierigen Umstände befriedigend überein, was für die tatsächliche Existenz der angeschriebenen, nicht isolierbaren Verbindung „EZ 3“ spricht.

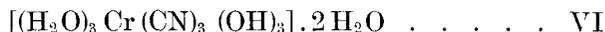
Von ähnlicher Bedeutung wie die zuletzt erwähnte Verbindung ist für unsere Zerfallstheorie das Hydrolysenendprodukt „EZ 3“. Ohne es in vollständig reinem Zustand zu isolieren, gelang es, Beweisstücke für dessen Existenz zu finden und ein sich von diesem Körper ableitendes Silbersalz herzustellen.

Die Zyanogruppen lassen sich bis zu einer gewissen Grenze unschwer aus den Komplexen entfernen. Um auch die Isonitrilgruppen zu substituieren wurde der Versuch 3 angestellt, d. h. es wurde die Methylierung mit Dimethylsulfat ohne Verdünnungsmittel vorgenommen. Vom erhaltenen braunen Körper wurde nun abweichend von der gewöhnlichen Arbeitsweise das anhaftende Dimethylsulfat nicht vor der Behandlung mit Wasser durch Auswaschen mit Alkohol entfernt. Es wurde vielmehr das dimethylsulfat-feuchte Produkt sofort in Wasser suspendiert. Da Dimethylsulfat sehr heftig mit Isonitril reagiert¹⁷, kann erwartet werden, daß der Zerfall der Körper in der Richtung



¹⁷ Guillemond, Ann. chem. 14 (1908) 311.

beschleunigt wird. Tatsächlich wurde so ein Produkt erhalten, dessen Analysenwerte den für die Formel



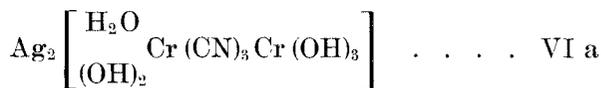
berechneten Werten nahekommen:

Ber.: Cr 32.19%, C 11.14%, H 4.06%.

Gef.: Cr 31.6 %, C 11.5 %, H 4.1 %.

Die Substanz besteht offenbar vorwiegend aus dem Hydrolysenendprodukt der oben angeführten Formel.

Durch Einwirken eines großen Überschusses 0.1 n. Silbernitratlösung wurde daraus ein grünes Silbersalz gewonnen, das wie der braune Körper „EZ 3 e“ kein Isonitril mehr enthielt und dessen Analyse nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur für die Formel



spricht:

Ber.: Ag 43.08%, Cr₂O₃ 30.35%, C 7.19%, H 1.42%.

Gef.: Ag 43.43%, Cr₂O₃ 29.17%, C 7.30%, H 2.00%.

Obwohl die dem Silbersalz zugrunde liegende Säure drei Aquogruppen enthält, wurden nur zwei Silberatome gebunden. Dies dürfte durch die amphoteren Eigenschaften des Grundkörpers verursacht werden. Die Basizität des Ampholyten einer gewissen Base gegenüber hängt von der Stärke dieser Base und der damit verbundenen Aufhebung der Selbstneutralisation des amphoteren Körpers ab.

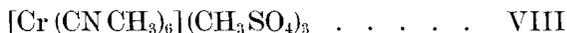
G. Die braunen Körper als Ampholyte.

Die aufgestellten Konstitutionsformeln verlangen, daß sich die braunen Körper, die sowohl Aquo- als auch Hydroxogruppen enthalten, amphoter verhalten. Die sauren Eigenschaften treten bei der Bildung von Salzen zutage (Silbersalz, S. 257) und auch die größere Löslichkeit in Laugen ist auf sie zurückzuführen. Anzeichen der basischen Funktionen konnten bisher nicht oder höchstens in dem Unvermögen der Verbindung VI, ein tertiäres Silbersalz zu bilden, beobachtet werden.

Hingegen muß einem Ampholyten die Fähigkeit der Auto-salzbildung unter Kondensation zu höheren Polymeren zukommen. Es gelang nun tatsächlich, aus dem Körper V durch Einwirkung von wässrigem Pyridin eine vierkernige Verbindung zu erhalten.

Wässriges Pyridin wurde einige Zeit auf die angeführte zweikernige Chromverbindung einwirken gelassen. Es wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und der Rückstand in üblicher Weise getrocknet. Die Analyse (S. 259 angeführt) gab das Atomverhältnis Cr : C : N : H : O = 4.00 : 18.1 : 9.0 : 40 : 19.6.

Ein solcher Verlauf der Alkylierung konnte z. B. bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf Kaliumoctozyanomolybdeat⁴ oder von Propyljodid auf Silberferrozyanid¹² beobachtet werden. Hingegen führt die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Ferrozyankalium¹⁰ zu einem Produkt, das sechs Methylisonitrilmoleküle im Koordinationsraum und in der äußeren Sphäre zwei Methylsulfationen enthält¹². Ein analoger Reaktionsverlauf müßte daher bei der Hexazyanochromisäure zu



führen.

Läuft aber der Methylierung bereits eine Abspaltung von Zyanogruppen oder ein Zerfall des Komplexes parallel, so lassen die in dieser Arbeit bis jetzt vorliegenden Ergebnisse Kondensationsprodukte mit Zyanobrücken erwarten. Als solche kommen wieder in erster Linie zweikernige Verbindungen, u. zw. die folgenden in Betracht:



Die Verbindung XI kann offenbar nicht mehr durch selbsttätigen Zerfall aus Verbindung X und diese nicht aus IX erhalten werden. Hierin unterscheiden sich diese Körper von den Säure- und Esterzerfallsprodukten der Schemata S. 252, 254 und 255 und aus diesem Grunde stellt auch der Komplex XI (oder auch X oder IX) als Haltepunkt im Zerfall keine ausgezeichnete Verbindung dar. Die Körper können sich aus der freien Säure oder deren Kaliumsalz durch Abspaltung von HCN bzw. KCN unter gleichzeitiger Veresterung und Kondensation bilden, ihre Zusammensetzung hängt nur von der relativen Geschwindigkeit dieser nebeneinander verlaufenden Einzelreaktionen ab. Auch hieraus folgt, daß dem Dreibrückenkörper bei der Bildung kein bevorzugter Platz zukommt. Denn ist die Veresterungsgeschwindigkeit im Vergleich mit der Zerfalls- und Kondensationsreaktion genügend groß, so kann ebensogut die μ -Dizyano- oder μ -Zyanoverbindung als Endprodukt entstehen. Tritt die Zerfallsreaktion gegen die Alkylierungsgeschwindigkeit ganz in den Hintergrund, so muß schließlich Körper VIII erhalten werden. Diese Be-

⁴ F. Hölzl, l. c.

¹² F. Hölzl, l. c.

¹⁰ E. J. Hartley, l. c.

dingung ist z. B. im System Ferrozyankalium und Dimethylsulfat erfüllt.

Im Versuch 1 wurde der rote Körper I isoliert (S. 244). Er wurde im Vakuum getrocknet und analysiert. Es wurden 11·54% Cr und 41·66% SO₄ gefunden, was dem chemischen Verhältnis



entspricht und dem Bruche 1 : 2 sehr nahe kommt.

Da das Sulfat in Form von Methylsulfationen vorhanden ist (S. 244) fordert die Elektroneutralität des Moleküls noch ein negatives Ion (= CN') pro Cr-Atom. Zyan ist hier koordinativ gebunden, denn die Silberzyanidfällung tritt erst nach langem Kochen mit Silbernitrat auf. Um die Koordinationszahl Sechs des fast in allen Komplexen sechszähligen dreiwertigen Chroms zu erfüllen, wären noch fünf CH₃NC-Moleküle nötig. Hieraus würde sich ein Molgewicht von 505 berechnen. Aus den Chrom-, bzw. Sulfatprozenten der Analyse errechnet sich statt dessen für eine einkernige Verbindung der bedeutend tiefere Wert 451, bzw. 460.

Von den zweikernigen Verbindungen IX bis XI weist nur der Körper X das Verhältnis Cr : CH₃SO₄' = 1 : 2 auf, das die Analyse fordert. Ihm kommt ein Molekulargewicht von 928 zu. Errechnet man das Molgewicht des Körpers I unter der Annahme der Zweikernigkeit aus dem Analysenwert für SO₄, bzw. für Cr, so ergibt sich hierfür ein Wert von 920, bzw. 902. Diese Werte stehen mit dem theoretischen so gut im Einklang, daß dem Körper I die Konstitution X zugeschrieben werden kann. Für ihn berechnen sich 11·21% Cr und 41·40% SO₄.

Dieser Formel entsprechen auch die Eigenschaften des Stoffes. Daß in ihm tatsächlich eine Dizyanobrücke die beiden Chromatome verbindet, ergibt sich auch aus dem Umstand, daß selbst durch andauernde Methylierung zwei Zyanoreste nicht methyliert werden konnten: sie befinden sich als Brückenbildner in geschützter Stellung.

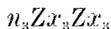
Es verläuft also die Methylierung unter Umständen genügend rasch, um zu höher methylierten Produkten zu gelangen, die weniger als drei Zyanobrücken (also zwei) enthalten. Sie verläuft aber in keinem Fall rasch genug, um Verbindung VIII entstehen zu lassen: Zerfall und Kondensation gehen gleichzeitig vor sich und führen in einer Nebenreaktion zum Körper X. Es braucht nicht weiter erwähnt zu werden, daß die Hydrolyse dieses Körpers mit der Säurehydrolyse nichts gemein haben kann.

Verallgemeinerung.

Die aufgestellten Zerfallsgesetze gelten, wie gezeigt wurde, sowohl für die freie Hexazyanochromisäure als auch für ihr analog gebautes dreifach methyliertes Derivat. Es scheint aber

diesen Gesetzen eine noch allgemeinere Bedeutung zuzukommen.

Vergleicht man die aufgestellten Konstitutionsformeln (S. 256, 258 und 259) der Körper, deren Isolierung oder Nachweis in der vorliegenden Arbeit besprochen wurde, so zeigt sich, daß alle mehrkernigen Verbindungen der allgemeinen Formel



entsprechen, in welcher Z ein dreiwertiges, sechszähliges Zentralatom, x ein einwertiges, negatives Ion und n irgendeinen einzähligen, neutralen Liganden (H_2O , HCN, RNC, HCl, Pyridin usw.) vorstellt. In diese allgemeine Formel lassen sich nun eine auffallend große Zahl der in der Literatur¹⁸ beschriebenen Komplexe oder Doppelsalze kleiden. Z wird in ihnen durch Fe, Al, Bi usw., aber auch durch Cr vertreten, der negative Rest x ist vielfach ein Halogen und n ein Halogenid oder eine Säure. Insbesondere hebt R. F. Weinland und A. Kießling¹⁹ hervor, daß die Verbindung $[Cl_3FeCl_3FeCl_3]H_3 \cdot Py_3$ unter allen zweikernigen Halogenferrisalzen mit einfacher bis dreifacher Chlorbrücke am leichtesten zugänglich ist, da man sie unter den verschiedensten Umständen erhält.

Diese Beobachtung von Weinland spricht für die Richtigkeit der hier aufgestellten Hypothese und zeigt, daß ihr eine allgemeinere Gültigkeit zugesprochen werden muß. Darauf weist auch die Häufigkeit der Körper von der angeführten allgemeinen Formel hin, der ja auch die von uns als „Endprodukte“ bezeichneten Verbindungen angehören.

In Verallgemeinerung der S. 251 ff. niedergelegten Hypothese kann man auf Grund des bekannten Materials den Satz aufstellen:

„Zerfällt ein Körper $[Zx_3]H_3$ mit konstant dreiwertig sechszähligem Zentralatom, so entstehen mehrkernige Komplexe. Die in dimolekularer Reaktion entstandenen zweikernigen Verbindungen können intramolekular (und selbsttätig) bis zum Körper $H_3[x_3Zx_3Zx_3]$ abgebaut werden, welcher eine Grenze im intramolekularen Zerfall darstellt, da jeder weitere Abbau von einer Änderung der Wertigkeit oder der Koordinationszahl begleitet sein müßte.“

Dies ergibt sich aus dem oktaederartigen Aufbau der ein-kernigen sechszähligen Komplexe.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß der selbsttätige Zerfall der freien und der methylierten Hexacyanochromsäure in analoger Weise

¹⁸ Z. B.: G. Neumann, Ann. 244, 342; F. Ephraim und P. Bartczko, Zeitschrift f. anorg. Chemie 61, 242; auch C 1897, II, 95, C 1907, I, 938, usw.

¹⁹ R. F. Weinland und A. Kießling, Zeitschrift f. anorg. Chemie 120, 209.

vor sich geht. Er verläuft stufenweise über Körper geringerer Beständigkeit und führt schließlich zu Produkten mit dreifacher Zyanobrücke, die sich durch maximale Stabilität auszeichnen.

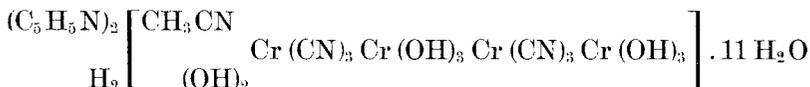
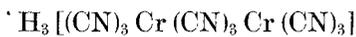
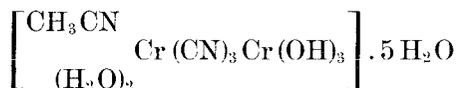
Ebenso verläuft die Hydrolyse der resultierenden zweikernigen Säuren und esterartigen Verbindungen gleichartig und führt in beiden Fällen zu einem identischen Endkörper:



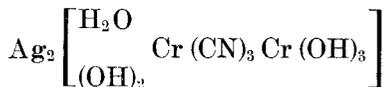
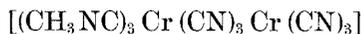
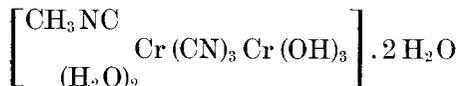
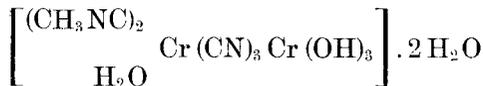
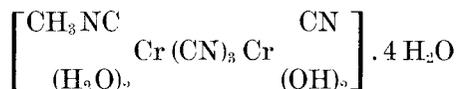
Der Verlauf des Zerfalles und der damit verbundenen Kondensation sowie der Hydrolyse ist für die freie und für die methylierte Säure in den Schemen S. 250, 252, 254 und 255 angegeben.

Die Aufstellung der dort angeführten Reihen wurde durch den Existenznachweis oder durch die Isolierung der folgenden Verbindungen gestützt:

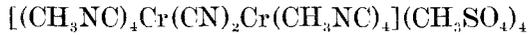
A. Abkömmlinge der freien Säure:



B. Abkömmlinge der methylierten Säure:

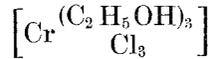


Als Nebenprodukt wurde ein Körper isoliert, der als



beschrieben wurde und sich gut in die Zerfallshypothese einfügt.

Starke Eingriffe führen zum vollständigen Zerfall der Komplexe:



Die Zerfallshypothese wurde auf Komplexe mit konstant dreiwertig sechszähligen Zentralatom mit sechs einwertigen Ionen als Begleiter erweitert und diese Verallgemeinerung durch Literaturhinweise gestützt.

Es sei uns an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Anton Skrabal für die wertvollen Anregungen und Hinweise während dieser Arbeit und Herrn Professor Dr. Alois Zinke für die freundliche Überlassung seines mikrochemischen Laboratoriums für unsere Untersuchungen aufrichtigst zu danken.
