

Hexazyanokobaltisäure und Äthylalkohol

Von

FRANZ HÖLZL

Nach Versuchen mit GUIDO SCHINKO

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der
Universität in Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1931)

§ 1. Hexazyanokobaltisäure bildet mit Äthylalkohol eine kristalline Additionsverbindung $H_3[Co(CN)_6] \cdot 3 C_2H_5OH$.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine absolut äthylalkoholische Lösung der Hexazyanokobaltisäure fällt ein kristalliner Niederschlag aus, der die komplexe Säure und Äthylalkohol im molaren Verhältnis 1 : 3 enthält ¹.

Diese Verbindung läßt sich gegen Phenolphthalein mit Lauge dreibasisch titrieren und verwittert beim Erwärmen unter Hinterlassung der freien Komplexsäure, aus der sie sich durch Behandlung mit Äthylalkohol wieder herstellen läßt. Sie verhält sich wie die in ähnlicher Weise gewonnene Methylalkohol-Säure-Verbindung $H_3[Co(CN)_6] \cdot 2 CH_3OH$ ², von der sie sich nur im Alkoholgehalt unterscheidet.

Tabelle 1.

Temperatur in Celsiusus	$H_3[Co(CN)_6] \cdot 3 C_2H_5OH$ in 100 cm^3 Lösung	Bodenkörper
0°	2·47 g	} $H_3[Co(CN)_6] \cdot 3 C_2H_5OH$
25°	3·99 g	
45°	6·29 g	
55°	7·27 g	
65°	9·50 g	
75°	12·68 g	

¹ F. HÖLZL, TH. MEIER-MOHAR und F. VIDITZ, Monatsh. Chem., 52, 1929, S. 243, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 243.

² F. HÖLZL, TH. MEIER-MOHAR und F. VIDITZ, Monatsh. Chem., 52, 1929, S. 244, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 244 und F. HÖLZL, Monatsh. Chem., 58, 1931, S. 29, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), 140, 1931, S. 29.

Die gesättigte Lösung von Hexacyanokobaltisäure in Äthylalkohol enthält die angeführte Verbindung $H_3[Co(CN)_6] \cdot 3 C_2H_5OH$ als Bodenkörper, der im Temperaturintervall $0^\circ < t < 75^\circ$ keine Umwandlung erleidet.

Die Analyse des Bodenkörpers bei 0° und bei 65° ergab 61·02% bzw. 61·12% $H_3[Co(CN)_6]$, während sich für $H_3[Co(CN)_6] \cdot 3 C_2H_5OH$ 61·26% $H_3[Co(CN)_6]$ berechnen.

Die äthylalkoholischen Lösungen sind etwas beständiger als die methylalkoholischen, sie verändern sich jedoch gleichfalls besonders bei höherer Temperatur weitgehend (§ 4 ff.).

§ 2. Die Verbindung $H_3[Co(CN)_6] \cdot 3 C_2H_5OH$ geht bei der Verwitterung in $H_3[Co(CN)_6] \cdot 2 C_2H_5OH$, hierauf in $H_3[Co(CN)_6] \cdot C_2H_5OH$ und schließlich in die freie Säure $H_3[Co(CN)_6]$ über.

Durch die tensimetrische Aufnahme des Zerfalles der Verbindung $H_3[Co(CN)_6] \cdot 3 C_2H_5OH$ bei mäßigem Erwärmen der fein zerriebenen Substanz wurden zwei weitere Additionsverbindungen der Hexacyanokobaltisäure mit Äthylalkohol festgestellt.

Die Versuche wurden entsprechend der Beschreibung, die im § 2 der vorausgegangenen Mitteilung enthalten ist, durchgeführt³. Die Resultate sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2.
Graphische Darstellung Fig. 1.

Alkoholgehalt in Molen		Dampfdruck in mm		Zugehörige Verbindung
laut Wägung	laut Titration	25°	40°	
3·00	3·00	10·0	15·5	} $H_3[Co(CN)_6] \cdot 3 C_2H_5OH$
2·12	2·14	9·5	15·0	
1·62	1·65	4·8	9·0	} $H_3[Co(CN)_6] \cdot 2 C_2H_5OH$
1·19	1·22	4·5	8·5	
0·67	0·70	2·0	3·8	} $H_3[Co(CN)_6] \cdot 1 C_2H_5OH$
0·14	0·14	2·3	4·2	
0·08	0·12	2·0	4·0	

³ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 30, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 30.

Die Messungen führten zum Nachweis von zwei weiteren Verbindungen der Hexazyanokobaltisäure mit Äthylalkohol:

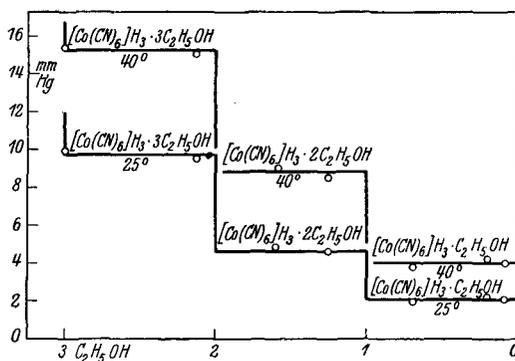
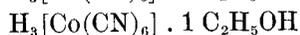
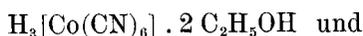


Fig. 1.

die außer der erwähnten Verbindung mit 3 Mol. Alkohol $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ im angegebenen Temperaturbereich (bis 40°) bei den zugehörigen Drucken existieren, ohne eine Umwandlung zu erleiden.

§ 3. Die angeführten Äthylalkohol-Hexazyanokobaltisäureverbindungen sind als tertiäres, sekundäres und primäres Äthoxoniumhexazyanokobaltiat aufzufassen.

Folgende Argumente seien für die Auffassung der Alkohol-Hexazyanokobaltisäureverbindungen als Äthoxoniumsalze hervorgehoben.

1. Die Bildung von $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H}_3 \cdot 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ⁴. Beim Einleiten von Chlorwasserstoffsäure in die äthylalkoholische Lösung der Hexazyanokobaltisäure, also bei einem Vorgange, bei welchem in Lösung Äthoxoniumion entsteht, fällt dem Massenwirkungsgesetz entsprechend nicht die freie Komplexsäure, sondern deren Äthoxoniumsalz (formal die Additionsverbindung mit drei Molekülen Äthylalkohol) aus.

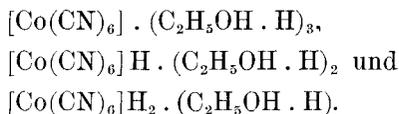
2. Die Existenz dreier Äthylalkoholate. Die drei nachgewiesenen Alkoholverbindungen der dreibasischen Säure (§ 2) unterscheiden sich von der freien Säure und untereinander jeweils um den Gehalt von einem ganzen Molekül Äthylalkohol. Diese einfachen Verhältnisse entsprechen der Auffassung der Verbindungen als primäres, sekundäres und tertiäres Äthoxoniumhexazyanokobaltiat.

⁴ F. HÖLZL, TH. MEIER-MOHAR UND F. VIDITZ l. c. § 1.

3. *Der Vergleich mit den Methoxoniumhexazyankobaltiaten.* Der Ampholyt Methylalkohol besitzt nur äußerst schwach basische Eigenschaften und bildet somit nur ein primäres und sekundäres, aber kein tertiäres Hexazyankobaltiat. Die Einführung der positivierenden CH_2 -Gruppe in einen Alkohol erhöht dessen Basencharakter, so daß bereits mit dem etwas stärker basischen Äthylalkohol auch die dritte relativ schwach ausgeprägte Säurevalenz der Hexazyankobaltisäure reagiert und so das tertiäre Äthoxoniumsalz bildet.

4. *Die Analogie mit der Hexazyanoferrosäure.* Die Hexazyanoferrosäure bildet mit Äthylalkohol drei Verbindungen, die ich als primäres, sekundäres und tertiäres Äthoxoniumsalz beschrieben habe⁵. Die Verbindung dieser Säure mit drei Molekülen Äthylalkohol haben A. v. BAEYER und V. VILLIGER⁶ isoliert und bereits als Oxoniumsalz erkannt. Das Additionsprodukt mit vier Molekülen Äthylalkohol konnte nicht abgeschieden werden. Meines Erachtens ist die Nichtexistenz des quarternären Äthoxoniumhexazyanoferroats auf den schwachen Charakter der vierten Säurevalenz zurückzuführen, die sich mit der sehr schwachen Base Äthylalkohol nicht mehr salzbildend betätigt. Die Verhältnisse liegen ganz wie bei der Hexazyankobaltisäure und Methylalkohol⁷, wo aus dem gleichen Grunde die Bildung des „neutralen“ (hier tertiären) Oxoniumsalzes unterbleibt.

Die vorliegenden Alkoholverbindungen der Hexazyankobaltisäure können somit in folgender Weise formuliert werden:



§ 4. *Die äthylalkoholischen Lösungen der Hexazyankobaltisäure verändern sich bei erhöhter Temperatur mit der Zeit unter Rückgang des Säuretiters.*

Eingewogene Mengen des tertiären Äthoxoniumhexazyankobaltiat wurden in Äthylalkohol gelöst, in kleine Glasrohre ein-

⁵ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 1116, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 1116.

⁶ A. v. BAEYER und V. VILLIGER, Ber. D. ch. G. 35, 1902, S. 1203.

⁷ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 32 (§ 4), bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 32 (§ 4).

geschmolzen und während der Versuchszeiten (t in Stunden) auf die in den folgenden Tabellen 3 bis 7 und 9 angegebenen Temperaturen erwärmt. Hierbei fallen allmählich violette Bodenkörper aus, deren Zusammensetzung im § 9 besprochen werden wird.

Nach Ablauf der Zeit t wurden die Systeme (Lösung + Bodenkörper) mit der 10—15fachen Menge Wasser versetzt (hierbei lösen sich die Bodenkörper leicht auf) und zwecks Ermittlung des Rückganges des Säuretitors gegen Phenolphthalein mit 0·1 n. Natronlauge titriert.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen enthalten. In diesen bedeutet E die Einwaage an tertiärem Äthoxoniumsalz in Grammen, A die zugesetzte Menge Äthylalkohol in cm^3 und L den Laugeverbrauch in cm^3 0·1 n. Natronlauge. Der Fortschritt der Reaktion ist aus L/E zu erkennen. Durch Multiplikation dieses Quotienten mit dem konstanten Faktor F wurde der Anfangswert gleich 100·00 gesetzt, so daß die Abnahme von $\frac{L}{E} \cdot F$ den Rückgang des Säuretitors unmittelbar in Prozenten angibt.

Tabelle 3.
Absolut. C_2H_5OH .
Graphische Darstellung Fig. 2 a. $t = \sim 98^\circ$.

Nr.	E	A	t	L	$\frac{L}{E}$	$\frac{L}{E} \cdot F$	Anmerkung
1	0·1406	—	0	11·86	84·2	100·0	
2	0·0775	5	3	5·88	75·8	90·7	
3	0·0922	6	4 5	6·78	73·5	87·9	
4	0·1158	8	6	7·95	68·7	82·1	
5	0·0772	5	11	4·77	61·8	73·9	
6	0·1057	7	16	5·62	53·2	63·6	
7	0·0960	7	24	4·45	46·4	55·5	
8	0·0817	6	24	3·76	46·1	55·1	
9	0·1138	7	42·5	4·98	45·8	54·9	
10	interpoliert für 50 zu					54·5	Körp. V u. VI
11	0·0985	7	67·5	4·47	45·4	54·3	
12	0·0812	7	69	3·66	45·1	53·9	
13	0·0889	7	127	3·98	44·7	53·5	
14	0·1116	8	144	4·99	44·7	53·4	RNC-Best.

Die gleichen Veränderungen der Systeme sind bei der Siedetemperatur des Alkohols zu beobachten. Entsprechend der tieferen Temperatur gehen sie mit bedeutend geringerer Geschwindigkeit vor sich:

Tabelle 4.

Absolut. C₂H₅OH.Graphische Darstellung Fig. 2 b. $t = \sim 78^\circ$.

Nr.	E	A	t	L	$\frac{L}{E}$	$\frac{L}{E} \cdot F$	Anmerkung
1	0·2752	0	0	23·17	84·2	100·0	
2	0·1520	2	2	12·80	84·2	100 0	
3	0·1508	2	2	12·65	84·1	99·9	
4	0·1501	2	4	12·60	83·9	99·7	
5	0·1283	2	6	10·75	83 8	99·5	
6	0·1688	3	15	14·18	84·0	99·8	
7	0·1592	2	21	13·25	83·2	98·8	
8	0·1317	2	47	10·71	81·3	96·6	
9	0·1332	2	64	10·82	79·1	94·3	
10	0·1622	3	64	12·86	78·9	94 2	
11	0 1335	2	85	10 54	79·0	93·8	
12	0 1561	2	105	11·60	74·3	88 2	
13	0·1263	2	124	9·06	71·8	85·3	
14	0·1342	2	124	9·64	71·9	85·4	
15	0·1713	3	134	12·12	70·8	84·0	
16	0·1482	2	154	9·50	64·2	76·2	
17	0·1062	2	179	6·40	58·0	68·8	
18	0 1071	2	184	6·09	56·1	67·6	
19	0·1611	3	193	8·98	55 8	66·3	
20	0·1095	2	195	6·16	56 2	66 7	
21	0 1085	2	202	6·12	56·2	66 7	

§ 5. *Der Titerverlust der Säurelösungen wird bei vollständigem Ausschluß von Wasser durch die Bildung der äquivalenten Menge Isonitril hervorgerufen (Hauptreaktion).*

Die längere Zeit erwärmten Systeme Hexazyankobaltisäure-Äthylalkohol enthalten auf Grund der qualitativen Untersuchung Isonitril.

Die quantitative Bestimmung der bei der Reaktion entstandenen Isonitrilmengen erfolgte nach GUILLEMARD⁸. Die Beschreibung der Analysendurchführung mit den hier besprochenen Substanzen findet sich in einer früheren Mitteilung⁹. Hier soll nur ergänzend hinzugefügt werden, daß bei dieser Bestimmung sowohl Isonitril als auch dessen Verseifungsprodukte, nicht aber

⁸ GUILLEMARD, Ann. chim. phys. 14, 1908, S. 311.

⁹ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 37, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 37.

unveresterte Blausäure als abspaltbarer Stickstoff erfaßt werden. Die erhaltenen Werte gewähren mithin einen Einblick in den Zustand der Systeme kurz nach erfolgter Veresterung der Blausäureliganden, unbeschadet, ob die gebildeten Ester bis zur Vornahme der GUILLEMARDSCHEN Bestimmung bereits eine teilweise oder vollständige Verseifung erlitten haben oder nicht.

Bei der Untersuchung eines 144 Stunden auf 98° erwärmten Systems (Bodenkörper + Lösung, Versuch 14, Tab. 3) wurden 5.01% Isonitrilstickstoff gefunden. Für die vollständige Äthylie- rung der verfügbaren koordinativ gebundenen drei Blausäure- moleküle errechnen sich 11.77% Isonitrilstickstoff. Der $F L/E$ - Wert des Versuches 14 (Tabelle 3) fordert für den Fall, daß der Titerverlust allein durch Isonitrilbildung verursacht wird, 5.62% Isonitrilstickstoff.

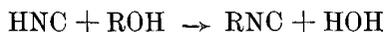
Die Differenz von 5.62 — 5.01 = 0.61% Stickstoff deutet auf eine untergeordnete Nebenreaktion hin, die neben der Haupt- reaktion, das ist der Bildung von Isonitril aus koordinierter Blau- säure, unter Säureverbrauch vor sich geht. Als solche kommt die Abspaltung von HCN aus den Komplexen in Betracht. Die hiebei frei gewordene Blausäure wird gegen Phenolphthalein nicht mit- titriert.

Wie später noch ausgeführt wird, ändert sich die Differenz aus dem unmittelbar nach GUILLEMARD bestimmten und dem aus LF/E errechneten Stickstoffwert mit dem Wassergehalt der Systeme. Sie wird bei geringem Wassergehalt verschwindend klein und es ist daher naheliegend, die bei Anwendung von ab- solutem Äthylalkohol beobachtete Restdifferenz auf den Einfluß des bei der Veresterung freiwerdenden Wassers zurückzuführen.

Somit wird in der Hauptreaktion eine verschwindende Valenz der komplexen Säure durch die Bildung eines Moleküls Isonitril kompensiert.

§ 6. Die Titeränderung der Säurelösungen wird durch einen Wassergehalt der Systeme stark beeinflusst.

Da sich bei der Veresterung der Blausäure (genauer Iso- blausäure) zu Isonitril nach dem Schema



eine äquivalente Menge Wasser bildet, wurde der Einfluß des Wassers auf die Umwandlung der in Alkohol gelösten Hexa- zyanokobaltisäure titrimetrisch verfolgt. Zu diesem Zwecke wurde den Systemen von Anfang an eine bestimmte Menge

Wasser zugesetzt. Die Bestimmungen wurden nach § 4 durchgeführt und die erhaltenen Resultate in die Tabellen 5—7 eingetragen.

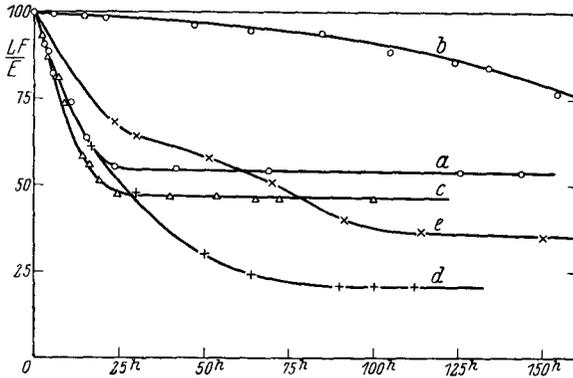


Fig. 2.

- a) in 100% igen C_2H_5OH bei ca. $98^\circ C$.
 b) „ 100 „ C_2H_5OH „ „ $78^\circ C$.
 c) „ 96 „ C_2H_5OH „ „ $98^\circ C$.
 d) „ 90 „ C_2H_5OH „ „ $98^\circ C$.
 e) „ 80 „ C_2H_5OH „ „ $98^\circ C$.

Tabelle 5.

96% iger C_2H_5OH .Graphische Darstellung Fig. 2 c. $t \sim 98^\circ$.

Nr.	E	A	t	L	$\frac{L}{E}$	$\frac{L}{E} \cdot F$	Anmerkung
1	0·1148	2	2·5	9·00	78·5	93·8	
2	0·1834	3	4	13·56	73·9	88·4	
3	0·1256	2	5·5	8·94	71·2	85·1	
4	0·1489	2	7	10·10	67·8	81·1	
5	0·1329	2	9	8·25	62·1	74·2	
6	0·1070	2	14	5·19	48·6	58·1	
7	0·1390	2	16	6·52	46·9	56·1	
8	0·1096	2	19	4·72	43·1	51·5	
9	0·1081	2	24·5	4·24	39·1	46·7	
10	0·1347	2	24·5	5·25	39·0	46·6	
11	0·1350	2	40	5·30	39·2	47·0	
12	0·3176	5	54	12·51	39·4	47·1	
13	0·3176	5	54	7·74	—	—	Titration ohne Bdk.
14	0·1117	2	65	4·34	38·9	46·6	
15	0·0955	2	72	3·71	38·9	46·5	Körper VII u. VIII
16	0·0979	2	72	3·92	40·0	47·9	
17	0·1239	3	100	4·84	39·1	46·8	

Tabelle 6.

90%iger C_2H_5OH .Graphische Darstellung Fig. 2 d. $t = \sim 98^\circ$.

Nr.	E	A	t	L	$\frac{L}{E}$	$\frac{L}{E} \cdot F$	Anmerkung
1	0·1064	2	17	5·41	50·8	60·8	
2	0·1056	2	30	4·24	40·2	48·0	
3	0·1139	3	50	2·92	25·6	30·6	
4	0·1067	2	64	2·19	20·5	24·5	
5	0·1135	3	64	2·26	19·9	23·8	
6	0·1001	2	90	1·75	17·5	20·9	
7	0·1000	2	90	1·77	17·8	21·2	
8	0·1032	2	100	1·80	17·5	20·9	
9	0·1136	2	112	1·96	17·3	20·7	Körper IX
10	0·0940	2	112	1·62	17·6	21·0	

Tabelle 7.

80%iger C_2H_5OH .Graphische Darstellung Fig. 2 e und 3 a. $t = \sim 98^\circ$.

Nr.	E	A	t	L	$\frac{L}{E}$	$\frac{L}{E} \cdot F$	Anmerkung
1	0·1020	2·5	15	6·83	66·9	80·1	
2	0·0735	2	24	4·19	57·0	68·2	
3	0·0763	2·5	30	4·08	53·5	64·0	
4	0·0911	3	52	4·45	48·9	58·5	
5	0·0895	3	52	4·32	48·3	57·7	
6	0·0699	2	70	3·02	43·3	51·7	
7	0·1023	3	70	4·29	41·9	50·1	
8	0·0979	2	91	3·21	32·8	39·3	
9	0·0942	2	91	3·18	33·8	40·4	
10	0·1575	3	114	4·82	30·6	36·8	
11	0·0917	2	150	2·69	29·4	35·1	Körper X

Die Tabellen 5—7 lassen im Verein mit der graphischen Darstellung erkennen, daß nur ein geringer Wasserzusatz beschleunigend auf die Titerabnahme wirkt, während durch größere Wassermengen die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion herabgesetzt wird. Aus dem folgenden § 7 folgt, daß durch Wasserzusatz die als Nebenreaktion bezeichnete Abspaltung freier Blausäure (§ 5) begünstigt wird, so daß eine verlangsamte Säuretiter-

abnahme in erhöhtem Maße auf eine Rückdrängung der Hauptreaktion (Isonitrilbildung) schließen läßt.

§ 7. *Durch Wasserzusatz wird der Ablauf der Nebenreaktion (Blausäureabspaltung) begünstigt.*

Aus der folgenden Tabelle 8 ergibt sich, daß Wasser nicht nur, wie oben (§ 6) nachgewiesen wurde, die Geschwindigkeit der mit einem Säuretiterverlust begleiteten Bruttoreaktion beeinflusst, sondern auch das Verhältnis der Einzelreaktionen im wesentlichen bestimmt.

Neben den Säuretitrationen (gegen Phenolphthalein) wurden Isonitrilbestimmungen von Systemen mit verschiedenem Wassergehalt durchgeführt. Die Ergebnisse wurden in beiden Fällen auf Prozente Stickstoff umgerechnet und miteinander verglichen. Die Gegenüberstellung zeigt, daß die als Nebenreaktion bezeichnete Blausäureabspaltung durch Erhöhung des Wassergehaltes vorwiegend begünstigt wird. Die Nebenreaktion ist gleich der Esterbildung mit einem Verlust an Säure, die gegen Phenolphthalein vollständig titrierbar ist, verbunden.

In der folgenden Tabelle 8 zeigt V den auf Stickstoff umgerechneten Säuretiterverlust, I den gefundenen Isonitrilstickstoff und die Differenz $\Delta = V - I$ den auf die Nebenreaktion entfallenden Anteil des Verlustes an titrierbarer Säure in Prozenten an.

Tabelle 8.

Nr.	$H_2[Co(CN)_6]$ gelöst in	V	I	Δ	$\frac{I}{V}$	$\frac{\Delta}{I}$
1	C_2H_5OH , absol.	5·62	5·01	0·61	0·89	0·12
2	C_2H_5OH , 96% ig	6·18	3·85	2·33	0·62	0·61
3	C_2H_5OH , 90% ig	9·30	3·81	5·59	0·41	1·47
4	C_2H_5OH , 80% ig	8·69	3·09	5·60	0·36	1·81

Der Quotient I/V stellt den Bruchteil der mit Isonitrilbildung verbundenen Hauptreaktion dar, wobei die Gesamtreaktion gleich Eins gesetzt wurde. Er zeigt deutlich den Rückgang der Veresterung bei zunehmendem Wasserzusatz.

Δ/I bringt das Verhältnis der Nebenreaktion zur Hauptreaktion zum Ausdruck. Der zunehmende Wert dieses Bruches mit steigendem Wassergehalt der Systeme beweist, daß die Iso-

nitrilbildung nur in wasserfreien bzw. sehr wenig Wasser enthaltenden Systemen vorherrscht, während bei einem Wassergehalt von 10% bereits die Nebenreaktion dominiert.

§ 8. *Hoch konzentrierte äthylalkoholische Hexazyanokobaltisäurelösungen lassen eine stufenweise Veresterung der dreibasischen Säure erkennen.*

Das System Hexazyanokobaltisäure—80%iger Äthylalkohol zeigt bei $FL/E = \sim 66$ bzw. 33 eine merkliche Unstetigkeit, die mit der Dreiwertigkeit der Säure im Zusammenhang zu stehen scheint. Hiefür sprechen die Untersuchungen hochkonzentrierter Lösungen, die gleichfalls bei $FL/E = \sim 66$ eine Unstetigkeit des Kurvenzuges erkennen lassen. Die bezüglichen Werte enthält die Tabelle 9.

Tabelle 9.

C_2H_5OH , absol. Gesättigte Lösungen. $A = \sim 1\text{ cm}^3$. Temp. = $\sim 98^\circ$.

Graphische Darstellung Fig. 3 b.

Nr.	E	t	L	$\frac{L}{E}$	$\frac{L}{E} \cdot F$
1	0·1132	0	9·52	84·1	99·9
2	0·1044	2	8·69	83·3	98·9
3	0·1470	2·5	12·02	81·75	97·1
4	0·1260	3·5	10·18	80·8	95·9
5	0·1411	5	11·07	78·5	93·3
6	0·1417	5·5	11·07	78·2	92·8
7	0·1413	6	10·70	75·9	90·1
8	0·1286	7·5	9·23	71·8	85·3
9	0·1430	8·5	9·98	69·8	82·9
10	0·1627	10	10·67	65·6	77·9
11	0·1245	12·5	7·50	57·2	68·0
12	0·0926	12·5	5·30	57·2	68·0
13	0·1227	13·5	7·01	57·1	67·8
14	0·1267	14	7·22	56·9	67·6
15	0·1339	15	7·48	55·8	66·3
16	0·1121	15	6·26	55·8	66·3
17	0·0988	17·5	5·19	53·0	62·9
18	0·0850	19·5	4·18	49·3	58·5
19	0·1002	21·5	4·10	41·0	48·7
20	0·1208	24	4·66	38·6	45·9
21	0·1070	92	3·71	34·7	41·2
22	0·1189	98	4·07	34·3	40·8
23	0·1574	122	5·30	33·8	40·1

Die Kurve weist etwa beim FL/E -Wert = 66 eine Unstetigkeit auf, die auf die Veresterung der ersten Stufe der dreibasischen Hexazyankobaltisäure zurückgeführt werden kann.

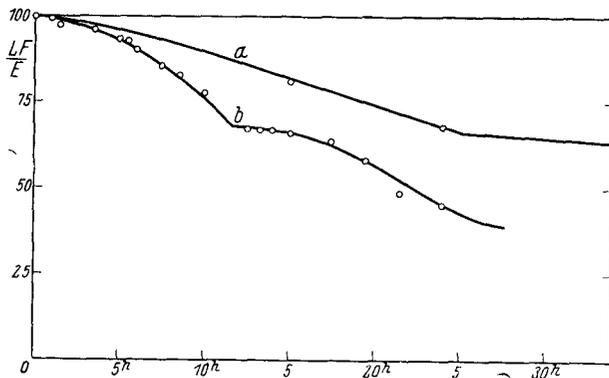


Fig. 3.

a) 80% ig C_2H_5OH ungesättigte Lösung

b) 100% ig C_2H_5OH gesättigte Lösung

$t = \sim 98^\circ$

§ 9. Bei der Veresterung der Hexazyankobaltisäure mit Äthylalkohol entstehen isonitrilhaltige Komplexe mit sechszähligen Kobalt als Zentralatom.

Die folgende Untersuchung der beim Erwärmen der Systeme Hexazyankobaltisäure—Alkohol ausfallenden Bodenkörper beweist, daß das hiebei gebildete Isonitril in der Koordinations-sphäre der Komplexe entsteht. Als Reaktionsprodukt treten daher Körper mit sechszähligen Kobalt als Zentralatom auf, die Isonitril koordinativ gebunden enthalten.

Der nach fünfzigstündigem Erwärmen des Systems Hexazyankobaltisäure—absoluter Äthylalkohol vorliegende Bodenkörper (Tabelle 3, Vers. 10) wurde abfiltriert und mit 96%igem Alkohol gewaschen. Hiebei trat eine geringfügige Aufhellung der dunkelvioletten Farbe des Körpers ein. Der ursprüngliche Farbenton wurde durch Trocknen der Substanz über $CaCl_2$ bis zur Gewichtskonstanz wiederhergestellt. In diesem Zustand wurde die Zusammensetzung des Körpers V mikroanalytisch ermittelt. Die Analyse ergab:

Co 31.43, C 27.63, H 3.28, N 26.16, O 11.50%,

während sich für $\text{Co}_2\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_3$

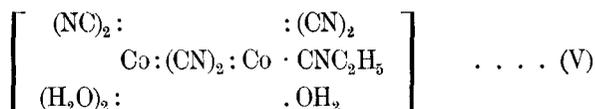
Co 30·80, C 28·20, H 2·87, N 25·60, O 12·53%

berechnen.

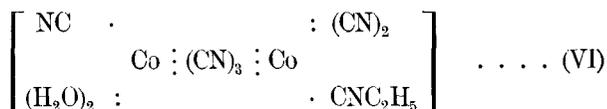
Die Auflösung der Bruttoformel ergibt

- 2 Atome Kobalt,
- 6 Zyanogruppen,
- 1 Molekül Isonitril und
- 2 Moleküle Wasser.

Unter Wahrung der Sechszähligkeit des Kernatoms Kobalt läßt sich hieraus das folgende Formelbild V entwickeln:



Beim anhaltenden Trocknen über Schwefelsäure verliert die Substanz Wasser und allmählich auch Isonitril. Sie scheint zuerst in



überzugehen, worauf der bei längerem Trocknen über Schwefelsäure auftretende Gewichtsverlust von 5·01% hindeutet, der dem Austritt von einem Molekül Wasser entspricht (berechnet 4·94% Gewichtsverlust). Bei längerem Trocknen, besonders unter Temperaturerhöhung, tritt ein weitergehender Zerfall (Isonitrilabspaltung) ein.

Der Bodenkörper des Systems Hexazyankobaltisäure—96%iger Äthylalkohol (Tabelle 5, Vers. 15) wurde nach 72stündigem Erwärmen auf zirka 98° abfiltriert. Er war rotviolett und änderte diesen Farbton beim Auswaschen mit 96%igem Alkohol und folgendem Trocknen über Chlorkalzium nicht merklich. Die Analyse ergab

Co 31·01, C 26·35, H 3·40, N 26·34, O 12·90%,

während sich für $\text{Co}_3\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_{11}\text{O}_5$

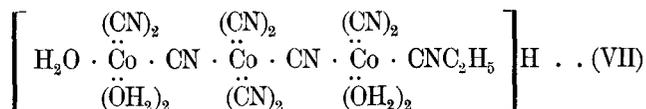
Co 30·35, C 26·76, H 2·75, N 26·41, O 13·73%

berechnen.

Die Auflösung der Bruttoformel ergibt

- 3 Atome Kobalt,
- 1 saures Wasserstoffatom,
- 10 Zyanogruppen,
- 5 Moleküle Wasser und
- 1 Molekül Isonitril (C_2H_5NC).

Unter Berücksichtigung des chemischen Verhaltens läßt sich hiemit die Formel VII aufbauen:



Hierin sind die Liganden in weitgehender Symmetrie angeordnet.

Die Verbindung VII verliert beim anhaltenden Trocknen über Schwefelsäure einen Teil ihres Wassers. Sie nimmt hiebei einen dunkler violetten Farbton an. Die Analyse ergab

Co 32·67, C 27·85, H 3·00, N 28·54, O 7·94%,

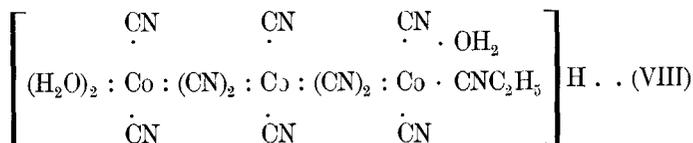
während sich für $\text{Co}_3\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_{11}\text{O}_3$

Co 32·35, C 28·52, H 2·20, N 28·16, O 8·77%

berechnen. Die Auflösung der Bruttoformel ergibt

- 3 Atome Kobalt,
- 1 saures Wasserstoffatom,
- 10 Zyanogruppen,
- 1 Molekül Isonitril (CNC_2H_5) und
- 3 Moleküle Wasser

und führt unter Berücksichtigung einer weitgehenden Symmetrie in der Anordnung der Liganden zur Aufstellung der Formel



Der Körper VIII unterscheidet sich von VII nur im Wassergehalt und in der Brückenbindung. Er bildet sich aus VII unter Abgabe von zwei Molekülen Wasser und Aufrichtung zweier Doppelbrücken.

Der Bodenkörper des Systems Hexazyankobaltisäure—90%iger Äthylalkohol wurde nach 112stündigem Erwärmen des Systems auf etwa 98° abfiltriert (Tabelle 6, Vers. 9). Er war dunkelrosa gefärbt und konnte ohne Farbenänderung mit 96%igem Alkohol gewaschen werden. Während die darüberstehende Lösung deutlich nach Isonitril und auf Zusatz von Lauge beim Erwärmen stark nach Amin roch, zeigte der Körper selbst beim Erhitzen mit Lauge keine merkliche Isonitril- oder Aminentwicklung. In diesem Verhalten unterscheidet er sich von den aus konzentrierterem Alkohol gewonnenen Verbindungen V—VIII.

Beim Trocknen über Schwefelsäure trat eine leichte Vertiefung der Farbe der Substanz ein. Die Analyse ergab

Co 31·76, C 24·20, H 2·83, N 28·65, O 12·56%,

während sich für $\text{Co}_4\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_{15}\text{O}_6$

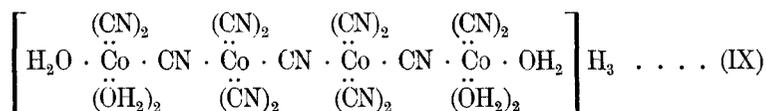
Co 32·02, C 24·42, H 2·04, N 28·49, O 13·03%

berechnen.

Die Bruttoformel läßt sich in

- 4 Atome Kobalt,
- 3 Atome sauren Wasserstoff,
- 15 Zyanogruppen und
- 6 Moleküle Wasser

auflösen. Unter Berücksichtigung der Sechszähligkeit des Kernatoms Kobalt und des Prinzips einer hochsymmetrischen Ligandenanordnung läßt sich mit diesen Bausteinen die Formel IX aufstellen.



Da dieser Körper isonitrilfrei ist und die Lösung Isonitril bzw. dessen Verseifungsprodukte enthält (§ 7, Tabelle 8, Versuch 3), ergibt sich, daß der Wassergehalt (10%) der Systeme eine Abspaltung der primär entstehenden Isonitrilliganden bewirkt. Hierbei tritt entweder eine direkte Substitution durch Wasser oder die Errichtung von Zyanobrücken ein (§ 10).

Nach 150stündigem Erwärmen des Systems Hexazyano-

kobaltisäure—80%iger Äthylalkohol auf etwa 98° (Tabelle 7, Versuch 11) wurde der ausfallende rosa gefärbte Bodenkörper abfiltriert und mit 90%igem Alkohol gewaschen (keine Farbänderung). Beim Trocknen über Schwefelsäure färbte er sich dunkelrosa.

Die darüberstehende Lösung enthielt Isonitril bzw. dessen Verseifungsprodukte (Tabelle 8, Versuch 4); im Bodenkörper selbst waren keine nennenswerten Mengen Isonitril nachzuweisen.

Die Analyse ergab

Co 34.86, C 23.06, H 2.55, N 28.19 und O 11.34%,

während sich für a) $\text{Co}_3\text{C}_{10}\text{N}_{11}\text{H}_9\text{O}_4$

Co 34.69, C 23.54, H 1.76, N 27.46 und O 12.55%,

und für b) $\text{Co}_4\text{C}_{13}\text{N}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_5$

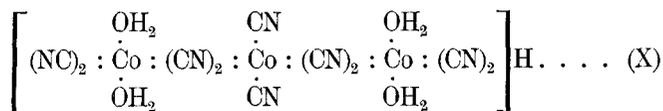
Co 35.48, C 23.46, H 1.66, N 27.37 und O 12.03%

berechnen.

Die Bruttoformel a) ist einfacher als b) gebaut und bezeichnet einen Körper, der drei Kernatome enthält. Sie läßt sich in die Bausteine

3 Atome Kobalt,
1 Atom aziden Wasserstoff,
10 Zyanoreste und
4 Moleküle Wasser

zerlegen, aus denen die Formel X konstruiert werden kann:

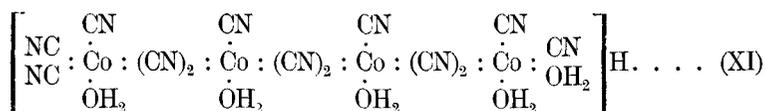


Die Bruttoformel b), auf welche die Analyse ebenfalls stimmt, führt zur Aufstellung einer weniger einfachen Formel mit vier Kernatomen. Die Bildung einer solchen Verbindung ist jedoch durchaus möglich, und es ist sogar wahrscheinlich, daß mit der Erhöhung des Wassergehaltes der Systeme eine Zunahme der Zentralatomeanzahl, die sich zu einer mehrkernigen Verbindung vereinigen, stattfindet. Demnach ist bei Gegenwart von 20% Wasser zumindest mit derselben Wahrscheinlichkeit wie bei 10%

Wasser die Bildung eines vierkernigen Komplexes zu erwarten, dessen Zusammensetzung etwa durch die Bruttoformel b) ausgedrückt werden kann. Aus ihr ergeben sich die Bausteine

- 4 Atome Kobalt,
- 1 Atom azider Wasserstoff,
- 13 Zyanoreste und
- 5 Moleküle Wasser,

die unter Berücksichtigung des Symmetrieprinzips und Wahrung der Koordinationszahl 6 der Kernatome Kobalt die Aufstellung der Formel XI ermöglichen, welche wie das Formelbild IX 4 Kernatome enthält.



§ 10. *Geringere Wassermengen begünstigen in höherem Maße die Bildung saurer Verbindungen als größere Wasserzusätze. Wasser spaltet aus den Komplexen die Isonitrilliganden ab.*

In der folgenden Tabelle sind die bisher besprochenen Veresterungsprodukte unter Bezugnahme ihres auf ein Kobaltatom reduzierten Gehaltes an Wasserstoffion einander gegenübergestellt.

Tabelle 10.

Bezeichnung	Bruttoformel	Provenienz aus	n_{H}	n_{RNC}	
			m_{CO}	m_{Co}	
I ¹⁰	$\text{Co}_2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_4$	CH_3OH	absol.	0·00	0·5
III ¹¹	$\text{Co}_2\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_7\text{O}_2$		„	0·00	0·5
V ¹²	$\text{Co}_2\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	absol.	0·00	0·5
VI ¹²	$\text{Co}_2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_7\text{O}$		„	0·00	0·5
VII ¹²	$\text{Co}_3\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_{11}\text{O}_5 \cdot \text{H}$		96% ig	0·33	0·33
VIII ¹²	$\text{Co}_3\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_{11}\text{O}_3 \cdot \text{H}$		96% ig	0·33	0·33
IX ¹²	$\text{Co}_4\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_{15}\text{O}_6 \cdot \text{H}_3$		90% ig	0·75	0·0
X ¹²	$\text{Co}_3\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_{10}\text{O}_4 \cdot \text{H}$	80% ig	0·33	0·0	
XI ¹²	$\text{Co}_4\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_{13}\text{O}_5 \cdot \text{H}$	80% ig	0·25	0·0	

¹⁰ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 38, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 38.

¹¹ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 41, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 41.

¹² Diese Mitteilung, § 9.

Die letzte Kolonne bringt die auf *ein* Atom Kobalt entfallende Anzahl von Isonitrilmolekülen.

Mit zunehmendem Wassergehalt der Systeme nimmt der relative Wasserstoffionengehalt der ausfallenden Bodenkörper zuerst zu und später wieder ab. Der auf ein Atom Kobalt bezogene Isonitrilgehalt der Verbindungen wird durch steigenden Wassergehalt der Systeme zurückgedrängt. Die Neigung, mehr als zweikernige Verbindungen zu bilden, steigt mit zunehmendem Wassergehalt. Wie in § 7 erwähnt, fördert Wasser gleichzeitig die als Nebenreaktion bezeichnete Abspaltung freier Blausäure.

§ 11. Der Verlauf der Reaktionskurven wird durch mehrere Faktoren bestimmt.

In den vorausgehenden Paragraphen wurde u. a. der Einfluß der Temperatur und des Wassers auf den Reaktionsverlauf in den Systemen Hexazyankobaltisäure—Äthylalkohol besprochen.

Die Reaktion ist stark temperaturabhängig.

Der Einfluß des Wassers ist von besonderer Bedeutung, da durch diesen Stoff nicht bloß die Geschwindigkeit, sondern vor allem die Art der Reaktionen bestimmt wird.

Die zwei vorherrschenden Umsetzungen, Veresterung der sauren Hexazyankobaltisäureliganden und Abspaltung von freier Blausäure (Haupt- und Nebenreaktion), sind von einer Abnahme des gegen Phenolphthalein bestimmten Säuretiter begleitet.

Die teilweise Abspaltung der in der Hauptreaktion entstandenen Isonitrilmoleküle aus dem Koordinationsraum der Komplexe ändert für sich allein die Titrationsergebnisse nicht.

Von den hierauf folgenden Reaktionen dürfte allein der Zusammentritt der koordinativ ungesättigten komplexen Reste zu mehrkernigen Verbindungen ohne wesentlichen Einfluß auf den Säuretiter sein. Zwei andere Folgereaktionen, die Verseifung des freien Isonitrils und die Bildung von sauer reagierenden^{13 14} Aquokomplexen erhöhen hingegen den gegen Phenolphthalein bestimmten Säuregrad der Systeme.

¹³ R. WEINLAND, *Komplexverbindungen*, 2. Auflage, S. 514 ff.

¹⁴ F. HÖLZL, *Monatsh. Chem.* 56, 1930, S. 253, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 139, 1930, S. 523.

Die Summe dieser Reaktionen, die demnächst in einem allgemeinen Schema dargestellt werden sollen, bestimmt den Verlauf der angegebenen Reaktionskurven (Fig. 2 und 3).

Es sei mir hiemit gestattet, dem Institutsvorstand Professor Dr. ROBERT KREMANN für die Förderung der Arbeit durch Überlassung von Raum und Apparatur und für wertvolle Anregungen aufrichtigst zu danken.
