

Hexazyankobaltisäure und Methylalkohol

Von

FRANZ HÖLZL

(Nach Versuchen mit ALFRED SALLMANN)

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 6 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Februar 1931)

§ 1. *Hexazyankobaltisäure bildet mit Methylalkohol eine kristalline Additionsverbindung $H_3[Co(CN)_6] \cdot 2 CH_3OH$.*

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung¹ wurde ausgeführt, daß aus einer absolut äthylalkoholischen Lösung der Hexazyankobaltisäure durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas ein kristallines Produkt gefällt wird, welches aus einem Molekül der komplexen Säure und drei Molekülen Äthylalkohol besteht.

Bei Verwendung von Methylalkohol wurden nunmehr in analoger Weise aus Hexazyankobaltisäure Kristalle gewonnen, die bei höherer Temperatur leicht verwittern und bei anhaltendem, vorsichtigem Trocknen in die freie Komplexsäure übergehen.

Die Analyse der alkoholhaltigen Substanz ergab

22·70% CH_3OH (Trockenverlust), während sich
22·62% CH_3OH für $H_3[Co(CN)_6] \cdot 2 CH_3OH$

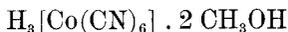
berechnen.

Aus dem hygroskopischen Trockenrückstand erhält man durch Behandlung mit Methylalkohol das Alkoholat zurück.

Die wässrige Lösung der Methylalkohol-Säure-Verbindung zeigt die typischen Reaktionen der Hexazyankobaltisäure. Sie läßt sich wie diese gegen Phenolphthalein mit Lauge dreibasisch scharf titrieren. Die Bindung zwischen Säure und Alkohol ist demnach nur eine schwache.

Die Zusammensetzung und das bisher beschriebene Verhalten der Additionsverbindung läßt sich mithin vorläufig durch die Formel

¹ F. HÖLZL, THUSN. MEIER-MOHAR und F. VIDITZ, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 253, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 243.



zum Ausdruck bringen.

§ 2. Das Dialkoholat $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ geht bei der Verwitterung in das Monoalkoholat $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ und schließlich in die freie Säure $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ über.

Zur Feststellung weiterer Additionsverbindungen zwischen Hexazyankobaltsäure und Methylalkohol wurde der Verwitterungsprozeß $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ tensimetric verfolgt.

Zu diesem Zweck wurde zunächst der Dampfdruck des analysenreinen Dialkoholats und hierauf der des mehr oder minder verwitterten Produktes bestimmt. Die Verwitterung wurde durch mäßiges Erwärmen der fein zerriebenen und gleichmäßig verteilten Substanz im Vakuum hervorgerufen. Der Verwitterungsgrad der Probe wurde vor der Messung aus dem Gewichtsverlust orientierend ermittelt und nach dem Versuch durch Titration eines Teiles der verwendeten Substanzmenge genau bestimmt. Der maßanalytisch gefundene Alkoholgehalt bestimmt das Gleichgewicht bei gegebener Temperatur und wurde in die unten angeführten Tabellen aufgenommen.

Zur Dampfdruckmessung wurde ein Differential-Tensimeter, dessen eine Kugel mit der Probe beschickt war, während die zweite Kugel konzentrierte Schwefelsäure enthielt, verwendet. Als Sperrflüssigkeit diente metallisches Quecksilber.

Tabelle 1.

 $t = 25^\circ \text{C}$.

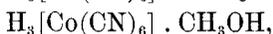
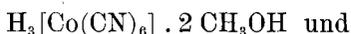
Graphische Darstellung Fig. 1.

Alkoholgehalt		Druck in mm Hg	Zusammensetzung des Alkoholats
vor dem Versuch	nach dem Versuch		
M o l			
2·00	1·78	76·0	} $[\text{Co}(\text{CN})_6] \text{H}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$
1·22	1·12	75·5	
1·42	1·20	76·0	
1·39	1·22	76·0	
0·99	0·87	29·5	
0·82	0·60	30·0	} $[\text{Co}(\text{CN})_6] \text{H}_3 \cdot 1 \text{CH}_3\text{OH}$
0·22	0·10	29·0	

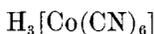
Der aus Glas hergestellte Apparat wurde zur Vermeidung eines weiteren Alkoholverlustes der eingeschlossenen Substanz stark abgekühlt, mit einer rasch wirkenden Luftpumpe auf etwa 0.4 mm Gesamtdruck evakuiert und in diesem Zustand rasch zugeschmolzen. Die Gleichgewichtseinstellung wurde in einem Thermostaten verfolgt und der Dampfdruck unmittelbar in mm Hg ohne Korrektur abgelesen und in die Tabellen aufgenommen.

Die Tabelle 1 bringt die Ergebnisse für $t = 25^\circ \text{C}$ und einen Gehalt von 0 bis 2 Molekülen Methylalkohol für ein Molekül Hexazyanokobaltisäure. Die Einwaagen betragen 0.4 bis 0.5 g.

Auf Grund dieser Messungen bestehen bei 25°C nur zwei Alkohol-Säure-Verbindungen.



von denen die letztangeführte ohne Bildung eines Zwischenproduktes aus der ersteren entsteht und unter weiterer Alkoholabgabe unmittelbar in die freie Säure



übergeht.

§ 3. Innerhalb des Temperaturgebietes $263^\circ < T < 303$ ändert sich der Dampfdruck der Verbindungen $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ und $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ stetig mit der Temperatur.

Tabelle 2.
Graphische Darstellung Fig. 2.

Temperatur t in Celsius	Dampfdruck der Verbindung		
	CH_3OH^2	$[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	$[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$
	in mm Hg	in mm Hg	in mm Hg
-10°	15.5	10.0	1.0
0°	29.6	21.0	4.0
$+10^\circ$	54.7	37.5	10.0
$+20^\circ$	96.0	60.0	21.0
$+25^\circ$	—	76.0	30.0
$+30^\circ$	160.0	94.0	41.0

Zu den Messungen, deren Resultate die Tabelle 2 bringt, wurde teils das unverwitterte Alkoholat, teils dessen Verwitterungsprodukt mit weniger als 12.8% CH_3OH verwendet. Der

² RAMSEY und YOUNG, Phil. Trans. London 178 A, S. 313.

Dampfdruck wurde bei -10° , 0° , $+10^{\circ}$, $+20^{\circ}$, $+25^{\circ}$ und $+30^{\circ}$ C bestimmt.

Die Dampfdruckkurven der beiden Alkoholate verlaufen in dem angegebenen Gebiet stetig und ohne sich zu überschneiden, so daß innerhalb dieses Temperaturintervalls auf keine Umwandlung der beiden Additionsverbindungen zu schließen ist. (Zu Vergleichszwecken wurden auch die Dampfdrucke des reinen Methylalkohols im Temperaturbereich -10° bis $+30^{\circ}$ angegeben.)

§ 4. *Additionsverbindungen der Hexazyankobaltisäure mit mehr als zwei Molekülen Methylalkohol wurden nicht nachgewiesen oder hergestellt.*

Um die Existenz von Verbindungen der Hexazyankobaltisäure mit höherem Methylalkoholgehalt nachzuweisen, wurde versucht, Additionsverbindungen der beiden Komponenten bei tiefer Temperatur darzustellen.

Zu diesem Zweck wurde die komplexe Säure in möglichst wenig Methylalkohol gelöst, wobei die Konzentration derart gewählt wurde, daß beim Abkühlen der Lösung auf -40° C noch keine Ausscheidung von festem Bodenkörper erfolgte. Beim Einengen dieser Lösung unter Beibehaltung der angegebenen tiefen Temperaturen kristallisiert eine Verbindung aus, die rasch abgesaugt und kurz mit kaltem Methylalkohol (ca. -20° C) gewaschen wurde. Sie wurde sofort in dicht schließenden Wägegäslchen eingewogen und nach dem Lösen in Wasser mit Lauge gegen Phenolphthalein titriert.

Die Analyse ergab bei einer Einwaage von 0.1771 g Substanz einen Verbrauch von 18.76 cm^3 0.1 n. Natronlauge, während sich für die gleiche Menge Dialkoholat 18.82 cm^3 0.1 n. Natronlauge berechnen.

Mithin scheidet sich auch bei der angegebenen tiefen Temperatur kein höheres Methylalkoholat der Hexazyankobaltisäure, sondern $[\text{Co}(\text{CN})_6]_3\text{H}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ aus.

§ 5. *Die angeführten Verbindungen der Hexazyankobaltisäure mit Methylalkohol sind als primäres und sekundäres Methoxoniumsalz der Säure aufzufassen.*

Bereits früher habe ich auf die Möglichkeit der Bildung von Alloxoniumsalzen hingewiesen³, in welcher die Ursache der Hexazyankobaltisäure-Alkohol-Bindung gelegen sein konnte.

³ F. HÖLZL, THUSN. MEIER-MOHAR und F. VIDITZ, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 241, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 241.

Diese Auffassung führt auf Untersuchungen ähnlicher Stoffe durch BAEYER und VILLIGER zurück, die Additionsverbindungen von Amylalkohol und Hexazyanoferrisäure⁴, von Borneol und Hexazyankobaltisäure⁴ u. a. m. als Oxoniumverbindungen betrachten und stützt sich auf eigene Beobachtungen des Verhaltens von Hexazyanoferro-^{5 6} und Hexazyankobaltisäure⁷ gegen primäre Alkohole.

Die vorliegende Erweiterung dieser Untersuchungen zeigt u. a., daß nur zwei Alkoholate oder Methoxoniumsalze der dreibasischen komplexen Zyanosäure bestehen, die als deren primäres und sekundäres Salz aufgefaßt werden können. Die Existenz des hypothetischen Trialkoholats oder tertiären Methoxoniumsalzes $[\text{Co}(\text{CN})_6](\text{H} \cdot \text{OHCH}_3)_3$ könnte nicht nachgewiesen werden (§ 4). Meines Erachtens ist es nicht notwendig, als Ursache für den negativen Ausfall der Isolierungsversuche dieser Verbindung deren geringe Kristallisationstendenz oder hohe Löslichkeit anzunehmen. Es scheint vielmehr infolge des nur äußerst schwach basischen Charakters des amphoteren Methylalkohols und der geringen Stärke der dritten Säurevalenz des Zyanokomplexes nicht zur Bildung von tertiärem Salz zu kommen. Hiemit stimmt völlig überein, daß die Hexazyankobaltisäure mit den höheren, durch die Einführung von CH_2 -Gruppen positivierten Homologen des Methylalkohols Trialkoholate, also tertiäre Alkoxoniumsalze, bildet. In diesem Umstand kann somit selbst ein Argument für die Richtigkeit des Erklärungsversuches für die Alkoholhexazyankobaltisäure-Bindung gesehen werden.

Ebenso steht das Vorliegen von Verbindungen der Säure mit Methylalkohol, die sich untereinander nur um den Gehalt eines Alkoholmoleküls unterscheiden, sowie die Existenz der äquimolaren Verbindung (des primären Salzes $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H}_2 \cdot [\text{H} \cdot \text{OHCH}_3]$) mit der angeführten Auffassung in vollkommenem Einklang, so daß hierin ein weiteres Beweisstück für ihre Zweckmäßigkeit vorliegt.

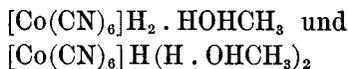
Somit sind die beiden Additionsverbindungen als primäres und sekundäres Methoxoniumsalz der Hexazyankobaltisäure

⁴ A. v. BAEYER und V. VILLIGER, Ber. D. ch. G. 34, 1901, S. 2691.

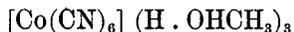
⁵ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 1115, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1929, S. 1115.

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

⁷ F. HÖLZL, THUSN. MEIER-MOHAR und F. VIDITZ l. c.



beschrieben und die Nichtexistenz des tertiären Salzes



auf die mangelnde basische Betätigung des Ampholyten Methylalkohol mit der schwachen dritten Säurevalenz der komplexen Säure zurückgeführt.

§ 6. *Sekundäres Methoxoniumhexacyanokobaltiat löst sich innerhalb der Temperaturgrenzen $-10^\circ < t < +65^\circ$ ohne Umwandlung in absolutem Methylalkohol.*

Die Löslichkeitsverhältnisse von $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H} \cdot (\text{H} \cdot \text{OHCH}_3)_2$ in absolutem Methylalkohol sind in der Tabelle 3 enthalten. Die gelöste Menge des Salzes wurde nach dem Verdünnen der genommenen Probe mit Wasser durch Titration mit 0.1 n. Natronlauge gegen Phenolphthalein bestimmt. In derselben Weise wurde die Zusammensetzung des Bodenkörpers nach dem Absaugen der Lösung und kurzem Waschen mit Methylalkohol von entsprechender Temperatur ermittelt.

Tabelle 3.
Graphische Darstellung Fig. 3.

Temperatur in Celsius	Gelöste Salzmenge in 100 cm ³		Bodenkörper
	a ^s	b ^s	
-10°	28.2 g		$[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H}(\text{HOHCH}_3)_2$
-5°	34.1 g		
-2°	40.9 g		
+0°	—	35.8 g	
+5°	49.9 g		
+15°	64.3 g		
+25°	79.9 g	60.4 g	
+35°	94.5 g		
+45°	116.0 g	80.5 g	
+53°	140.0 g		
+60°	180.0 g		
+65°	207.0 g	120.0 g	

Die Schwierigkeit der Löslichkeitsbestimmungen liegt in der begrenzten Haltbarkeit der Lösungen (§ 7). Es mußte mithin eine möglichst rasche Gleichgewichtseinstellung der Systeme

^s a in „käuflchem“ abs. Methylalkohol, b in Methylalkohol der durch Kochen und Destillieren über gebranntem Kalk frisch getrocknet wurde.

durch Verwendung von fein gemahlenem Material und lebhaftes Schütteln der Versuchsgefäße erstrebt werden. Wie aber aus den späteren Paragraphen hervorgeht, tritt besonders bei höherer Temperatur rasch eine Änderung der chemischen Zusammensetzung der methylalkoholischen Lösungen ein, die nach den vorliegenden Erfahrungen bereits im vorstationären Zustand der Lösungsgleichgewichte Säure-Alkohol in die Grenzen der Nachweisbarkeit treten kann.

Dennoch lassen die Zahlen deutlich erkennen, daß die Löslichkeit der komplexen Säure in Methylalkohol mit steigender Temperatur stark und *ohne* Unstetigkeit zunimmt, so daß aus dem Verlauf der Löslichkeitskurve (Fig. 3) auf keine Umwandlung des Methoxoniumsalzes geschlossen werden kann. Diesen Schluß bestätigen die Analysen des Bodenkörpers.

§ 7. *Die methylalkoholische Lösung der Hexazyanokobaltisäure erleidet mit der Zeit eine gesetzmäßige Änderung des Säuretiters.*

Werden methylalkoholische Lösungen der Hexazyanokobaltisäure längere Zeit bei höherer Temperatur verwahrt, so scheiden sie allmählich einen rötlichen bis violetten Bodenkörper aus. Um das Wesen dieser Veränderung zu erfassen, wurden zunächst Titrationsversuche angestellt.

•Das sekundäre Methoxoniumsalz wurde genau abgewogen und hierauf mit überschüssigem Methylalkohol in Bombenrohre eingeschmolzen und das System (zur Vervollständigung früherer Versuche⁹⁾ im Dampftraume eines siedenden Wasserbades sich selbst überlassen. Nach Ablauf bestimmter Zeiten wurden die Rohre geöffnet und ihr Inhalt mit Wasser in einen Kolben gespült und unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit 0.1 n. Natronlauge titriert.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 4 wiedergegeben. Der Fortschritt der Reaktion ist aus L/E (Laugeverbrauch/Einwaage) zu ersehen. Durch Multiplikation dieses Quotienten mit F werden Zahlenprodukte erhalten, die vom Anfangswert 100 gesetzmäßig absinken und die Änderung des Säuretiters unmittelbar in Prozenten angeben.

⁹ F. HÖLZL, THUSN. MEIER-MOHAR und F. VIDITZ l. c.

Tabelle 4.
Graphische Darstellung Fig. 4. $t = \sim 98^\circ$.

Einwaage E in g	Alkohol- zusatz in cm^3	Versuchs- dauer in Stunden	0.1 n -Laugo- verbrauch L in cm^3	$\frac{L}{E}$	$\frac{L}{E} \cdot F$
1 Millimol	0	0	30.0	106.3	100.0
0.1384	1.5	0.5	13.80	99.7	93.8
0.1393	1.5	0.5	13.90	99.8	93.8
0.1352	1.5	1	12.45	92.1	86.6
0.1361	1.5	1	12.54	92.1	86.7
0.1372	1.5	2	11.06	80.6	75.9
0.1390	1.5	2	11.23	80.8	76.0
0.1522	1.5	3	10.80	71.0	66.8
0.1552	1.5	3	11.00	70.9	66.7
0.1322	1.5	4	8.18	61.9	58.2
0.1344	1.5	4	8.32	61.9	58.3
0.1243	1.5	5	6.75	54.7	51.5
0.1232	1.5	5	6.71	54.5	51.2
0.1274	1.5	6	5.96	46.9	44.0
0.1221	1.5	6	5.68	46.5	43.8
0.1258	1.5	7	5.35	42.5	40.0
0.1187	1.5	7	5.10	43.0	40.4
0.1423	1.5	8	5.51	38.7	36.4
0.1491	1.5	8	5.82	39.0	36.7
0.1219	1.5	10	4.29	35.2	33.1
0.1236	1.5	10	4.30	34.8	32.7
0.1246	1.5	12	3.99	32.0	30.1
0.1268	1.5	12	4.03	31.8	29.9
0.1346	1.5	16	3.92	29.1	27.4
0.1316	1.5	16	3.82	29.1	27.4
0.1469	1.5	20	4.00	27.2	25.6
0.1470	1.5	20	4.02	27.3	25.7
0.1505	1.5	24	3.89	25.8	24.3
0.1246	1.5	24	3.24	26.0	24.5
0.1428	1.5	30	3.62	25.3	23.8
0.1439	1.5	30	3.65	25.4	23.9
0.1252	1.5	47	3.06	24.4	23.0
0.1292	1.5	47	3.22	24.1	22.7
0.1486	1.5	55	3.46	23.3	21.9
0.1501	1.5	55	3.48	23.2	21.8
0.1246	1.5	71	2.83	22.7	21.4
0.1259	1.5	71	2.88	22.8	21.5
0.1305	1.5	95	2.81	21.5	20.3
0.1230	1.5	120	2.70	21.4	20.2
0.1350	1.5	140	2.85	21.2	19.9
0.1412	1.5	160	3.00	21.3	20.0

Der Säuretiter der bei Siedetemperatur des Wassers verwahrten absolut methylalkoholischen Hexazyankobaltisäurelösungen geht mit der Zeit stetig zurück und wird nach einigen Tagen mit etwa einem Fünftel des ursprünglichen Wertes annähernd konstant.

§ 8. Die Titerabnahme der alkoholischen Komplexsäurelösung wird durch Veresterung der koordinativ gebundenen Blausäure verursacht.

Beim andauernden Erwärmen der Systeme Methylalkohol-Hexazyankobaltisäure fällt alsbald ein rosa bis violett gefärbter Bodenkörper aus. Die Farbe der Lösung ändert sich hiebei nur unmerklich. Hingegen tritt ein stets zunehmender Isonitrilgeruch auf, der sowohl der Lösung als auch dem Bodenkörper anhaftet. Auf Zusatz von Lauge tritt verstärkte Isonitrilentbindung ein.

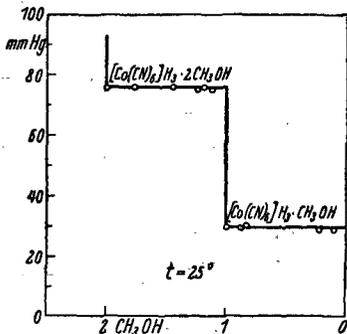
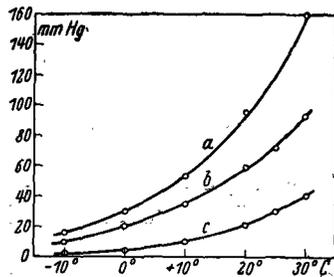


Fig. 1.

Fig. 2⁴².

Die quantitative Untersuchung dieser Erscheinung ergab in Übereinstimmung früherer eigener Beobachtungen¹⁰, daß eine dem Säuretiterverlust äquivalente Bildung von Isonitril stattfindet. Als Beleg dienen die am Gesamtsystem (Lösung + Bodenkörper) ausgeführten Analysen. Der Rückgang des Titers wurde durch Titration mit Lauge, die entstandene Menge Isonitril nach GUILLEMARD¹¹ bestimmt. Isonitril wurde hiebei durch Kochen mit 30%iger Natronlauge in Freiheit gesetzt und in einen mit ver-

¹⁰ F. HÖLZL, THUSN. MEIER-MOHAR und F. VIDITZ I. c.

¹¹ GUILLEMARD, Ann. chim. phys. 14, 1908, S. 311.

¹² a Dampfdruck des reinen Methylalkohols, b der Verbindung $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, c der Verbindung $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$.

dünnter Schwefelsäure beschickten Kjeldahl-Kolben überdestilliert. Hierin wurde es durch konzentrierte Schwefelsäure verseift und das entstandene Methylamin nach Zusatz von Natronlauge in eine Vorlage getrieben und mit 0·1 n. Salzsäure gegen Methylrot titriert. Die Tabelle 5 bringt eine Gegenüberstellung der Resultate.

Tabelle 5.

Erhitzungsdauer 6 Stunden.	$t = \sim 98^\circ \text{C.}$
Titerabnahme, bezogen auf HCN als N_2	8·34% 8·39%
Isonitrilzunahme als N_2	8·31% 8·19%

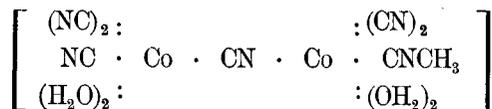
Aus der Übereinstimmung des Säuretiterverlustes mit dem Gewinn an Isonitril geht hervor, daß beim Erwärmen der methylalkoholischen Hexazyankobaltisäurelösungen die koordinativ gebundene Blausäure zu Methylisonitril verestert wird.

§ 9. Bei der Veresterung der koordinierten Blausäure (§ 8) entstehen isonitrilhaltige Komplexe mit sechszähligen Kobalt als Zentralatom.

Der beim Verwahren der methylalkoholischen Lösung der Hexazyankobaltisäure bei 98° ausfallende rosa-violette Bodenkörper wurde abfiltriert, mit Wasser kurz gewaschen und über Chlorkalzium getrocknet. Die Analyse ergab

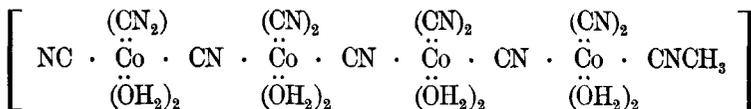
- Co 31·00, C 23·08, H 3·27, N 25·30, O 17·35 %, während sich
 a) Co 30·47, C 24·81, H 2·87, N 25·32, O 16·54 % für $\text{Co}_2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_4$
 oder
 b) Co 32·15, C 22·93, H 2·61, N 24·84, O 17·46 % für $\text{Co}_4\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_{13}\text{O}_8$
 berechnen.

Die Auflösung der Bruttoformel $\text{Co}_2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_4$ führt unter Berücksichtigung der vorliegenden Versuchsverhältnisse zur Aufstellung einer zweikernigen Formel, in der die beiden sechszähligen Kobaltkernatome durch eine einfache μ -Zyanobrücke verbunden sind. Die Wassermoleküle sind koordinativ gebunden. Das folgende Formelbild I



weist unter den möglichen Anordnungen der Liganden einen hohen Symmetriegrad auf.

Die Analysenwerte nähern sich auch einigermaßen den Zahlen, die sich für b) $\text{Co}_4\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_{13}\text{O}_8$ berechnen. Diese Summenformel führt zur Aufstellung der Formel II:



welche einen ähnlichen Symmetriegrad wie das Formelbild I aufweist.

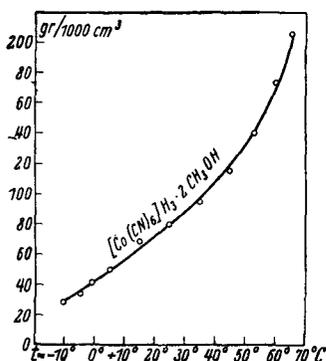


Fig. 3.

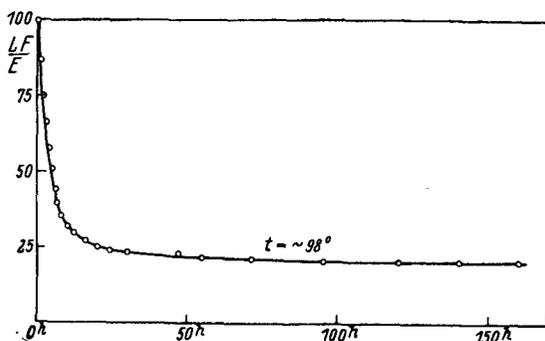


Fig. 4.

Die Verbindung II geht aus zwei Molekülen I unter Abspaltung eines Isonitrilliganden und Errichtung einer neuen μ -Zyanobrücke hervor. Die oben angeführte Analyse würde für das Vorliegen eines Gemisches der beiden schwerlöslichen Substanzen I und II sprechen. Auf eine Umwandlung von I \rightarrow II unter dem Einfluß von Wasser weist die Untersuchung des einige Zeit mit Wasser behandelten Bodenkörpers hin. Gefunden:

Co 31.95%, C 22.75%, H 3.31%, N 25.00%, O 16.99%.

Diese Werte stimmen mit den für $\text{Co}_4\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_{13}\text{O}_8$ berechneten Prozentsen

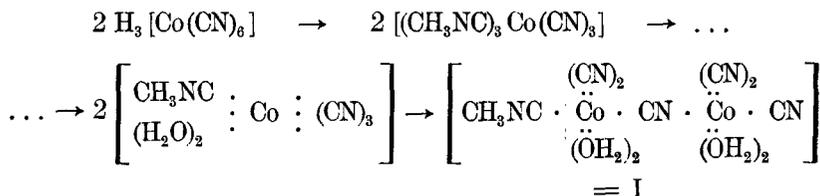
Co 32.15%, C 22.93%, H 2.61%, N 24.84%, O 17.46%

gut überein, so daß auf das Vorliegen einer Verbindung der angeführten Bruttoformel, die sich in das Formelbild II auflösen läßt, in praktisch reinem Zustand geschlossen werden kann.

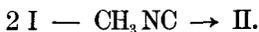
Entscheidend ist die Isonitrilbestimmung. Während in der Formel I $\text{Co} : \text{CH}_3\text{NC}$ sich wie 2 : 1 verhält und sich 3.62% Iso-

nitril berechnen, verlangt die Formel II das Verhältnis von 4 : 1 und 1·92% Isonitrilstickstoff. Bei der nach GUILLEMARD ausgeführten Analyse des mit Wasser gewaschenen Bodenkörpers wurden 2·11% Isonitrilstickstoff gefunden. Hiedurch wird die Formel II für den mit Wasser behandelten Körper erhärtet.

Als Muttersubstanz dieser Verbindungen sind isonitrilreiche Komplexe anzunehmen, die nach dem untenstehenden Schema aus Hexazyankobaltisäure entstehen und bei der Berührung mit Wasser (das sich bereits bei der Veresterung bildet), die Isonitrilliganden mehr oder weniger vollständig abgeben und durch Aquogruppen ersetzen oder Zyanobrücken aufrichten. Das Schema bringt nur die Anfangs- und Endprodukte:



Und schließlich



Die zunehmende Schwerlöslichkeit der Verbindungen mit steigender Anzahl von Kobaltkernatomen hemmt fortschreitend die Umwandlung in Komplexe mit noch mehr Kernen.

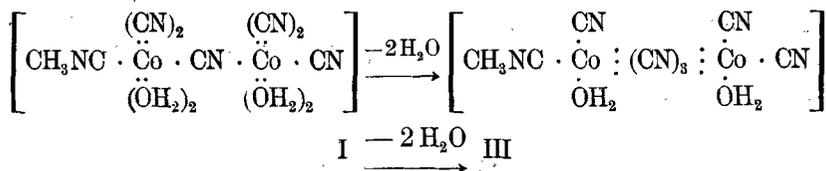
§ 10. *Beim Erwärmen gehen die rosa gefärbten Verbindungen in violette Körper mit geringerem Wassergehalt über.*

Zu dem folgenden Versuch wurde der Bodenkörper nur wenig mit Wasser behandelt. Eine mit ihm ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab 25·42% Stickstoff und spricht vorwiegend für das Vorliegen des Stoffes I.

Die Substanz wurde im Vakuum (15 mm) bis zur Gewichtskonstanz auf 100° erwärmt. Der hiebei erzielte Gewichtsverlust betrug 8·80%. Für die Abgabe von zwei Molekülen Wasser aus $\text{I} = \text{Co}_2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_4$ berechnen sich 9·30% Gewichtsabnahme.

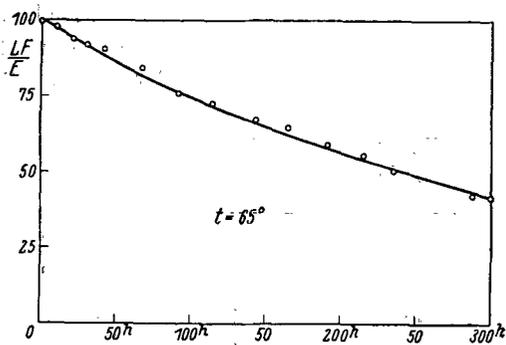
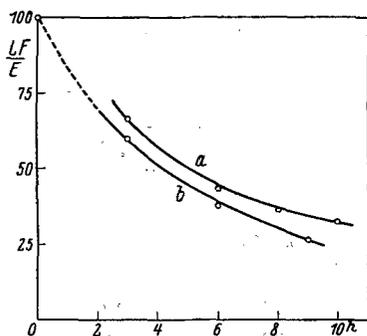
Dieser Verlust entspricht der Hälfte des im Molekül gebundenen Wassers. Die festere Bindung der restlichen Wassermoleküle ist (was die in der Ebene geschriebenen Formeln des Bil-

dungsschemas des tiefvioletten Körpers III aus I nicht erkennen lassen können)



auf die Unmöglichkeit komplexer Verbindungen mit sechs im Raume (Oktaeder) angeordneten Liganden mehr als dreifache Brückenbindungen zu bilden, zurückzuführen.

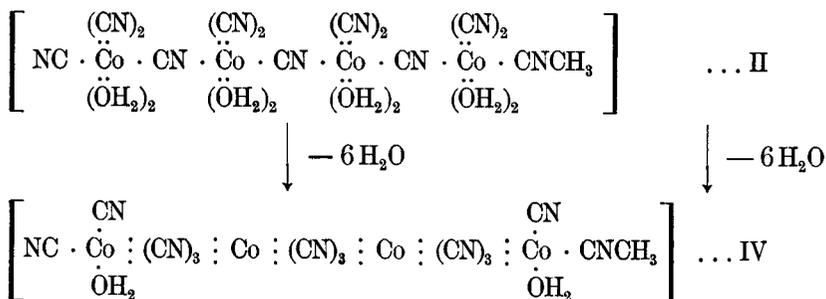
Es wird somit beim Erwärmen auf 100° aus der inneren Sphäre Wasser abgespalten; die hiedurch frei werdenden koordinativen Bindungen werden bei der Aufrichtung von Brücken verbraucht. Sobald der Austritt eines Liganden wegen deren räumlichen Lagerung um das Zentralatom nicht mehr durch neue Brückenbindungen kompensiert werden kann, erfordert dessen Abspaltung stärkere Eingriffe und unterbleibt unter den gegebenen Versuchsbedingungen.



Die Existenz des Körpers III folgt aus dem oben angegebenen Gewichtsverlust und der Stickstoffbestimmung des violetten Körpers. Es wurden 28·53% N gefunden, während sich für III 28·08% berechnen. Mithin ist der Gewichtsverlust durch keine Isonitrilabspaltung, sondern nur durch den Austritt von Wasser verursacht.

¹³ a System mit „absolutem“ Methylalkohol, b System mit 96%igem Methylalkohol.

Analog erfolgt beim Erwärmen des Körpers II eine Abspaltung von drei bzw. sechs Molekülen Wasser. Im ersten Fall kann eine vierkernige Verbindung mit drei Zyanodoppelbrücken entstehen, während sich im zweiten Fall vierkernige Verbindungen mit drei Trizyanobrücken bilden. Diese Reaktion kann durch das Schema



ausgedrückt werden.

§ 11. Die Veresterung der Hexacyanokobaltisäure wird durch geringe, dem Alkohol beigemengte Wassermengen beschleunigt.

Tabelle 6.

Hexacyanokobaltisäure in 96% igem Methylalkohol.
Graphische Darstellung Fig. 5. $t = \sim 98^\circ \text{C}$.

Einwaage E in g	Alkohol- zusatz in cm^3	Versuchs- dauer in Stunden	0·1 n -Lauge- Verbrauch in cm^3	$\frac{L}{E}$	$\frac{L}{E} \cdot F$
1 Millimol	0·0	0	30·00	106·3	100·0
0·1531	1·5	3	9·81	64·1	60·3
0·1516	1·5	6	6·11	40·4	38·0
0·1497	1·5	9	4·31	28·8	27·1

Der Vergleich der Tabellen 6 und 4 läßt erkennen, daß bei Zusatz von 4% Wasser zu Methylalkohol die Abnahme des Säuretitors rascher als in absolut alkoholischen Lösungen erfolgt. Das kann auf einer Beschleunigung der Veresterung beruhen. Es darf aber die Möglichkeit einer Nebenreaktion, die mit einem Rückgang des Säuretitors verbunden ist, nicht außer acht gelassen werden. Es kann die Abspaltung von freier Blausäure aus den Komplexen sein, die einen Verlust an titrierbarer Säure her-

vorrufft. Eine solche Abspaltung wurde bei den bereits öfters erwähnten Versuchen mit Hexazyanokobaltisäure und Äthylalkohol und besonders mit Propylalkohol tatsächlich beobachtet (l. c.). Von ihr wird auch in folgenden Mitteilungen die Sprache sein.

§ 12. *Im System Hexazyanokobaltisäure - Methylalkohol erfolgt auch bei tieferer Temperatur eine Veresterung der Säure.*

Die in der folgenden Tabelle 7 wiedergegebenen Zahlen zeigen, daß auch bei der Siedetemperatur des Methylalkohols die Bildung von Estern aus dem Alkohol und der Hexazyanokobalti-

Tabelle 7.

Hexazyanokobaltisäure in absolutem Methylalkohol.
Graphische Darstellung Fig. 6. $t = \sim 65^\circ \text{C}$.

Einwaage <i>E</i> in <i>g</i>	Alkohol- zusatz in <i>cm</i> ³	Versuchs- dauer in Stunden	0·1 <i>n</i> -Lauge- Verbrauch in <i>cm</i> ³	$\frac{L}{E}$	$\frac{L}{E} \cdot F$
1 Millimol	0·0	0	30·00	106·3	100·0
0·1256	1·5	10	13·11	104·4	98·2
0·1299	1·5	10	13·57	104·5	98·3
0·1368	1·5	21	13·68	100·0	94·1
0·1311	1·5	21	13·10	99·9	94·0
0·1321	1·5	30	12·92	97·8	92·0
0·1393	1·5	30	13·59	97·6	91·8
0·1291	1·5	42	12·43	96·3	90·6
0·1229	1·5	42	11·82	96·2	90·5
0·1272	1·5	67	11·46	90·1	84·8
0·1219	1·5	67	10·95	89·8	84·5
0·1361	1·5	91	11·06	81·3	76·5
0·1346	1·5	91	10·91	81·1	76·3
0·1375	1·5	114	10·73	78·0	73·4
0·1390	1·5	114	10·89	78·3	73·7
0·1386	1·5	143	9·99	72·1	67·8
0·1312	1·5	143	9·44	72·0	67·7
0·1301	1·5	165	8·99	69·1	65·0
0·1277	1·5	165	8·89	69·5	65·5
0·1328	1·5	191	8·43	63·5	59·7
0·1317	1·5	191	8·36	63·5	59·7
0·1277	1·5	215	7·59	59·7	56·1
0·1246	1·5	215	7·47	59·9	56·4
0·1249	1·5	237	6·77	54·2	51·0
0·1222	1·5	237	6·65	54·4	51·2
0·1273	1·5	288	5·79	45·5	42·8
0·1303	1·5	288	5·91	45·4	42·7
0·1368	1·5	300	6·05	44·2	41·6
0·1397	1·5	300	6·21	44·4	43·1

säure erfolgt. Auch bei dieser Temperatur kommt es zur Ausscheidung von rötlich-violetten Bodenkörpern, die das qualitative Verhalten der in den Paragraphen 9, 10 beschriebenen Körper zeigen. Zum Versuch wurde absoluter (Kalk getrockneter) Methylalkohol verwendet.

Wie die Tabelle zeigt, geht die Methylierung der Hexazyano-kobaltisäure bei 65° innerhalb des untersuchten Zeitintervalls stetig, jedoch mit bedeutend geringerer Geschwindigkeit als bei der Siedetemperatur des Wassers vor sich.

§ 13. Die Bildung isonitrilhaltiger Kobaltkomplexe im System Methylalkohol - Hexazyano-kobaltisäure bei niederer Temperatur spricht für die Ableitung der Zyanoliganden in der komplexen Säure von der Isoform der Blausäure HNC.

Die Veresterungsgeschwindigkeit der Hexazyano-kobaltisäure in methylalkoholischer Lösung nimmt mit fallender Temperatur stark ab. Die bei 98 und 65° gemachten Beobachtungen lassen schließen, daß auch bei tieferer Temperatur diese Reaktion mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft.

In der Mitteilung über die Alkylierung der Hexazyano-kobaltisäure¹⁴ wurden einige Argumente angeführt, die für die Auffassung der Zyanoliganden in der untersuchten Säure als Abkömmlinge der Isoblausäure sprechen. Die Durchführung der Methylierung unter mildesten Bedingungen (Zusammenbringen der Säure und des Alkohols bei 65°) spricht abermals dafür, daß während dieser Reaktion keine auch nur vorübergehende Lösung der Zyanoliganden stattfindet, so daß das Resultat dieses Vorganges, die Bildung isonitrilhaltiger Komplexe, die Zyanoliganden als Ionen der Isoblausäure, die durch den zweiwertigen Kohlenstoff an das Zentralatom gebunden werden, identifiziert.

§ 14. Der Verlauf der Säuretiter-Zeitkurve wird nur vorwiegend durch die Veresterung der Hexazyano-kobaltisäure bestimmt. Die Bildung von Aquokomplexen wirkt auf den Titrationswert der Systeme in entgegengesetztem Sinne ein.

Es soll für das Konstantwerden der Titrationswerte (Tab. 4, Fig. 4) nach etwa 100 Stunden eine Erklärung gegeben werden.

¹⁴ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 53/54, 1929, S. 253, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Supplement 1929, S. 253.

Laut § 8 wird im System Hexazyanokobaltisäure-Methylalkohol an Stelle eines verschwindenden Säureäquivalentes ein Molekül Isonitril gebildet. Die Analyse des nach 100 Stunden aus dem System isolierten Bodenkörpers zeigt, daß nach Ablauf dieser Zeit bereits sämtliche Säurevalenzen des Komplexes verestert sind. Dennoch weist die am Bodenkörper gesättigte Lösung samt diesem noch etwa ein Fünftel des ursprünglichen Titrationswertes gegen Phenolphthalein auf. Dieser Wert ändert sich auch nach Ablauf längerer Zeiten nur unwesentlich. Er bleibt praktisch konstant.

Diese Konstanz kann kaum als das Ergebnis der Einstellung des Veresterungsgleichgewichtes angesehen werden, da, wie erwähnt, im Bodenkörper bereits ein vollständig verestertes Produkt bzw. aus diesem sich ableitende Aquokomplexe vorliegen, die übrigens durch Ausfallen aus dem Gleichgewicht ausscheiden. Ihr Titer an veresterbarer Zyanosäure beträgt somit Null.

Hingegen enthalten die Verbindungen I und II zwei bzw. vier Aquoliganden im Molekül. Auf Grund der WERNER-PFEIFFERSCHEM Theorie kommt den Aquokomplexen häufig saure Reaktion zu. Wie ich kürzlich nachweisen konnte¹⁵, sind Aquozyanokomplexe imstande, Wasserstoffion aus dem Wassermolekül abzusoziiieren. Zur Gruppe der Aquozyanokomplexe gehören auch die oben beschriebenen Bodenkörper I und II bzw. ihre aus Trizyanotrimethylisonitrilkobalt unter der Einwirkung des bei der Veresterung abgespaltenen Wassers entstandenen unmittelbaren Muttersubstanzen.

Es kann somit den auftretenden *Aquozyanokomplexen* eine bestimmte Rolle im Konstantwerden der Säuretitrationwerte oberhalb des Wertes Null (bei vollständiger Veresterung der Zyanosäure) zuerkannt werden, gegen welche die Möglichkeit der Herausbildung eines Veresterungsgleichgewichtes an Bedeutung zurücktreten muß.

Diese Verhältnisse werden noch weiter untersucht. Ebenso wird über den Einfluß der Verseifung von Isonitrilmolekülen, die durch Wasser aus dem Koordinationsraum verdrängt wurden, in einer demnächst erscheinenden Abhandlung über Hexazyanokobaltisäure-Äthyl- bzw. Propylalkohol gesprochen werden.

¹⁵ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 253, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 523.

§ 15. Zusammenfassung.

Hexazyanokobaltisäure löst sich in absolutem Methylalkohol innerhalb des untersuchten Temperaturintervalls von -10 bis $+65^{\circ}$ C als sekundäres Methoxoniumsalz auf. Aus Dampfdruckmessungen folgt, daß diese Verbindung bei der Verwitterung in das primäre Salz und schließlich in die freie Komplexsäure übergeht.

Gegen die dritte nur schwache Valenz der Säure bestätigt Methylalkohol keine basischen Eigenschaften und bildet mithin kein tertiäres Methoxoniumhexazyanokobaltiat.

Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit der Säure in Methylalkohol stark und stetig zu.

Die methylalkoholischen Lösungen der Hexazyanokobaltisäure verändern sich mit der Zeit. Es tritt Säureveresterung ein (gemessen bei 98 und 65°), die durch Temperaturerhöhung und geringe Wassermengen beschleunigt wird. Die entstehenden isonitrilhaltigen Produkte tauschen unter dem Einfluß des freierwerdenden Wassers die Isonitrilliganden zum Teil gegen Aquogruppen aus und bilden mehrkernige isonitril- und wasserhaltige Zyanokomplexe mit sechszähligen Kobalt. Infolge ihrer Schwerlöslichkeit fallen diese Körper aus und verhindern die Herausbildung homogener Veresterungsgleichgewichte.

Diese Komplexe spalten bei 100° im Vakuum nur teilweise die Aquoliganden ab. Hierbei gehen die mehrkernigen Verbindungen mit einfachen Zyanobrücken in solche mit dreifacher Zyanobrückenbindung über.

Die Isonitrilzyanoaquokomplexe besitzen saure Eigenschaften.

Der Übergang der Hexazyanokobaltisäure unter den angeführten milden Bedingungen in isonitrilhaltige Komplexe spricht für die Ableitung der Zyanoliganden der Komplexe von der Isoform der Blausäure HNC und deren Bindung durch das Kohlenstoffatom an das Zentralatom Kobalt.

Es sei mir hiemit gestattet, dem Institutsvorstand Herrn Prof. Dr. ANTON SKRABAL für die Förderung der Arbeit durch Überlassung von Raum und Apparatur und für die Erteilung wertvoller Ratschläge den aufrichtigsten Dank auszusprechen.
