

Hexazyankobaltisäure und *n*-Propylalkohol

Von

FRANZ HÖLZL, WALTER BRELL und GUIDO SCHINKO

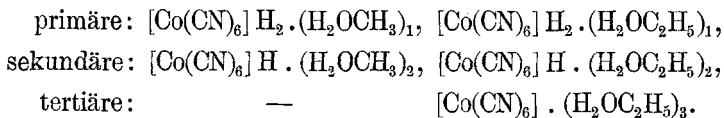
Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie
der Universität in Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Mai 1933)

1. Die *n*-Propoxoniumhexazyankobaltiate.

Hexazyankobaltisäure bildet mit Methylalkohol zwei¹, mit Äthylalkohol jedoch drei² Additionsverbindungen, die durch Isolierung oder durch Dampfdruckmessungen nachgewiesen wurden und als primäre, sekundäre bzw. tertiäre Alkoxoniumsalze aufzufassen sind³:



Die Nichtexistenz des tertiären *Methoxonium*salzes der dreibasischen Hexazyankobaltisäure wurde auf den äußerst schwach basischen Charakter des Ampholyts Methylalkohol zurückgeführt². Da mit dem Eintritt von positivierenden CH₂-Gruppen die basischen Eigenschaften der Alkohole zunehmen, konnte das tertiäre *Äthoxonium*- und ebenso das tertiäre *Propoxoniumsalz* isoliert werden. Dieses wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die *n*-propylalkoholische Lösung von Hexazyankobaltisäure oder Äthoxoniumhexazyankobaltiat, die selbst etwas Wasser enthalten darf, ausgefällt³. Ebenso bildet es sich beim Einengen der propylalkoholischen Lösungen der Säure, das am besten durch Abdampfen im Vakuum vollzogen wird.

Zur Analyse wurde der so erhaltene Bodenkörper zwischen

¹ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 29, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 29.

² F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 249, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 249.

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

Filtrierpapier getrocknet und mit Lauge gegen Phenolphthalein titriert.

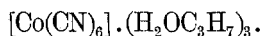
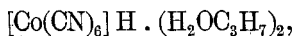
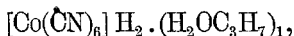
Gef.: 54·60% $H_3[Co(CN)_6]$.

Ber. für $[Co(CN)_6] \cdot (H_2OC_3H_7)_3$: 54·75% $H_3[Co(CN)_6]$.

Die propylalkoholische (allgemein alkoholische) Hexazyano-kobaltisäurelösung enthält somit nicht die freie Säure, sondern deren Propoxonium-(Alkoxonium-)salz: $[Co(CN)_6](H_2OC_3H_7)_3$.

Die Alkoxoniumverbindungen sind als echte Salze in den höheren Alkoholen schwerer löslich. Wie Versuche ergaben, geht auch die Löslichkeit der freien Hexazyano-kobaltisäure in Alkohol mit dessen steigendem Molekulargewicht stark zurück. Dieser Rückgang wird vorwiegend durch die Bildung der erwähnten Alkoxoniumsalze verursacht, die in gesättigten alkoholischen Säurelösungen als Bodenkörper beobachtet wurden.

Der Dreiwertigkeit der Hexazyano-kobaltisäure entsprechend, existieren *drei* Propoxoniumsalze: das primäre, das sekundäre und das tertiäre *n*-Propoxoniumhexazyano-kobaltiat:



Ihre Existenz wurde durch Isolierung des tertiären Salzes und durch Dampfdruckmessungen von dessen Verwitterungsprodukten mittels eines Differentialtensimeters festgestellt. Die Ver-

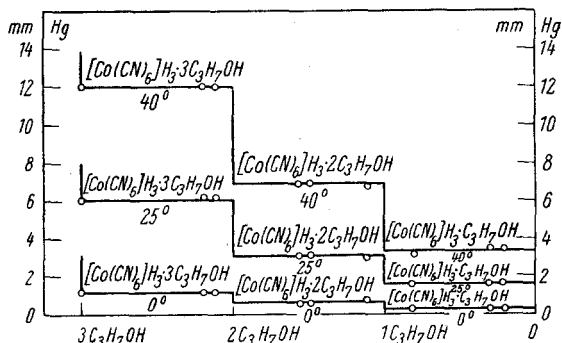


Fig. 1.

witterung der fein zerriebenen und an den Gefäßwänden gleichmäßig verteilten Substanz wurde durch Evakuieren und vorsichtiges Erwärmen in einem Luftbad herbeigeführt. Der Alkoholgehalt

der partiell verwitterten Produkte wurde durch Wägung und durch Titration bestimmt. Die Resultate bringt die Tabelle 1, die in Fig. 1 graphisch dargestellt sind.

Tabelle 1.

Mole Alkoholgehalt Mittelwert aus Wägung u. Titration	Dampfdruck in <i>mm</i>			Zugehörige Verbindung
	0°	25°	40°	
3·00	1·1	6·0	12·0	} [Co(CN) ₆] (H ₂ OC ₃ H ₇) ₃
2·19	1·2	6·2	12·0	
1·53	0·6	3·2	7·0	} [Co(CN) ₆]H · (H ₂ OC ₃ H ₇) ₂
1·13	0·8	3·0	6·8	
0·82	0·4	1·6	3·2	} [Co(CN) ₆]H ₂ · (H ₂ OC ₃ H ₇) ₁
0·18	0·3	1·7	3·5	

2. Das System Hexazyanokobaltisäure—*n*-Propylalkohol bei erhöhter Temperatur und der Einfluß geringer Wasserzusätze auf den Reaktionsablauf.

Die *n*-propylalkoholischen Lösungen der Hexazyanokobaltisäurelösungen erleiden beim Erwärmen einen Rückgang des Säuretiters, der langsamer als in äthyl- oder besonders in methylalkoholischen Lösungen vor sich geht, jedoch gleichfalls eine Abhängigkeit vom Wassergehalt der Systeme zeigt.

Der Rückgang des Säuretiters ist mit einem Ausfallen gefärbter Bodenkörper verbunden: in wasserfreien oder wasserarmen Systemen fallen violette isonitrilhaltige Niederschläge aus, in wasserreicheren Systemen sind die Niederschläge hellrosa gefärbt und enthalten kein Isonitril.

Die folgenden Tabellen 2—4 zeigen zunächst die gesetzmäßige Titerabnahme der Systeme Hexazyanokobaltisäure und *n*-Propylalkohol und den Einfluß geringer Wasserzusätze.

Zur Durchführung der Versuche wurden kleine Mengen (*E* in *g*) tertiäres *n*-Propoxoniumhexazyanokobaltiat abgewogen, mit einem gemessenen Volumen (*V* in *cm*³) *n*-Propylalkohol in kleine Bombenrohre eingeschmolzen und im Dampfraum eines siedenden Wasserbades, also auf zirka 98° C konstant erhitzt. Nach Ablauf von *t* Stunden wurden die Röhren abgekühlt, geöffnet und teils mit, teils ohne Bodenkörper nach dem Verdünnen mit der zehnfachen Menge Wasser (wobei die Bodenkörper in Lösung gehen) gegen Phenolphthalein mit 0·1 *n*-Natronlauge (Verbrauch = *L cm*³) titriert. In den Tabellen wird die Abnahme der verbrauchten Maßlösung,

analog den früheren Mitteilungen^{1,2} durch LF/E zum Ausdruck gebracht.

Tabelle 2.

Hexazyankobaltisäure—*n*-Propylalkohol, absolut.

$V = 5 \text{ cm}^3$; $E = 0.1-0.12 \text{ g}$. Fig. 2, a.

<i>t</i>	LF/E	<i>t</i>	LF/E	<i>t</i>	LF/E
0	100.00	48	82.25	144	56.70
0	99.98	78	70.95	144	56.47
28	88.10	78	70.74	176	55.96
28	87.82	100	66.42	176	56.50
48	81.56	100	66.13		

Die Titerabnahme erfolgt stetig. Nach etwa 140—150 Stunden wird der LF/E mit rund 56.5 konstant.

Tabelle 3.

Hexazyankobaltisäure—*n*-Propylalkohol, 98% ig.

Graphische Darstellung. Fig. 2, c. $E = 0.5-0.15 \text{ g}$, $V = 3-5 \text{ cm}^3$.

<i>t</i>	LF/E	<i>t</i>	LF/E	<i>t</i>	LF/E
0	100.0	42	48.3	67	48.1
12	62.6	42	24.8 ⁴	91	47.4
23	53.8	42	48.3 ⁵	122	47.5

Die Titerabnahme erfolgt nach Zusatz von 2% Wasser rascher als in absolut alkoholischen Systemen. Der LF/E -Wert wird nach rund 40 Stunden mit etwa 48% seines ursprünglichen Wertes konstant.

Aus dem Versuch $t = 67$ Stunden wurde der Körper XII isoliert, dessen Formelbild aus dem chemischen Verhalten und der Analyse nach S. 356 ermittelt wurde.

Tabelle 4.

Hexazyankobaltisäure—*n*-Propylalkohol, 90% ig.

$V = 2.5 \text{ cm}^3$, $E = 0.09-0.12 \text{ g}$, Fig. 2, d.

<i>t</i>	LF/E	<i>t</i>	LF/E	<i>t</i>	LF/E
0	100.0	22	51.9	73	33.3
7	75.7	22	50.6	73	33.7
7	75.1	35	46.4	95	32.5 ⁶
14	57.7	35	45.7	95	33.3
14	57.2	47	41.0	120	33.3
16	56.4	47	40.6	120	32.9
16	56.7				

⁴ Titration ohne Bodenkörper.

⁵ Aus Versuch $t = 42$ Stunden berechnet. Körper XII.

⁶ Aus dieser Lösung wurde ein rosa gefärbter Körper XV isoliert.

Die Versuchsergebnisse dieser drei Versuchsreihen sind in Fig. 2 als Kurve *a*, *c*, bzw. *d* eingetragen. Man ersieht daraus, daß Zusatz von 10% Wasser zum System Hexazyanokobaltisäure—*n*-Propylalkohol anscheinend den stetigen Ablauf der Reaktion stört. Die Titerabnahme erfolgt in den ersten 14 Stunden bis zum Werte $LF/E = 57$ sehr rasch, von diesem Punkte ab jedoch bedeutend langsamer.

Ähnlich verhält sich die 80%ige äthylalkoholische Lösung; doch tritt in diesem Fall die Unstetigkeit bei 66% des ursprünglichen Titerwertes auf, so daß die Erklärung dieser Beobachtung durch stufenweise Veresterung der dreibasischen Hexazyanokobaltisäure naheliegt⁷.

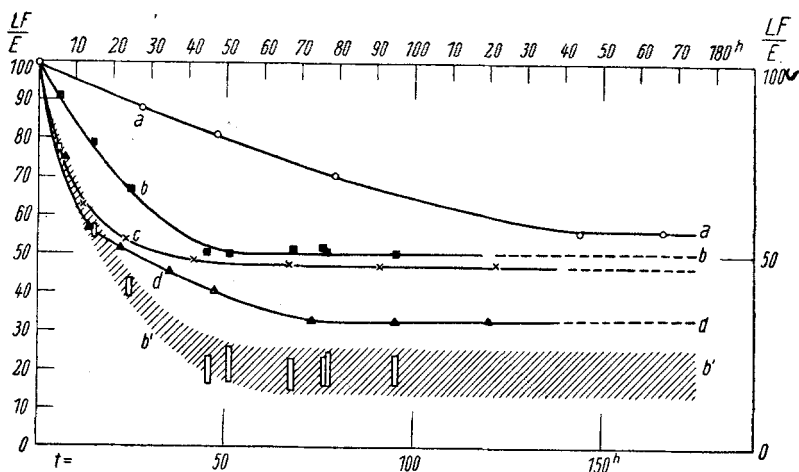


Fig. 2.

Im System mit 90%igem Propylalkohol tritt jedoch die Unstetigkeit in der Titerabfallskurve bei etwa 57% des Anfangswertes auf. Es scheinen somit anfangs *zwei* Reaktionen, die sich in ihrer Wirkung addieren, zu verlaufen, nach dem Unstetigkeitspunkt jedoch nur mehr *eine* Reaktion den Titerabfall zu verursachen. (Vgl. S. 354.)

Die Systeme Hexazyanokobaltisäure — *n*-Propylalkohol (99%ig), in denen stets violette Bodenkörper auftreten, wurden in analoger Weise mit Natronlauge gegen Phenolphthalein und auch gegen Methylorange titriert. Die Zusammenstellung der Ti-

⁷ Vergl. F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 259, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 259.

trationswerte in Tabelle 5 zeigt — die Kurven *b* und *b'* in Fig. 2 stellen diese Versuche graphisch dar —, daß mit Methylorange nur ein ganz allmählicher Farbumschlag beobachtet wurde.

Tabelle 5.

Hexazyanokobaltisäure—*n*-Propylalkohol, 99% ig. $V = 5 \text{ cm}^3$, $E = 0.07\text{—}0.12 \text{ g}$. Fig. 2, *b* und *b'*.

<i>t</i>	Titrat. gegen	Titrat. gegen
	Methylorange	Phenolphthalein
	LF/E	LF/E
0	100.0	100.0
0	99.7	100.0
6	91.0	91.0
15	56—59	79.3
25	39—44	67.3
45	16—21	49.4
51	17—26	49.7
68	15—23	52.0
76	16—23	51.8
77	16—24	50.3
95	16—24	50.5

Aus der Tabelle geht hervor, daß bei der Einwirkung von 99%igem Propylalkohol auf die dreibasische Hexazyanokobaltisäure neben dem violetten Bodenkörper anscheinend eine mehrwertige, wahrscheinlich zweibasische Säure entsteht, die nur in ihrer Gesamtheit gegen Phenolphthalein titrierbar ist, deren erste Stufe aber auch gegen Methylorange nicht zu erfassen ist, da bei der Titration im Umschlagsintervall dieses Indikators weitgehende Pufferung auftritt.

Aus den Titrationswerten der Tabelle 5 — gegen Phenolphthalein — geht hervor, daß hier die Konstanz des LF/E -Wertes nach etwa 75 Stunden bei 50—51% des Anfangswertes eintritt. Aus dem Vergleich der Kurven *a—d* in Fig. 2 sieht man, daß steigender Wassergehalt die Titerabnahme beschleunigt.

Der Titerabnahme liegen *zwei* Reaktionen zugrunde: 1. die Veresterung der Hexazyanokobaltisäure zu isonitrilhaltigen Komplexen, 2. die Abspaltung freier Blausäure aus diesen Komplexen. Die erste Reaktion erfolgt vorwiegend in wasserfreien Lösungen, die zweite wird durch Wasserzusatz stark beschleunigt. Als Beleg hierfür dienen die azidimetrischen Titrationen (Tab. 2—5), sowie der qualitative Nachweis von Isonitril durch den Geruch bzw. nach GUILLEMARD⁸ sowie von Blausäure mit Ferro-ferrisalz (siehe Tab. 6).

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

Bei Anwesenheit von mehr Wasser tritt an Stelle von Isonitril Alkylamin auf, das am Geruche und an der alkalischen Reaktion der Dämpfe der mit Lauge versetzten und erhitzten Lösungen erkannt wurde. Nebenher entsteht Ameisensäure.

Tabelle 6.

Hexazyanokobaltisäure—*n*-Propylalkohol (Reaktionstemperatur zirka 98°).

Wasser- zusatz in %	Reaktions- dauer in Stunden	Bodenkörper Gehalt an		Gasphase bzw. Lösung Gehalt an		
		HCN	CNR	HCN	CNR	RNH ₂
0	100	+	+	+	+	—
10	95	+	—	+	—	+

Außer der Veresterung zu isonitrilhaltigen Komplexen und der Abspaltung freier Blausäure tritt also in wasserhaltigem Propylalkohol als *dritte* Reaktion die in zwei Stufen verlaufende Isonitrilverseifung ein.

Wie aus früheren Untersuchungen zu schließen ist, wird die Verseifung der Isonitrilmoleküle im Koordinationsraum eingeleitet, denn es wurden Komplexe isoliert, die das Halbverseifungsprodukt

des Isonitrils $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C} - \text{NHR} \end{array}$ koordinativ gebunden enthalten⁹. Diese partielle Verseifung dürfte die *vierte* Reaktion, die Isonitrilabspaltung, aus den hier behandelten Co-Komplexen einleiten.

An Stelle der Isonitrilliganden treten Aquogruppen in den Komplex¹⁰. Im Gegensatz hierzu führt die Abspaltung freier Blausäure zur Bildung mehrkerniger Komplexe¹¹, indem sich die freigewordenen Valenzen unter Aufrichtung ein- oder mehrfacher Zyanobrücken absättigen. Als Beleg dienen die isolierten Körper, die den in den früheren Mitteilungen¹² beschriebenen vollständig analog sind.

3. Die Reaktionsprodukte.

Der nach Versuch *t* = 42 Stunden der Tab. 3 aus 98%igem *n*-Propylalkohol isolierte Körper XII zeigt dunkelviolette Farbe. Er wurde abfiltriert, mit *n*-Propylalkohol gewaschen und über Chlorkalzium getrocknet, wobei keine wesentliche Farbenänderung zu beobachten war.

⁹ FRANZ HÖLZL, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 689; 51, 1929, S. 953, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 689; 137, 1929, S. 953.

¹⁰ Fünfte Reaktion.

¹¹ Sechste Reaktion.

¹² FRANZ HÖLZL, Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 29, 249, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 140, 1931, S. 29, 249.

Die Analyse ergab:

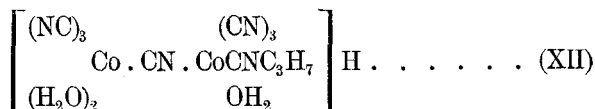
Co 27·80, C 30·51, H 3·13, N 26·56, O 12·00 %,

während sich

Co 27·90, C 31·21, H 3·07, N 26·48, O 11·35 %

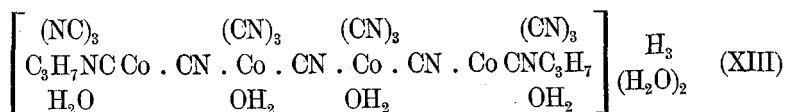
für $\text{Co}_2\text{C}_{11}\text{N}_8\text{H}_{13}\text{O}_3$ berechnen.

Die Bruttoformel $\text{Co}_2\text{C}_{11}\text{N}_8\text{H}_{13}\text{O}_3$ läßt sich in die Formel XII ausdeuten:



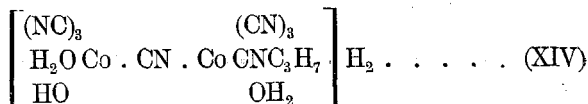
Dieser Körper löst sich nur in alkoholfuchtem Zustand. Seine sauren Eigenschaften wurden maßanalytisch bestimmt.

Das Gewicht des getrockneten Bodenkörpers, der identisch mit XII ist, wurde in einem Parallelversuch ermittelt. 0·0697 g der trockenen Substanz XII verbrauchten $2\cdot34 \text{ cm}^3$ 0·1 n/NaOH. Hieraus berechnet sich das Äquivalentgewicht der Säure XII zu 298, deren Molekulargewicht laut Formel 423·9 beträgt. Die Verbindung verhält sich somit ziemlich genau wie eine 1·5 basische Säure, was zur Aufstellung einer vierkernigen Formel, die einer dreibasischen Säure entspricht, Anlaß geben könnte. Als solche käme etwa die Formel

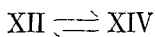


in Betracht, die jedoch den gefundenen Analysenwerten weniger entsprechen würde.

In Anbetracht dieses Umstandes und der relativ geringeren Entstehungswahrscheinlichkeit vierkerniger Verbindungen, die sich aus dem Zusammentreffen von vier, in diesem Falle paarweise gleichen Komplexbruchstücken ergibt, halten wir die Formel XII für eher zutreffend und erklären die titrimetrisch nachgewiesene höhere Säurewertigkeit mit der Herausbildung eines Dissoziationsgleichgewichtes zwischen XII und einem Körper der Formel XIV,



das nach WERNER-PFEIFFER und nach eigenen Messungen¹³ für Aquo- und Hydroxokomplexe charakteristisch ist:



Aus dem System Hexacyanokobaltisäure — 90%iger *n*-Propylalkohol wurde nach 95stündigem Erwärmen auf 98° der ausfallende, dunkelrosa gefärbte Bodenkörper abfiltriert, mit Propylalkohol gewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die trockene Substanz entwickelt im Gegensatz zum Körper XII mit Lauge keinen Isonitrilgeruch; wohl aber läßt sich im Filtrat von diesem Bodenkörper Propylamin nachweisen (Tab. 6).

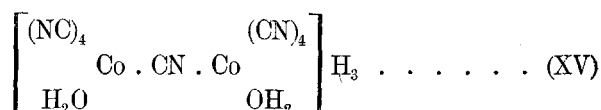
Die Analyse der getrockneten Substanz ergab

Co 29·14, C 27·04, H 3·62, N 31·96, O 8·24%,

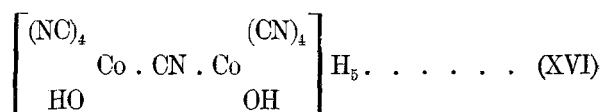
während sich

Co 30·03, C 27·48, H 3·29, N 32·06, O 8·14%

für $\text{Co}_2\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_9\text{O}_2$ berechnen, was einem Körper der Formel XV

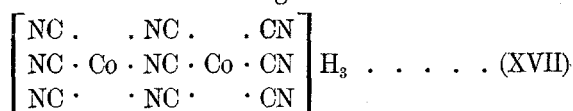


entspricht, der, saurer Natur, aus gleichen Gründen wie oben mit einem Körper:



im Gleichgewicht $\text{XV} \rightleftharpoons \text{XVI}$ steht.

Nach längerem Erwärmen im Vakuum wurde ein Gewichtsverlust von 8·4% beobachtet, der dem Wassergehalt der Substanz von 9·17% nahekommt. Der Trockenrückstand ist in Wasser praktisch unlöslich und scheint neben geringen Mengen Kobaltoxyd vorwiegend aus einer komplexen Zyanokobaltisäure zu bestehen. Hiefür spricht die teilweise Löslichkeit des Rückstandes in Lauge beim Erwärmen. Dieser Verbindung kann wohl die Formel



zugesprochen werden.

¹³ FRANZ HÖLZL, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 253, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), 139, 1930, S. 523.

Die über dem Bodenkörper XII stehende Lösung entwickelt auf Zusatz von Lauge Isonitril (Tab. 6). Da sie vor dem Laugezusatz stark saure Reaktion aufweist (Tab. 3, Versuch $t = 42^h$), ist die Existenz von freiem Isonitril ausgeschlossen. Das durch Lauge abspaltbare Isonitril muß sich daher in „geschützter Stellung“, also in koordinativer Bindung befinden. Die Lösung wasserfreier oder wasserarmer Systeme enthält somit isonitrilhaltige komplexe Säure, die im oben geschilderten Reaktionsablauf zwischen Hexazyankobaltisäure und *n*-Propylalkohol neben dem festen Bodenkörper entsteht.

In Systemen mit höherem Wassergehalt bildete sich auf dem Wege über isonitrilhaltige Komplexe isonitrilfreie Zyanokobaltisäure als Bodenkörper (XVI). Die darüberstehende Lösung entwickelt mit Lauge kein Isonitril. Ihr Alkylamingehalt rührt von der Verseifung der aus den primär entstehenden Komplexen abgespaltenen Isonitrilliganden zu Propylamin und Ameisensäure her.

Wir gestatten uns, dem Vorstand des Instituts für theoretische und physikalische Chemie, Herrn Prof. Dr. ROBERT KREMANN, für die Überlassung der Arbeitsstätte und der Apparaturen sowie für die erteilten wertvollen Ratschläge und nützlichen Anregungen an dieser Stelle den aufrichtigsten Dank auszusprechen.