

Über den Abbau der Hexazyankobalt(3)-säure in wäßriger Lösung

Von

F. HÖLZL

Nach Versuchen mit F. NITSCHMANN, ILSE-LORE PODBERNIG und GRETE TOMSCHITZ

Mit 5 Figuren im Text

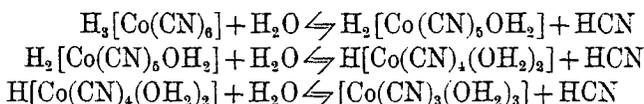
Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Eingegangen am 25. 10. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 26. 10. 1939)

§ 1. Zerfallsmöglichkeiten der Hexazyankobalt(3)säure.

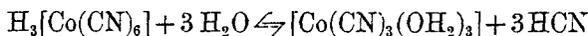
Die Hexazyankobalt(3)säure (= H.Co.S.) wird trotz ihrer außerordentlichen Komplexfestigkeit schon durch die Einwirkung von heißem Wasser allmählich abgebaut.

Dieser Abbau kann in einfachster Weise nach den Gleichungen

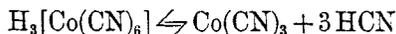


vor sich gehen und unter stufenweiser Blausäure-Wasser-Substitution zu $[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{OH}_2)_3]$ führen. Diese Verbindung, durch Hydratation koordinativ gesättigtes Kobalt(3)zyanid, kann sich theoretisch durch Hydrolyse in wasserhaltiges Kobalt(3)hydroxyd umwandeln.

Der H.Co.S.-Zerfall kann aber auch nach den Gleichungen



oder



unmittelbar wasserhaltiges oder wasserfreies Kobalt(3)zyanid ergeben, das weiter zu Kobalt(3)hydroxyd hydrolysiert.

Im ersten Falle sind zyanhaltige Zwischenprodukte mit Säurecharakter zu erwarten, die beim unmittelbaren Zerfall nicht auftreten.

Qualitative Versuche zeigen, daß wäßrige H.Co.S.-Lösungen in der Kälte nur äußerst langsam eine Veränderung erliden, während sie bei längerem Erhitzen freie Blausäure abspalten und einen gelblichen bis rosa gefärbten zyanhaltigen Bodenkörper ausscheiden. Der qualitative Versuch läßt aber nicht entscheiden, ob der H.Co.S.-Abbau stufenweise oder unmittelbar oder überhaupt nach einem anderen, oben nicht angeführten Reaktionsschema verläuft.

Es wurden quantitative Versuche durchgeführt, welche vor allem auch einen Einblick in die Vorgänge der flüssigen Phase gewähren sollen. Als solche dienten zunächst die nach verschiedenen Reaktionszeiten durchgeführten potentiometrischen Titrations, die das Auftreten oder das Ausbleiben neuer Säuren — der sauren Zwischenprodukte — anzeigen sollten.

§ 2. Die potentiometrischen Titrations.

Freie H.Co.S. wurde durch Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumhexazyanokobaltiat, Abfiltrieren des ausgeschiedenen Kaliumchlorids und Fällung der Säure durch Äther als Ätherat in ziemlich reinem Zustande gewonnen; sie wurde durch Lösen in Wasser und wiederholte Fällung durch Äther gereinigt.¹

Das Ätherat zerfällt an freier Luft oder besser im Vakuum leicht in freie Säure und Äther.

Tabelle 1.
H.Co.S. — Wasser
Graph. Darst. Fig. 1a

$C_R = C_T = 0.125n$

$t=0$						
Versuche mit	OH·F/E	pH	OH·F/E	pH	OH·F/E	pH
Podbernic	0'0	1'46	57'8	1'67	97'1	4'02
	8'3	1'47	66'0	1'74	99'2	10'28
	16'5	1'48	74'6	1'85	101'2	10'83
	24'8	1'52	82'6	2'02	103'4	11'10
	33'0	1'54	86'8	2'22	111'6	11'41
	41'3	1'57	90'9	2'44	123'9	11'72
	49'6	1'60	95'0	2'92	175'2	12'20
Tomschitz	0'0	1'45	50'0	1'60	95'0	2'70
	5'0	1'45	60'0	1'69	97'0	3'50
	10'0	1'46	65'0	1'75	99'0	6'42
	15'0	1'47	70'0	1'80	100'0	10'00
	20'0	1'50	75'0	1'85	105'0	11'20
	25'0	1'53	80'0	2'00	110'0	11'50
	30'0	1'54	85'0	2'20	120'0	11'70
	40'0	1'57	90'0	2'35	150'0	12'10

Reinheitsprüfung der H.Co.S.: OH·F/E = 99'5 bis 99'7
Ag·F/E = 100'0

¹ Die Reinigung durch Lösen des Ätherates in Äthylalkohol führt zur Äthoxoniumverbindung $[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot (\text{H} \cdot \text{OHC}_2\text{H}_5)_3$; F. HÖLZL, F. VIDITZ und TH. MEYER-MOHAR, Mh. Chem. 52 (1929) 242, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 129 (1929) 242.

Die freie Säure wurde in wäßriger ca. $1/8n$ -Lösung mit $0.1n$ -NaOH unter Anwendung einer Platinwasserstoffelektrode potentiometrisch titriert. Die gefundenen p_H -Werte sind in der Tabelle 1 und in der Figur 1a als Funktion von $OH \cdot F/E$ wiedergegeben.

In dieser und in den folgenden Tabellen bedeuten t die Reaktionszeit in Stunden, C_R die H.Co.S.-Konzentration am Beginn der Reaktion, C_T die als H.Co.S. gerechnete Konzentration am Beginn der Titration, OH die zugesetzte Menge $0.1n$ -NaOH in cm^3 , Ag die zugesetzte Menge $0.1n$ -Silbernitratmaßlösung in cm^3 , E die Einwaage in Gramm und F ein Hundertstel des Äquivalentgewichtes der H.Co.S. ($=0.7268$).

Die Einführung des Faktors F erlaubt bei den später angeführten Versuchen die unmittelbare Feststellung des Titerrückganges in Teilen von Hundert, denn für die unveränderte reine Säure ist

$$OH \cdot F/E = Ag \cdot F/E = 100.$$

Das zu den Versuchen verwendete Ausgangsmaterial besteht zumindestens aus 99.5 vom Hundert reiner H.Co.S. und enthält höchstens 0.5 vom Hundert neutrale, durch Silberion fällbare Salze (Tabelle 1, Reinheitsprüfung).

Tabelle 1 und Figur 1a bringen den Titrationsverlauf der freien unveränderten Säure mit Natronlauge. Die folgende Tabelle 2 und die zugehörigen Kurvenzüge bringen die Meßergebnisse wäßriger H.Co.S.-Lösungen, die während t Stunden in zugeschmolzenen, in ein siedendes Wasserbad eingetauchten Glasröhren reagierten. Die Röhren wurden nach der Reaktionszeit t rasch abgekühlt, geöffnet und ihr Inhalt mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt, in das Titriergefäß gespült und potentiometrisch titriert.

Während des Erhitzens tritt ein Rückgang des Säuretitors ein, der in den Kurven durch die Verlagerung des Wendepunktes (Äquivalenzpunktes) nach links zum Ausdruck kommt. Diesem

Tabelle 2.
H.Co.S.-Wasser

Graph. Darst. Fig. 1b—j

$C_R = 0.25n$ $C_T = 0.12n$

Zeit	Versuche mit	$OH \cdot F/E$	p_H	$OH \cdot F/E$	p_H	$OH \cdot F/E$	p_H
$t = 1^h$	Podbernig	0.0	1.48	50.4	1.66	92.5	3.66
		8.4	1.51	58.8	1.71	96.7	8.32
		16.8	1.54	67.2	1.77	100.9	10.93
		25.2	1.57	75.6	1.91	103.1	11.13
		33.6	1.60	84.1	2.27	126.1	11.72
		42.0	1.63	88.3	2.62	168.2	12.13

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Zeit	Versuche mit	OH-F/E	PH	OH-F/E	PH	OH-F/E	PH
$t=2^h$	Podbernig	0'0	1'60	92'0	3'60	100'0	10'40
		24'0	1'63	94'0	4'84	104'0	11'04
		48'0	1'75	96'0	8'04	120'0	11'81
		72'0	2'01	98'0	9'97	160'1	12'07
$t=5^h$	Podbernig	0'0	1'60	78'8	2'92	92'6	10'30
		23'6	1'67	86'7	3'85	98'5	11'30
		47'3	1'90	88'7	8'82	118'3	11'72
		70'9	2'37	90'7	9'34	157'7	12'13
$t=15^h$	Tomschitz	0'0	1'53	64'0	2'90	96'0	11'75
		20'0	1'55	68'0	3'50	108'0	11'90
		40'0	1'60	72'0	10'02	120'0	12'15
		56'0	2'10	80'0	11'12	—	—
$t=24^h$	Podbernig	0'0	1'60	42'9	2'05	66'3	11'02
		15'8	1'70	50'7	2'46	78'0	11'75
		23'4	1'80	54'6	3'17	93'6	12'05
		31'2	1'85	58'5	8'49	122'9	12'13
		39'0	1'95	62'4	10'08	161'9	12'15
$t=25^h$	Tomschitz	0'0	1'61	40'0	1'98	70'0	11'32
		10'0	1'69	45'0	2'08	80'0	11'80
		20'0	1'75	50'0	2'43	100'0	12'11
		30'0	1'82	60'0	8'55	150'0	12'18
$t=48^h$	Podbernig	0'0	1'69	35'6	3'12	65'4	11'01
		11'9	1'79	39'6	7'71	63'4	11'41
		19'8	1'93	43'6	10'01	75'2	11'82
		27'7	2'15	47'5	10'52	99'1	12'03
		31'7	2'51	51'5	10'81	158'4	12'13
$t=65^h$	Podbernig	0'0	1'75	23'4	2'45	50'7	11'35
		3'9	1'81	27'3	2'91	62'5	11'72
		7'8	1'91	31'2	9'50	74'1	11'95
		11'7	1'95	35'1	10'51	89'7	12'03
		15'6	2'01	39'0	10'70	117'1	12'13
		19'5	2'10	42'9	11'01	156'1	12'15

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Zeit	Versuche mit	OH·F/E	pH	OH·F/E	pH	OH·F/E	pH
$t=140^h$	Podbernig	0'0	1'80	20'0	3'01	52'0	11'75
		8'0	1'90	24'0	7'03	72'0	12'01
		12'0	2'05	28'0	10'38	100'0	12'10
		16'0	2'45	36'0	11'02	160'0	12'13
$t=150^h$	Tomschitz	0'0	2'08	20'0	5'02	40'0	11'80
		10'0	2'35	25'0	10'85	50'0	11'88
		15'0	3'05	30'0	11'32	100'0	12'10
$t=240^h$	Podbernig	0'0	2'1	20'0	7'5	52'0	11'90
		4'0	2'15	24'0	9'8	64'0	12'0
		8'0	2'3	28'0	10'8	72'0	12'05
		12'0	2'5	32'0	11'2	80'0	12'10
		16'0	4'7	40'0	11'65	100'0	12'15
$t=1000^h$	Podbernig	0'0	2'2	19'8	9'0	47'6	11'95
		4'0	2'3	23'8	10'6	55'4	12'0
		7'9	2'5	27'7	11'3	67'3	12'5
		11'9	3'2	31'7	11'5	99'0	12'10
		15'8	5'2	39'6	11'8	158'4	12'15

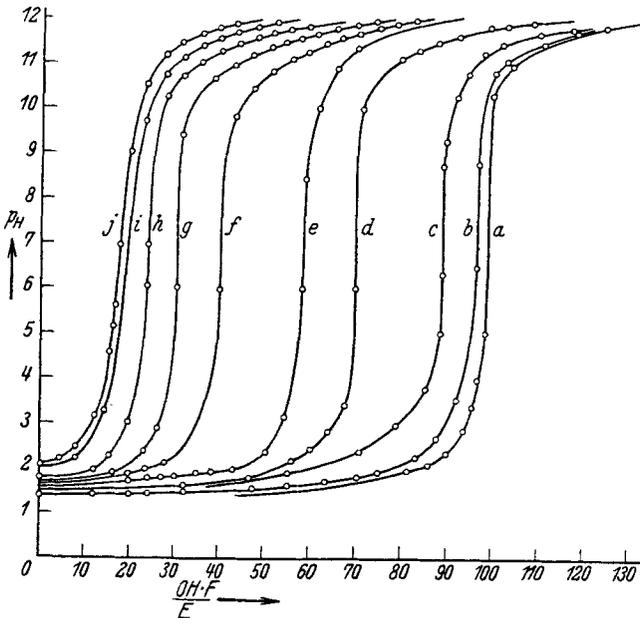


Fig. 1. Titrations der H.Co.S.-Lösungen nach den Reaktionszeiten a $t=0$, b $t=1$, c $t=5$, d $t=15$, d $t=15$, e $t=24$, f $t=48$, g $t=65$, h $t=140$ und i $t=240$ Stunden.

Rückgang entspricht in Teilen v. H. die Differenz aus 100 und dem den Äquivalenzpunkt zugeordneten $OH \cdot F/E$ -Wert.

Während der Reaktion nimmt die anfangs fast farblose Lösung schon nach 1 oder 2 Stunden einen grünlich gelben Farbton an, der sich mit der Zeit vertieft. Die Färbung bleibt beim Titrieren mit Natronlauge bestehen.

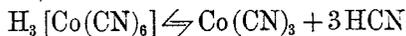
Nach 15 Stunden ist in der Gasphase freie Blausäure durch den Geruch und durch alkalisches Ferro-Ferrisalzpapier nachweisbar. Gleichzeitig treten die ersten Spuren eines rosa gefärbten Niederschlages auf. Der Blausäuregeruch und die Niederschlagsmenge vermehren sich bei längerem Erhitzen. Der rosa gefärbte Niederschlag behält beim Titrieren mit verdünnter Natronlauge seine Färbung.

Freie Blausäure ist als Abbauprodukt der H.Co.S. erst nachweisbar, wenn das System bereits einen Titerrückgang von rund 30 v. H. erlitten hat. Der Komplexzerfall wird somit nicht durch eine HCN-Abspaltung eingeleitet. Der HCN-Abspaltung geht vielmehr ein anderer Vorgang voraus, der schon beim Beginne des Erhitzens einen Titerrückgang bewirkt, denn es kann nicht angenommen werden, daß nur in den ersten 15 Stunden aus H.Co.S. Blausäure abgespalten und ohne in den Gasraum zu treten quantitativ verseift wird: auch nach 15 und mehr Stunden sind die Bedingungen zur Blausäureverseifung angenähert oder doch der Größenordnung nach gleichgeblieben und dennoch sammelt sich erst nach dieser Zeit im Gasraum Blausäure in chemisch nachweisbarer Menge an. Die Beobachtungen weisen darauf hin, daß der Blausäureabspaltung eine innerkomplexe Verseifung eines Teiles der Blausäureliganden vorausgeht (§ 3) und daß erst der hiedurch unsymmetrisch gewordene Komplex, Blausäure abgibt.

Aus dem Verlauf der Titrationskurven ist zu ersehen, daß sich

1. die dreibasische H.Co.S. nicht stufenweise, sondern nur bis zum Äquivalenzpunkt $H_3[Co(CN)_6] \cdot 3 NaOH$ titrieren läßt und daß
2. alle beim Abbau der H.Co.S. durch Wasser entstehenden neuen Stoffe entweder neutral reagieren oder im titrimetrischen Verhalten sich von der H.Co.S. nicht unterscheiden.

Die Annahme, daß H.Co.S. nur nach

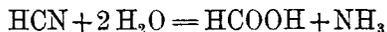


zerfällt, wurde schon oben widerlegt. Auf den Ablauf anders gearteter Reaktionen weist auch die Zusammensetzung des Bodenkörpers, der nicht der Formel $Co(CN)_3$ entspricht, hin. Überdies

fällt er nicht in einer dem Rückgang des Säuretitors auch nur annähernd äquivalenten Menge aus. Es entstehen somit beim Abbau der H.Co.S. in beträchtlichem Anteil neutrale Stoffe oder teilweise neutralisierte Säuren, ohne aus der Lösung auszufallen. Eine solche durch die entstehenden Abbauprodukte zum Teil neutralisierte komplexe Säure konnte, wie im folgenden Abschnitt ausgeführt wird, durch die Isolierung ihres Silbersalzes nachgewiesen werden.

§ 3. Abbauprodukte in der flüssigen Phase.

Es wurde die flüssige Phase einer 48 Stunden auf za. 99° erhitzten wäßrigen H.Co.S.-Lösung klar filtriert und untersucht. Das schwach gelb gefärbte Filtrat enthielt durch Lauge nicht fällbares komplexgebundenes Kobalt(3), verglühbare organische Substanz, Ammonium- und Formiation. Die beiden letzten, durch Verseifung der Blausäure nach



entstandenen Produkte liegen laut Gleichung in äquivalenter Menge vor. Ihr Auftreten weist auf Zerstörung von Blausäureliganden hin. Im vorigen Abschnitt (S. 6) wurde bereits angeführt, daß der Komplexzerfall nicht durch Blausäureabspaltung eingeleitet wird. Somit kann das sehr bald nachweisbare Ammoniumion nicht der Hydrolyse *freier* sondern nur *koordinativ gebundener* Blausäure entstammen. Der H.Co.S.-Abbau beginnt also *innerhalb* des Komplexes mit einer (teilweisen) Verseifung der Blausäure oder der Zyanoliganden. Die Untersuchung der flüssigen Phase bestätigt den Schluß.

Das Filtrat von verschiedenen lang erhitzten H.Co.S.-Lösungen wurde mit Natronlauge und mit Silbernitrat titriert. Die Gegenüberstellung der Werte gewährt einen ersten Einblick in den Bau der gelösten Stoffe oder mindestens eines Teiles derselben:

Tabelle 3.
Versuche mit G. TOMSCHITZ

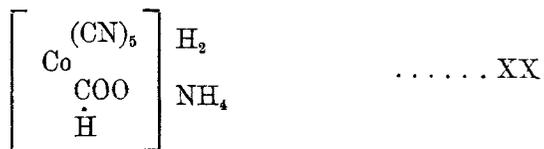
t in h	Einwaage E H.Co.S.	Verbrauch in cm ³ 0'1n-Maßlösung		OH·F/E	Ag·F/E	Anmerkung
		NaOH	AgNO ₃			
0	0'1325 g	18'23	18'32	100'00	100'34	Ausgangs-H.Co.S.
48	0'1310 g	15'58	16'40	86'42	90'99	Ohne H ₂ -Durchleiten
72	0'1342 g	14'91	16'25	80'75	88'01	
48	0'1220 g	14'20	15'32	84'59	91'27	1/2-stündiges H ₂ -Durchleiten
120	0'1220 g	12'20	13'78	72'68	82'09	

Die Filtrate aller längere Zeit erhitzten Systeme verbrauchen wesentlich mehr Silbernitrat als Natronlauge. Dieser Mehrverbrauch rührt nicht vom Auftreten freier Blausäure oder von einfachen, während des Abbaus frei gewordenen Zyaniden her, denn er bleibt auch nach anhaltendem Durchblasen von Wasserstoff durch die saure Lösung bestehen. Auch die Bildung von Ammoniumformiat verursacht weder durch Fällung von Silberformiat noch durch dessen Adsorption an Silberhexacyanokobaltiat einen Mehrverbrauch an Silbermaßlösung. Die Tabelle 4 zeigt, daß die Anwesenheit von Formiat die MOHRsche Titration von Hexacyanokobaltiation praktisch nicht beeinflusst:

Tabelle 4.
Titration von H.Co.S. neben HCOOH und Salzen der Säuren
Versuche mit G. TOMSCHITZ

Vorlage in cm^3		0·1 <i>n</i> -Maßlösungsverbrauch		Anmerkung
H.Co.S.	HCOOH	cm^3 NaOH geg. Phenolphth.	cm^3 AgNO ₃ nach MOHR	
40·0	—	36·60	36·67	H.Co.S. allein HCOOH allein
—	40·0	34·80	—	
40·0	40·0	71·40	36·67	Summe berechn.
40·0	40·0	71·42	36·88	Summe gefunden " "
40·0	40·0	71·38	36·62	
40·0	40·0	71·40	36·75	Mittelwerte

Der Rückgang des Säuretitors bei konstantem Silbertiter findet eine Erklärung, wenn das Ammoniumformiat der Blausäureverseifung einen Blausäureliganden im Komplex vertritt: das so entstandene Ammonium-formiato-pentazyanokobalt(3)salz



verhält sich gegen Lauge zwei- und gegen Silberion dreiwertig.

Die Verbindung XX kann theoretisch durch HCN—H₂O- und H₂O—HCOONH₄-Substitution oder durch Verseifung eines

Blausäureliganden der H.Co.S. bei Aufrechterhaltung der koordinativen Bindung — also ohne vorübergehende Lösung der Co-CN-Bindung — entstehen. Die angeführte Substitution entspricht nicht den Tatsachen: das zeigt die erwähnte späte Blausäureentwicklung, die erst nach stark vorgeschrittenem Säuretiterabfall eintritt und das Mißlingen der Herstellung von Formiatozyanoverbindungen aus H.Co.S. und Formiaten (S. 10). Das Auftreten der Formiatoverbindungen infolge innerkomplexer Blausäureverseifung zeigt aber, daß in der H.Co.S. die Zyano- gruppen durch den Kohlenstoff und nicht durch den Stickstoff an das Zentralatom Kobalt gebunden sind.

Die Berechnung des Konzentrationsverhältnisses $H_3Co(CN)_6$: $:H_2NH_4[Co(CN)_5HCOO]$ aus den Titrationswerten der Tabelle 3 ergibt keine strenge Regelmäßigkeit: ein Hinweis, daß neben der Bildung des Formiato-pentazyano-kobaltkomplexes auch andere Neben- und Folgereaktionen auftreten. Darauf lassen auch die Entstehung eines Bodenkörpers und der Rückgang des gesamten Silbertiters schließen.

Versuche, das oben angeführte saure Ammoniumsalz zu isolieren, scheiterten an seiner geringen Kristallisationsneigung. Hingegen ist es gelungen, aus der Lösung neben dem Bariumsalz der H.Co.S. das tertiäre Silbersalz der angeschriebenen Formiato-pentazyankobalt(3)verbindung zu isolieren (Versuche mit TOMSCHITZ). Wäßrige H.Co.S.-Lösung wurde durch 48 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Der ausfallende geringfügige Bodenkörper wurde abfiltriert und das Filtrat mit Bariumhydroxyd neutralisiert. Die Lösung wurde durch Einengen zur Kristallisation gebracht und die erste Kristallfraktion nach dem Trocknen über Calciumchlorid analysiert:

Gef.	Ba 43'84,	Co 12'70,	N 17'98,	C 15'19,	H 1'38,	O 8'91
Ber.	„ 44'12,	„ 12'84,	„ 17'99,	„ 15'41,	„ 1'08,	„ 8'56 für
	$Ba_3Co_2N_{12}C_{12}H_{10}O_5$ oder					
	$Ba_3CO(CN)_{8.2} \cdot 5H_2O$. . . XXI.					

Die zweite Fraktion zeigte keine einheitliche Zusammensetzung und wurde verworfen.

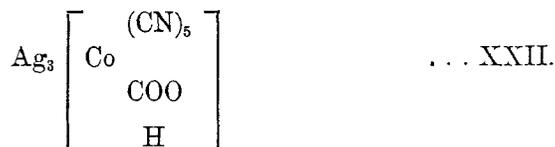
Aus der Mutterlauge wurde nach Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure mit Silbernitrat ein fahlfarbiger Niederschlag ausgeschieden, abfiltriert und gewaschen. Nach dem Trocknen bei

130° bis zur Gewichtskonstanz wurde eine rotviolette Masse mit muscheligen Bruch erhalten. Die Analyse ergab:

Gef. Ag 58'02, Co 10'59, N 12'92, C 13'07, H 0'20, O 5'20

Ber. „ 58'04, „ 10'57, „ 12'56, „ 12'91, „ 0'18, „ 5'74

für $\text{Ag}_3\text{CoN}_5\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2$ oder



(Analyt. Anm.: Die Silber- und Kobaltbestimmungen wurden nach Zerstörung des Komplexes durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen. Silber wurde nach dem Lösen des Abrauchrückstandes als Chlorid gefällt und Kobalt aus dem Filtrat als CoSO_4 bestimmt. Die C-, H- und N-Werte wurden mikroanalytisch durch Verbrennung ermittelt.)

Hiemit ist erwiesen, daß der Abbau der H.Co.S. durch Wasser in der Wärme über



verläuft.

Diese Säure verhält sich bei der Neutralisationsanalyse wie H.Co.S. und kann neben dieser nicht titrimetrisch bestimmt werden.

Es wurde versucht durch unmittelbare HCN-HCOOH-Substitution die Säure XXIII oder eines ihrer Salze zu gewinnen, um zu prüfen, ob primär Blausäure aus H.Co.S. austritt, hierauf in Lösung verseift und schließlich das eine der Verseifungsprodukte, die Ameisensäure, koordinativ gebunden wird. Der Versuch spricht gegen diese Reaktionsfolge und somit zwangsläufig für eine innerkomplexe Verseifung der koordinierten Blausäure:

Kaliumhexazyankobaltiat wurde in Wasser gelöst, mit Ameisensäure im Überschuß versetzt, eingeschmolzen und durch Tage am Wasserbade erhitzt. Aus dieser Lösung konnte mit Silbernitrat nur $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ ausgefällt, durch Kristallisation nur $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ erhalten werden. Ameisensäure ist nicht in den Komplex getreten. — Ein Versuch mit Essigsäure an Stelle der Ameisensäure führte gleichfalls zu keiner Substitution. — Auch die Gegenwart von Ammoniumsalzen änderte nicht den Ausfall des Versuches.

Die Verseifung der Blausäureliganden erfolgt demnach ebenso wie deren Veresterung in den Zyanometallsäuren² innerhalb des Komplexes und stellt bei den beständigen Zyanometallsäuren, zu denen vor allem H.Co.S. gehört, die erste Stufe des Abbaues dar.

§ 4. Feste Abbauprodukte.

Beim Erhitzen wäßriger H.Co.S.-Lösungen tritt neben der Abnahme der Wasserstoffionkonzentration und der damit nicht vollständig parallel verlaufenden Silbertiterabnahme als offensichtliche Reaktion die Ausscheidung ocker bis rosa gefärbter Bodenkörper auf.

Diese Bodenkörper sind in Anwesenheit der neben ihnen entstehenden sauren Reaktionsprodukte in Wasser praktisch unlöslich und werden auch durch verdünnte Lauge kaum merklich und nur langsam verändert. Ein Einfluß auf den Verlauf der Titrationskurven ist mithin höchstens im alkalischen Gebiet zu erwarten.

Zur Charakterisierung wurden Bodenkörper und Filtrate getrennt potentiometrisch titriert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 enthalten. Nach der Reaktionszeit t wurden die Bodenkörper abgenutscht und mit einem dem Filtrat gleichen Volumen Wasser nachgewaschen. Hierauf wurden sie in Wasser aufgeschlemmt; die Aufschlemmungen wurden auf das Volumen der Filtrate gebracht und wie diese mit Natronlauge titriert.

Tabelle 5.
H.Co.S. — Wasser
Filtrat und Bodenkörper

Graph. Darst. Fig. 2

$C_R = 0.24n$. $C_T = 0.12n$

Zeit	Versuche mit	OH·E/F	p_H		OH·F/E	p_H	
			flüssige Phase	Bodenkörper		flüssige Phase	Bodenkörper
$t = 140^h$	Podbernig . .	0.0	1.7	6.3	36.0	11.7	11.85
		4.0	1.8	9.8	40.0	11.8	11.85
		8.0	1.9	11.1	44.0	11.85	11.90
		12.0	2.1	11.5	48.0	11.85	11.95
		16.0	2.5	11.6	52.0	11.90	11.95
		20.0	3.0	11.7	56.0	11.95	12.00
		24.0	10.5	11.7	60.0	12.0	19.05
		28.0	11.1	11.8	72.0	12.05	12.15
		32.0	11.5	11.8	100.0	12.15	12.15

² F. HÖTZL, Mh. Chem. 48 (1927) 689, 51 (1929) 1, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 137 (1928) 953.

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Zeit	Versuche mit	OH·E/F	p_H		OH·F/E	p_H	
			flüssige Phase	Bodenkörper		flüssige Phase	Bodenkörper
$t=240^h$	Podbernig . .	0'0	2'1	6'2	36'0	11'8	11'85
		4'0	2'15	9'6	40'0	11'85	11'85
		8'0	2'3	10'8	44'0	11'9	11'9
		12'0	2'5	11'4	48'0	11'9	11'9
		16'0	4'7	11'6	52'0	11'95	11'95
		20'0	10'4	11'7	56'0	11'95	11'95
		24'0	11'3	11'75	60'0	11'95	12'0
		28'0	11'6	11'8	72'0	12'05	12'05
		32'0	11'7	11'8	100'0	12'15	12'15

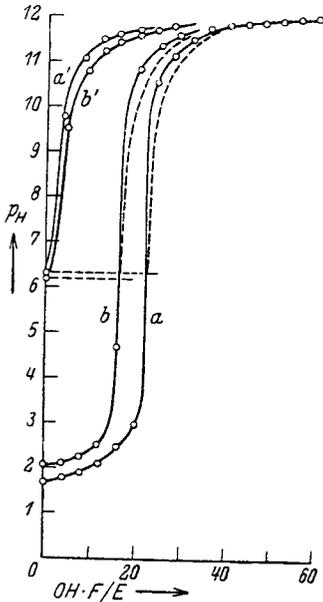


Fig. 2. Die Kurven a und b entsprechen den Titrations der flüssigen Phase, a' und b' den Titrations der in Wasser aufgeschlammten Bodenkörper nach den Reaktionszeiten $t=140$ und $t=240$ Stunden. Unterbrochene Kurven beziehen sich auf Systeme nach denselben Zeiten, ohne Phasentrennung.

Die Messungen zeigen, daß die Bodenkörper ganz schwach saure Eigenschaften besitzen, die sich vor allem in ihrem Verhalten gegen Alkalien kundtun. Die wäßrigen Aufschlammungen der Bodenkörper reagieren fast neutral ($p_H=6.2$ bis 6.3), sie verbrauchen beim Titrieren aber dennoch Natronlauge.

Die Zunahme der Alkalität als Funktion des Laugezusatzes verläuft in diesen Aufschlammungen langsamer als in Lösungen neutraler Stoffe (z. B. im genau neutralisierten Filtrat) oder in reinem Wasser, wie der Vergleich der Kurven a mit a' und b mit b' zeigt. Im zweiten Falle ist der Unterschied augenfälliger, da infolge der längeren Reaktionsdauer eine größere Menge Bodenkörper entstanden ist und in Aufschlammung titriert wurde.

Quantitative Versuche zeigen, daß der Abbau wasserlösliche neben wasserunlöslichen Stoffen liefert und daß die

primär ausfallenden Bodenkörper beim weiteren Erhitzen ihre Zusammensetzung allmählich verändern. Auf die Zusammensetzung der Bodenkörper ist auch die Konzentration der Aus-

gangslösungen von einigem Einfluß. Das Endprodukt der langen Einwirkung von Wasser auf H.Co.S. enthält zweiwertiges Kobalt.

1'905 g H.Co.S. wurden in 40 cm³ Wasser gelöst und durch 50 Stunden auf 100° erhitzt (Versuche TOMSCHITZ). Der violett-rosa gefärbte Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und gewogen. Seinem Gewicht von 0'1368 g entspricht auf Grund der nachfolgenden Analyse. laut der ihm die Bruttoformel Co₃C₈N₈H₁₃O₇ zukommt, ein Verbrauch von 9'21 v. H. der aufgewandten H.Co.S. — Der Natronlaugeverbrauch bei der Titration des Filtrates entspricht OH·F/E = 75'60 und der Silbernitratverbrauch Ag·F/E = 78'76. Somit haben 100'00—75'60—9'21 = 15'19 v. H. der H.Co.S. unter Bildung neutraler wasserlöslicher Abbauprodukte reagiert. 3 (78'76—75'60) v. H. oder 9'48 v. H. der Ausgangssäure wurden hiebei in primäres Ammonium-Formiato-pentazyankobaltiat umgewandelt. Die Analyse des Bodenkörpers aus der rund 0'7*n*-Lösung weist ihm die Bruttoformel Co₃N₈C₈H₁₃O₇ zu:

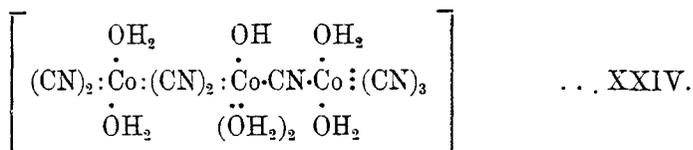
Gef. Co 34'52, N 21'64, C 18'39, H 3'02, O 22'43.

Ber. „ 35'07, „ 21'84, „ 18'71, „ 2'55, „ 21'83.

Dieser Bruttoformel entspricht

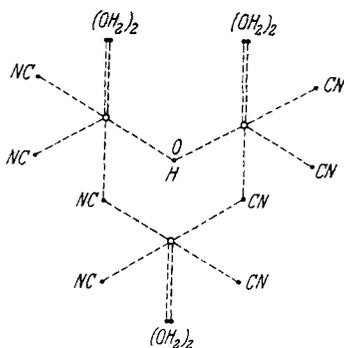


Sie läßt sich unter Beibehaltung der Sechszähligkeit der Kobaltkernatome in keine vollständig symmetrische Kettenformel auflösen. Man ist gezwungen eine Zyano- und eine Dizyano- brücke zur Bindung der drei Kobaltkerne anzunehmen:



Im Vergleich mit XXIV zeichnet sich die Ringformel XXV bei strenger Wahrung der Koordinationszahl Sechs durch einen hohen Symmetriegrad aus und erklärt überdies die Dreikernigkeit der Verbindung, deren Entstehungswahrscheinlichkeit viel geringer als die einer zweikernigen ist, durch die zur Ring-

bildung erforderliche Mindestzahl Drei. Auch die anderen bei sehr langer Reaktionsdauer ausfallenden Bodenkörper, für welche Kettenformeln versagen, lassen sich gut durch dreikernige Ringformeln zum Ausdruck bringen.



... XXV.

Formelbild XXV ist nach dem Prinzip maximaler Symmetrie gebaut. Die Koordinationszahl der Kobaltkerne ist durchwegs Sechs, die Ligandenanordnung oktaedrisch. Die gegenseitige Lage der drei Oktaeder mit paarweise einem gemeinsamen Punkt (Liganden) veranschaulicht das Komplexmodell der Fig. 3.

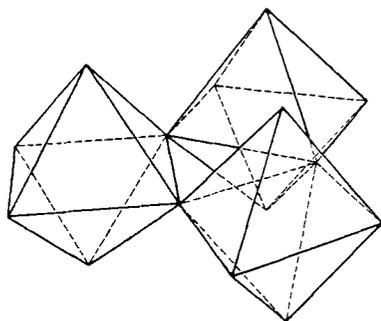


Fig. 3.

Die Verbindung gibt mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt — gleich den Hexacyanokobaltiaten — eine tiefe Blaufärbung. Sie ist in Kaliumzyanid ohne Bildung rotbrauner Zwischenprodukte, die für Kobalt(2)-Verbindungen kennzeichnend sind, löslich. Beim Lösen in Zyankalium tritt sofort und ohne Zutun des Luftsauerstoffes die bleibende hellgelbe Färbung der Kobalt(3)zyanide auf. Aus diesem Grunde wurde die Hydroxylgruppe an Stelle einer nach der Analyse gut möglichen Aquogruppe in die Formel gesetzt.

Bei länger andauerndem Erhitzen ändert der Bodenkörper seine Zusammensetzung und sein chemisches Verhalten. Nach etwa 150stündiger Einwirkung bei 100° wurde ein rosa gefärbter Bodenkörper abgetrennt (Versuche mit NITSCHMANN), getrocknet

und analysiert; die Analyse ergab die Bruttoformel $\text{Co}_3\text{C}_9\text{N}_9\text{H}_3\text{O}_4$:

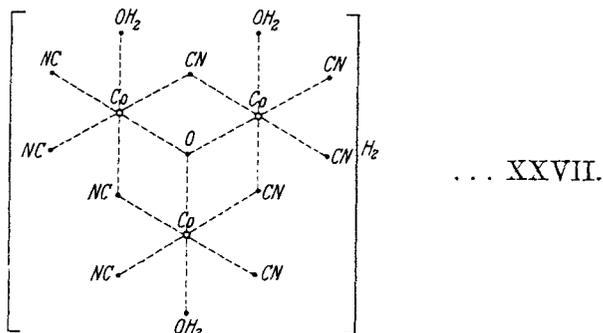
Gef. Co 36'73, C 22'02, N 25'92, H 1'90, O 13'43.

Ber. „ 36'62, „ 22'36, „ 26'10, „ 1'67, „ 13'25.

Die Auflösung der Bruttoformel ergibt



oder die Ringformel:



Die graphische Darstellung des dieser Formel entsprechenden Raummodells bringt die Figur 4:

Die gegenseitige Lage der drei Oktaeder im Modell ist dadurch gekennzeichnet, daß je zwei Oktaeder eine Kante und alle drei den Schnittpunkt dieser drei Kanten gemeinsam haben. Die Verbindung XXVII stellt eine Verdichtung von XXV und gleichzeitig eine Vorstufe des noch dichter gepackten Dreikernkomplexes XXX dar.

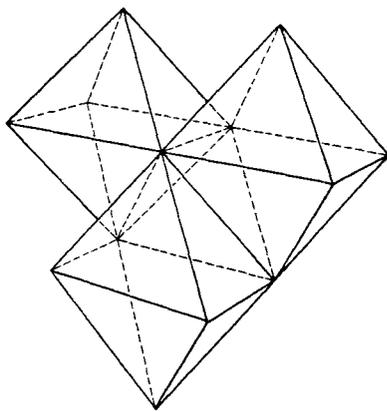


Fig. 4³.

Der Körper erweist sich als ganz schwache Säure, die sich in KCN zu einer hellgelben Flüssigkeit auflöst. Von Natronlange wird sie nur sehr langsam angegriffen. Der Komplex enthält Kobalt(3).

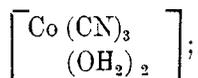
³ Die dissoziationsfähigen Wasserstoffionen sind in dieser Darstellung nicht angedeutet.

Allen drei Kernen ist ein Sauerstoffatom gemeinsam, das in den Schnittpunkt der sich berührenden Oktaederkanten als dreifache Brücke gelagert ist. Zu einer solchen Brückenbindung sind nur koordinativ dreizählige Liganden befähigt. Es eignen sich hiezu weder die Zyano- noch die Hydroxogruppen und noch weniger die koordinierten Wassermoleküle. Hiedurch wird die Annahme eines dreizähligen Sauerstoffliganden in der Formel XXVII begründet.

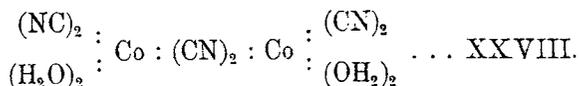
Aus einer stärker verdünnten, ca. 0·1*n*-Lösung (Versuche NITSCHMANN) wurde nach 150 stündigem Erhitzen auf etwa 100° gleichfalls ein rosa gefärbter Bodenkörper erhalten, dessen Zusammensetzung vom Körper XXVII verschieden ist und der Bruttoformel $\text{CoC}_3\text{N}_3\text{H}_4\text{O}_2$ entspricht:

Gef. Co	34·32,	C	20·59,	N	24·80,	H	2·57,	O	17·53.
Ber. „	34·09,	„	20·81,	„	24·29,	„	2·33.	„	18·48.

Die Auflösung der Formel führt zu



die Erfüllung der Koordinationszahl Sechs verlangt die Verdoppelung der angeschriebenen Formel zu einem zweikernigen Komplex:



Die Entstehung dieses Körpers beruht auf der Vereinigung von nur zwei Molekülen H.Co.S. und ist mithin — zumal in stark verdünnten Lösungen — eher als die Bildung der dreikernigen Komplexe zu erwarten. Der Versuch bestätigte diese Folgerung.

Die schwachsauren Eigenschaften des Körpers XXVIII sind durch die vier Aquogruppen bedingt.

Nach 1000 stündigem Erhitzen einer H.Co.S. -Lösung auf etwa 100° im geschlossenen Gefäß wurde ein gelblich rosa Bodenkörper isoliert (PODBERNIG). Er löst sich in starker Natronlauge teilweise zu einer bläulichen Flüssigkeit, aus der auf Zusatz von Bromwasser sofort schwarzes Kobalt(3)hydroxyd ausfällt. In KCN ist die Substanz zu einer anfangs hellgelben Flüssigkeit löslich, die sich in Bruchteilen einer Minute rotbraun

färbt. Aus der rotbraunen Lösung fällt verdünnte Salzsäure Kobalt(2)cyanid. Unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes hellt die Lösung auf: es bildet sich Hexazyanokobaltiat. Der Bodenkörper enthält somit Kobalt in der zweiwertigen Form. Die Reduktion von Kobalt(3) zu Kobalt(2) tritt in einem Spätstadium der Bruttoreaktion ein.

Die Analyse⁴ spricht für die Formel $\text{Co}_3\text{C}_6\text{N}_6\text{H}_8\text{O}_4$ oder

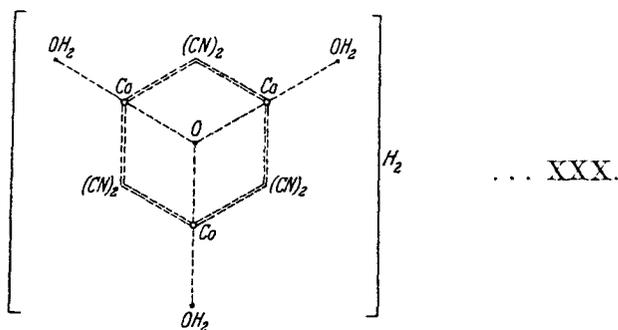


Derselbe Bruttokörper wurde auch schon nach 720 stündigem Erhitzen der wäßrigen H.Co.S.-Lösung auf 100° erhalten (TOMSCHITZ). Das chemische Verhalten deckt sich ganz mit dem des oben beschriebenen Körpers, die Analyse spricht für die gleiche Zusammensetzung:

Gef. Co 44'00, N 20'56.

Ber. „ 43'68, „ 20'75 für $\text{Co}_3\text{C}_6\text{N}_6\text{H}_8\text{O}_4$.

Aus Formel XXIX läßt sich unter Wahrung der Koordinationszahl Sechs der Kernatome eine vollständig symmetrische, dreikernige Ringformel aufstellen, in der abermals ein Sauerstoffatom den drei Kobaltkernatomen gemeinsam ist. Die Kernatome werden außerdem durch doppelte Zyanobrücken paarweise verbunden. Die Kerne haben somit paarweise drei Liganden gemeinsam: die Oktaeder im Modelle berühren sich in Flächen. Die abdissoziierbaren Wasserstoffionen entsprechen dem sauren Charakter:



Der Zusammenschluß der oktaedrischen Elementarkomplexe zu einer dreikernigen Verbindung erfolgt in diesem Falle, wie

⁴ Gef. Co 44'30, C 17'73, N 20'41, H 2'02, O 15'54.

Ber. „ 43'68, „ 17'77, „ 20'75, „ 1'99, „ 15'81.

die modellmäßige Darstellung der Figur 5 verdeutlicht, durch gemeinsame Oktaederflächen. Hierbei erleiden die Oktaeder eine Deformation: die Flächenwinkel an der gemeinsamen im Mittelpunkt des Körpers gelegenen Spitze betragen nicht mehr wie im

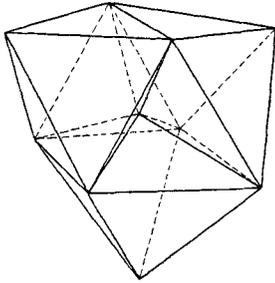


Fig. 5a.

regelmäßigen Achteckflächner $70^{\circ} 30'$, sondern 120° , so daß die einander zugekehrten Oktaederhälften als flache quadratische Pyramiden erscheinen. Diese Verflachung ist mit einer Verringerung der Höhe der Pyramiden verbunden und bedingt eine Annäherung der Kobaltkerne an das gemeinsame, in der nach innen gekehrten dreifachen Spitze gelegene Sauerstoffatom.

Da nur ein dreizähliger Ligand gleichzeitig an drei Zentralatome koordinativ gebunden sein kann, erscheint die Einführung des Sauerstoffatoms in den Mittelpunkt der Formel XXX zwangsläufig.

§ 5. Zusammenfassung.

Der Abbau der Hexazyankobalt(3)säure in wäßriger Lösung wird bei Siedehitze durch Verseifung eines Blausäureliganden eingeleitet:



Das frei gewordene Ammoniak neutralisiert ein Drittel der komplexen Säure.

Formiato-pentazyano-kobalt(3)säure verhält sich gegen Lauge ganz wie die Hexazyankobalt(3)säure und kann neben dieser nicht acidimetrisch titriert werden.

Beim weiteren Abbau wird aus dem weniger symmetrisch gebauten Pentazyanokomplex Blausäure gegen Wasser ausgetauscht oder abgespalten, die sich vorwiegend in der Gasphase ansammelt und nur teilweise in der Lösung hydrolysiert. Hiedurch und durch den Zerfall der Formiatokomplexe gelangt freies Formiat in die Lösung.

Die ausfallenden Bodenkörper sind mehrkernige Verbindungen, deren Zusammensetzung von der Konzentration der ursprünglichen Lösung und der Reaktionsdauer abhängt. Aus

⁵ Vgl. Fußnote 3.

den konzentrierteren Lösungen wurden dreikernige, aus einer verdünnten hingegen ein zweikerniger Komplex abgeschieden. Bei sehr langer Einwirkung entstehen Körper mit zweiwertigem Kobalt.

Die schwerlöslichen mehrkernigen Reaktionsprodukte sind Aquo-zyano-, Aquo-zyano-hydroxo- oder Aquo-zyano-oxo-komplexe von schwach saurem Charakter.

Ihre Formulierung führt bei Aufrechterhaltung der Sechszähligkeit des Kobalts zur Annahme ringartiger Bindungen der dicht aneinander gelagerten Kernatome. Die Dichte der Verpackung nimmt mit der Reaktionszeit zu. Die Bindung der Kobaltkerne erfolgt dementsprechend durch einfache, doppelte und bei sehr langer Reaktionszeit dreifache Brücken.

Es sei mir gestattet, dem Vorstand des Chemischen Institutes Herrn Professor Dr. A. SKRABAL an dieser Stelle für die Überlassung von Arbeitsräumen und Apparaturen zur Durchführung dieser Arbeit und für die Erteilung wertvoller Hinweise und Anregungen bestens zu danken.