

Verbindungen höherer Ordnung der Hexazyanokobalt(III)-Säure*

Von

F. HÖLZL

Nach Versuchen mit T. MAYER und G. TOMSCHITZ
Aus dem Chemischen Institut der Reichsuniversität Graz

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 25. 9. 1943. Vorgelegt in der Sitzung am 21. 10. 1943)

Im Hexazyanokobalt(III)-Ion (kurz $[\text{Co}(\text{CN})_6]^-$ -Ion) ist nach WERNER die maximale Koordinationszahl (KZ) des Kobalt(III)-Ions erreicht und eine Verbindungsbildung des koordinativ gesättigten Ions unter Erhöhung der KZ weder nach der klassischen Koordinationslehre noch nach den neuen physikalisch-chemisch begründeten Anschauungen über den Bau der Verbindungen höherer Ordnung zu gewärtigen.

Das $[\text{Co}(\text{CN})_6]^-$ -Ion gehört unter die komplexen Ionen, für die sich nach dem Vorgang von SIDGWICK¹ eine edelgasartige Elektronen-anordnung ausmitteln läßt: durch die koordinative Bindung der sechs Zyanoliganden erreicht das komplexe Ion die effektive Elektronenzahl² (EZ) 36, die dem Edelgas Krypton entspricht. Der analoge Bau der Elektronenschalen stellt das $[\text{Co}(\text{CN})_6]^-$ -Ion neben die Edelgase. Von ihm kann somit — abgesehen von der Betätigung der drei Elektrovalenzen — chemisch ein edelgasartiges Verhalten erwartet werden. Die Bildung von Verbindungen höherer Ordnung durch das elektrovalent gesättigte komplexe Ion, d. h. durch die freie Säure und deren Salze soll sonach auf Verbindungen in der Art der Additions- und Anlagerungsverbindungen der Edelgase eingeschränkt bleiben, soweit die neutralisierenden positiven Komponenten nicht selbst durch ihren ungesättigten Charakter Anlaß zu neuer Verbindungsbildung werden. Darüber hinaus kann der kompliziertere Kristallbau der komplexen Elektrolyte bevorzugt zur Bildung fester Gitterverbindungen führen und die Ladung des Komplexions von Ein-

* Einschließlich einer höher komplexen Verbindung der Hexazyano-eisen(II)-Säure.

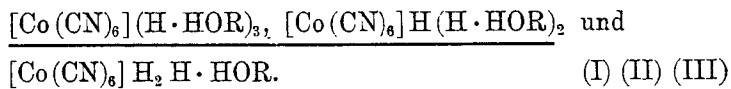
¹ SIDGWICK, Z. Elektroch. **34** (1928) 445.

² KLEMM, Z. anorg. Chem. **201** (1931) 1.

fluß sein. — Reaktionen, die unter Änderung der Wertigkeit des Zentral-Ions (=Z. I.) verlaufen und gegebenenfalls zur Bildung von Verbindungen höherer Ordnung führen, sind mit einer Änderung der EZ verbunden. Hierbei entstehende Stoffe fallen nicht in den Rahmen dieser Arbeit.

Andere koordinativ gesättigte Hexazyanometailionen, die die EZ eines Edelgases nicht aufweisen, unterscheiden sich chemisch bereits durch ihre viel geringere Beständigkeit vom []-Ion. Das koordinativ gesättigte und sehr beständige Hexazyano-eisen(II)-Ion weist gleichfalls die $EZ = 36$ auf; sein Zentral-Ion Eisen(II) neigt jedoch in höherem Maße als Kobalt(III) im Komplex zur Wertigkeitsänderung. Die nachstehend angeführten Untersuchungen, die das Verhalten eines edelgasartig gebauten komplexen Ions dem der Edelgase gegenüberstellen sollen, beschäftigen sich daher vorwiegend mit dem []-Ion und gehen nur an einer Stelle bei einem Analogiebeweis auf eine genauer durchforschte Additionsverbindung der Hexazyano-eisen(II)-Säure näher ein.

Die Art der Verbindungsbildung der komplexen []-Säure mit außerordentlich schwachen Basen (oder Ampholyten) konnte bereits am Verhalten der Säure gegen verschiedene einbasische Alkohole dargetan werden³. Es entstehen relativ beständige Alkoxoniumsalze der allgemeinen Formel I, II und III:



Die Bildung dieser Verbindungen geht nicht auf das komplexe Anion sondern auf das elektrovalent gebundene Wasserstoff-Ion zurück. Jedes Wasserstoff-Ion vermag über eines der beiden freien Elektronenpaare des Sauerstoffs im Alkohol ein Molekül Alkohol koordinativ unter Bildung von Alkoxonium-Ion zu binden. Wie weiter unten gezeigt wird, vermag die []-Säure noch mehr als 3 Moleküle Alkohol — allerdings nur sehr locker — zu binden.

Analog sind auch die Äther-[]-Säure-Verbindungen, sofern sie nicht mehr als 3 Moleküle Alkohol enthalten, als reine Dialkoxoniumsalze aufzufassen. Die Verbindung mit Diäthyl-

³ HÖLZL, Maier-Mohar, Viditz, Mh. Chem. 52 (1929) 73.

äther wurde bereits von BAeyer und VILLIGER als salzartig erkannt, wegen ihrer relativ großen Zersetzlichkeit aber nicht quantitativ untersucht ⁴.

Man gewinnt sie aus Kalium- oder besser aus Natriumhexazyankobalt (III). Aus der konzentrierten eisgekühlten wässrigen Lösung des Komplexsalzes wird durch konz. Salzsäure Alkalichlorid gefällt und abfiltriert; das Filtrat wird mit Äther versetzt, der beim Umschwenken sich ausscheidende Niederschlag, der meist noch Alkali enthält, wird abgenutscht. Zur Reinigung wird der Vorgang wiederholt.

Bei langsamer Kristallisation sind aus salzsaurer ätherhaltig-wässriger Lösung der []-Säure schöne säulenartige Kristalle von über 2 cm Länge zu erhalten. Sie sind mit trockenem Äther zu waschen und über Äther im Exsiccator zu verwahren.

Die Äther-Säure-Verbindung läßt sich in Wasser gelöst wie die freie Säure scharf titrieren (Methylrot) und nach erfolgter Neutralisation nach MOHR mit Silbernitrat bestimmen.

Die Anwendung beider Methoden nebeneinander dient der Prüfung auf Alkalien. — $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ ist leichter als AgCNS löslich. (Nach GUZELJ ⁵ lösen sich $1 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter bei Zimmertemperatur.) Rhodan-Ion bewirkt daher eine Umfällung des Silberhexazyankobalt (III) in Silberrhodanid; Ansäuern mit Salpetersäure beschleunigt den Vorgang. Darauf beruht die von uns angewandte Bestimmung von Halogen-Ion neben []-Ion in stark salpetersaurer Lösung durch Zugabe eines gemessenen Überschusses Ag^+ -Ion-Maßlösung und Rücktitration des Überschusses mit CNS^- -Maßlösung. — Die Bestimmung von []-Ion nach VOLHARD in schwach salpetersaurer Lösung erfordert ein Absaugen des gallertigen Niederschlages vor der Rücktitration.

Die derben Kristalle der Äther-[]-Säure wurden nach den angegebenen Methoden untersucht. Der Verwitterungsverlust wurde durch Überleiten eines erwärmten langsamen Luftstromes ermittelt; die abziehenden Gase wurden zur Bestimmung ihres Äthergehaltes im CuO -Rohr verbrannt.

Ber.	$\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	42'39,	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	57'61,	NaCl	0'0
Gef.	"	42'18,	"	57'64,	"	Spur

für $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. In dem flüchtigen Anteil

Ber.	C	64'80,	H	13'60,	O	21'60	für Äther.
Gef.	"	64'86,	"	13'98,	"	21'16	(= Diff.).

Außerdem wurde eine potentiometrische Titration der Verbindung durchgeführt.

⁴ BAeyer u. VILLIGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 35 (1902) 1201.

⁵ GUZELJ, Bull. Soc. Chim. Royaume yougosl. 9 (1938) 185, (Chem. Zbl. 1939, II, 4037).

Unter NaOH ist der Laugezusatz in Mol % der Einwaage zu verstehen. In der Figur 1 sind die Werte zweier Meßreihen eingetragen.

NaOH	0'0	33'9	36'0	38'1	40'6	42'5	44'4	46'5
p _H	1'4	2'1	2'2	2'5	3'9	8'4	10'2	10'7
NaOH	48'6	50'6	65'5	85'0.				
p _H	11'1	11'4	11'9	12'1.				

Die []-Säure-Äther-Verbindung erfordert NaOH

1 : 3	37'1 Mol%
1 : 4	42'4 "
1 : 5	49'6 "

Der p_H-Sprung liegt knapp bei 42'5 Mol% entsprechend der Zusammensetzung

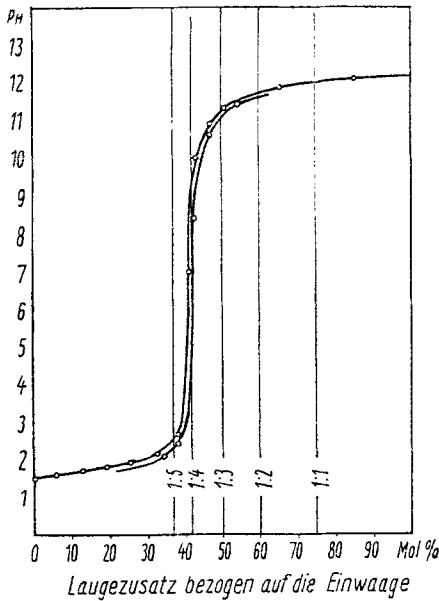
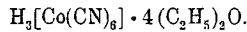
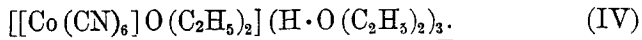


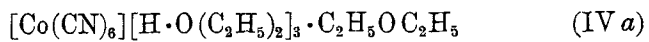
Fig.1

Drei Moleküle Äther können mit den Wasserstoffionen der []-Säure Diäthoxoniumionen bilden, die vom komplexen Anion elektrovalent gebunden werden. Das vierte Molekül ist bei Ausschaltung einer unbewiesenen anomalen Salzbildung als an das komplexe Ion angelagert bzw. als in das Kristallgitter der salzartigen Diäthoxoniumverbindung eingebaut anzusehen.

Der Anlagerung an das komplexe []-Ion entspricht die Formel



Der Existenznachweis des angeschriebenen überkomplexen Anions in Lösung steht jedoch bis jetzt aus, so daß der Aufbau der Verbindung nur in der Form



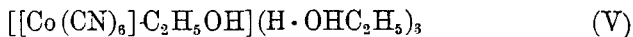
erwiesen ist. Hierin kann das überzählige Molekül Äther in Lösung dem komplexen Anion, dem Kation oder in fester Form als Gitterverbindung beiden zugeordnet sein.

Die Verbindung verwittert unter Ätherabgabe rasch an der Luft.

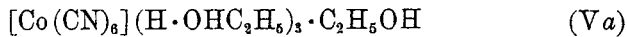
Die erwähnte [-]Säure-Alkohol-Verbindung 1:3 ist gleichfalls nicht die alkoholreichste Additionsverbindung. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die eisgekühlte absolut äthylalkoholische [-]Säurelösung erhält man sehr unbeständige weiße Kristalle, die mit Alkohol kurz gewaschen und scharf abgepreßt nur Spuren Chlorion enthielten. Das Äquivalentgewicht ergab sich aus sechs Titrationsen zu 131·3 bis 136·2 entsprechend der Verbindung $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H}_3 \cdot 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, deren ÄG gleich 134·08 ist.

Nach 40stündigem Stehen an der Luft war der Stoff bei einem Gewichtsverlust von 11·6 bis 12·6% in eine bedeutend verwitterungsbeständigere Form mit dem ÄG = 117·2 (Methylrot) bzw. 117·0 (Монол) übergegangen. Das ÄG der Verbindung 1:3 beträgt 118·73. Der Übergang der Verbindung 1:4 in 1:3 erfordert einen Gewichtsverlust von 11·46%. Gefunden 11·6 bis 12·6%.

Der primär ausfallende unbeständige kristalline Stoff besteht aus $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H}_3 \cdot 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Ein Molekül Alkohol wird sehr leicht unter Bildung der relativ beständigen Verbindung 1:3⁶ abgegeben. Ihm ist die der oben beschriebenen Ätherverbindung analoge Formel



beziehungsweise



zuzuschreiben.

Ähnlich verhält sich der zweiwertige Äthylenglykol. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die glykolalkoholische Lösung des Äthoxoniumsalzes unter Eiskühlung scheidet sich eine sehr hygroskopische Kristallmasse aus, die an der Luft rasch zerfließt. Nach dem Absaugen, kurzem Waschen mit Glykol und Trocknen der zerfließlichen Substanz im Vakuumexsiccator entspricht sie der Zusammensetzung



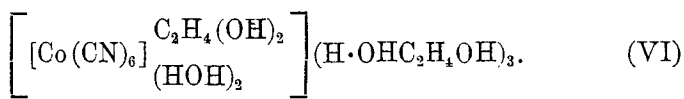
Glykol wurde durch zweistündiges Erwärmen mit Dichromatmaßlösung und Rücktitration des Dichromatüberschusses mit Thiosulfat jodometrisch, H⁺ und [-]-Ion wie oben bestimmt.

Ber.	H ⁺ 0·602,	[-]-Ion 42·81,	C ₂ H ₄ (OH) ₂ 49·42,	H ₂ O 7·14
Gef.	„ 0·599,	„ 42·47,	„ 49·42,	„ 7·51 = Diff.

für die Verbindung $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 4 \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

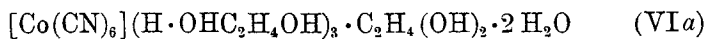
⁶ F. HÖLZL, Maier-Mohar, Viditz, l. c.

Dieser Komplex enthält auch Wasser. Wasser setzt sich aber in Lösung mit Alkoxoniumion in Hydroniumion und Alkohol um. Daß dieser Umsatz bei der Darstellung trotzdem nicht stattfindet und wasserhaltige Kristalle zur Ausscheidung gelangen, muß auf die vorhandene nur geringe Wassermenge und auf eine Bindung des Wassers an eine der Komponenten des Komplexes zurückgeführt werden. Als solche kommt unter anderem die Koordinierung der Wassermoleküle an das $[\text{Co}(\text{CN})_6]^-$ -Ion in Betracht, die durch eine gleichzeitige Anlagerung des Glykolemoleküls geleitet werden kann:



Diese Formulierung entspricht einem Überkomplex. Dem $[\text{Co}(\text{CN})_6]^-$ -Ion, seinem Z. I. zweiter Ordnung, ist hierin in Rücksicht auf die Zweiwertigkeit des Alkohols und der Ermöglichung eines weitgehend symmetrischen Aufbaues des Überkomplexions $\text{KZ} = 4$ zuzusprechen.

Als Gitterverbindung, die nur in fester Form beständig wäre, müßte der Komplex durch



ausgedrückt werden.

Immerhin spricht aber die Entstehung der Verbindung aus der glykolalkoholischen Lösung in Gegenwart geringer Mengen Wassers für die Formulierung (VI), da durch die Anlagerung von Glykol und Wasser an das $[\text{Co}(\text{CN})_6]^-$ -Ion schon in Lösung die Einwirkung des Wassers auf das in Entstehung begriffene Alkoxoniumion ausgeschaltet wird.

In der Reaktion zwischen Wasser und Alkoxoniumion sehen wir auch die Ursache der großen Hygroskopizität des Überkomplexes und in dieser wieder eine Stütze der Formulierung (VI): Durch spontanen teilweisen Zerfall des Überkomplexes wird eine Spur des koordinierten Wassers frei; dieses zersetzt das Alkoxoniumion zu hygroskopischem Glykol und freier Hexazyano-kobalt(III)-Säure, die erfahrungsgemäß außerordentlich hygroskopisch ist und an der Luft rasch zerfließt. Die Verbindungen (I)—(III), die als Alkoxoniumsalze der dreibasischen $[\text{Co}(\text{CN})_6]^-$ -Säure mit höchstens drei Molekülen Alkohol, diesen nicht an das komplexe $[\text{Co}(\text{CN})_6]^-$ -Ion koordiniert gebunden enthalten können, erweisen sich als sehr luftbeständig und nicht hygroskopisch.

Ob der Wassergehalt des Komplexes von Feuchtigkeitsspuren des Ausgangsmaterials oder von einer Nebenreaktion herrührt, wird noch untersucht.

Die Versuche mit trockenem Bromwasserstoff, Äthylalkohol und []-Säure führen unter den gleichen Bedingungen zu noch höheren Additionsprodukten. Die zersetzlichen Kristalle enthalten alle drei Komponenten, und zwar wie aus der nachfolgenden Analysenberechnung hervorgeht, im molaren Verhältnis 1:8:11.

Das $\bar{A}G$ der scharf abgepreßten Kristalle beträgt nach den durchgeführten Titrationen 123'0.

Die Kristalle zeigen bei Zimmertemperatur einen Verwitterungsverlust von 73'62% mit 46'95% HBr-Gehalt, bezogen auf die Einwaage.

Der relativ verwitterungsbeständige Rückstand war bromfrei (= 26'38%). Sein $\bar{A}G$ beträgt nach den ausgeführten Titrationen 120'43. Er ist $[\text{Co}(\text{CN})_6] (\text{H} \cdot \text{OHC}_2\text{H}_5)_3$, dessen theoretisches $\bar{A}G = 118'73$ beträgt.

Aus der $\bar{A}G$ -Bestimmung des Rückstandes (= 26'38%) folgt für die ursprüngliche Substanz (= 100%) das Molgewicht MG

$$\text{MG} = 3 \cdot 120'43 \cdot 100 / 26'38 = 1369'6.$$

Aus $\text{MG} / \bar{A}G = W$ folgt die Wertigkeit der Additionsverbindung

$$W = 1369'6 / 123'0 = 11'13 \sim 11.$$

Der Stoff verhält sich somit wie eine elfbasische Säure. Drei Säurewertigkeiten entfallen in ihm auf die nicht flüchtige []-Säure, die restlichen acht auf HBr. Das molare Verbindungsverhältnis für Alkohol ergibt sich aus

$$[1369'6 - (218'04 + 8 \cdot 80'924)] : 46'047 = 10'92 \sim 11.$$

$$\text{MG gef.} \quad []\text{-Säure} \quad \text{HBr} \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

Somit ist das Molverhältnis 1 : 8 : 11 erwiesen.

Die Bruttoformel des Additionsproduktes ist sonach



Ber. MG 1371'95, []-Säure 15'89, HBr 47'19, C₂H₅OH 36'92

Gef. „ 1369'6, „ 15'63, „ 46'95, „ 37'42.

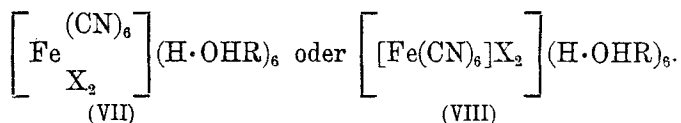
Sie läßt sich in Analogie zur nachfolgend beschriebenen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ -Verbindung in die Formel (X) umgestalten.

In der Bildung derartiger Additionsverbindungen zeigt die []-Säure eine Ähnlichkeit mit der Hexazyano-eisen(II)-Säure, mit der sie die Art und Zahl der Liganden, den koordinativ gesättigten Charakter und die EZ = 36 gemeinsam hat.

Die Hexazyano-eisen(II)-Säure verbindet sich mit Chlor- oder Bromwasserstoff (= HX) und Alkohol (ROH) zu dem BUFFSchen Körper $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{HX} \cdot 6 \text{ROH}$ ⁷, dem von BAEYER und VILLIGER der Charakter eines Doppelsalzes zuerkannt wurde.

⁷ BAEYER u. VILLIGER, l. c.

Eigene mit W. STOCKMAYER durchgeführte Versuche lassen die Additionsverbindung als überkomplexes Äthoxoniumsalz erscheinen, dessen Halogenionen gemeinsam mit dem Hexazyano-eisen(II)-Ion wandern. Dem entspräche die Formulierung ⁸



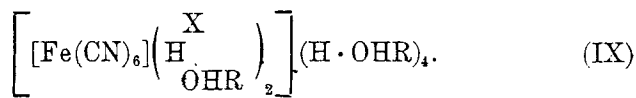
(VII) verlangt eine gleichartige Bindung aller acht Liganden an das Z. I. Fe(II). Dem widerspricht das Verhalten des Komplexes: aus der Lösung des Überkomplexes lassen sich Hexazyano-eisen(II)- und Halogen-Ion fraktioniert durch Silberion fällen. Die Zyanoliganden bilden mit dem Fe(II)-Z. I. einen festen Durchdringungskomplex ⁹, während X-Ion nur locker unter Bildung eines normalen Komplexes gebunden wird. — Überdies würde sich die Annahme einer elektrovalenten Bindung von acht negativen Ionen durch das zweiwertig positive Z. I. Eisen aus räumlichen und vor allem elektrostatischen Gründen als unhaltbar erweisen. Ebenso wenig möglich wäre der Eintritt der X⁻-Liganden unter Betätigung von Koordinationsbindungen in den bereits edelgasartig gebauten Durchdringungskomplex.

(VIII) betont den Unterschied in der Bindung. In dieser Formel bildet das Hexazyano-eisen(II)-Ion ein Z. I. zweiter Ordnung mit der KZ Zwei. Mit ihm sind die Zyanoliganden dem chemischen Verhalten der Verbindung entsprechend koordinativ zu einem Durchdringungskomplex vereinigt. Dieser vierfach negative Durchdringungskomplex ist jedoch nicht befähigt, negative Liganden andersartig als die vom Fe(II)-Z. I. gebundenen Zyanoliganden, das heißt also elektrovalent, zu binden. Um hiezu befähigt zu werden, müßte der Durchdringungskomplex eine weitgehende Auflockerung und Umwandlung in einen normalen Komplex erleiden, in dem das positive Z. I. Fe(II) alle negativen Liganden (Zyan- und Halogenion) durch polare Kräfte festhalten sollte. Hiemit wäre die Formulierung (VIII) in (VII) übergegangen, die, wie oben ausgeführt wurde, dem chemischen Verhalten nicht entspricht und theoretisch unhaltbar ist.

⁸ F. HÖLZL u. W. STOCKMAYER, Mh. Chem. 62 (1933) 1.

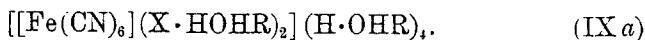
⁹ KLEMM, l. c.

Hingegen sollte ein komplexes Anion durch seine negative Gesamtladung nicht bloß Kationen elektrovalent binden, es sollte, wenn Störungen ausbleiben, auch als Z. I. zweiter Ordnung wirken und polare Molekel über ihren positiven Pol anlagern. In der Formel (IX) ist nichtdissoziiertes Alkoxoniumhologenid über den positiven Wasserstoff an das komplexe Z. I. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ angelagert und Alkoxoniumion elektrovalent gebunden:



Doch der Diamagnetismus, der für die Durchdringungskomplexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ und $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{-3}$ charakteristisch ist, fordert den Einbau der den Liganden entstammenden Bindungselektronen in das Z. I. Hiedurch wird das Z. I. elektronegativer, und der damit enge verbundene Ligandenmantel elektropositiv geladen. Das komplexe Ion zeigt eine Ladungsschichtung, die es befähigt, sich trotz seiner negativen Gesamtladung mit Molekeln zu verbinden, die einen negativen Pol besitzen oder entwickeln können, wenn sie imstande sind, sich der positiven Ligandenhülle hinreichend zu nähern. Freie Anionen vermögen es nicht: sie bilden mit dem komplexen Anion keine Überkomplexe. Neutrale Molekel mit schwach ausgebildeten oder schlummernden starken Dipolen vermögen in den Wirkungsbereich des positiven Ligandenmantels zu treten: ihr polarer Charakter wird verstärkt und führt zur Bildung des Überkomplexes.

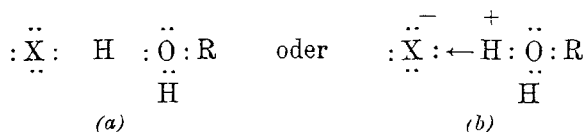
Als solcher wird nach dieser Hypothese der BUFFsche Körper durch die Formel (IXa) beschrieben:



Beide Formeln entsprechen dem chemischen Verhalten: Halogenion wandert im Überführungsversuch mit den Hexazyano-eisen(II)-Ion genau im molaren Verhältnis 2:0:1:0. Da es im Gegensatz zu den Zyanoliganden, die mit dem Z. I. Fe(II) koordinativ verbunden sind, an das komplexe Ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ als solches, doch nur polar über die lockere Additionsverbindung $\text{X} \cdot \text{H} \cdot \text{OHR}$ gebunden erscheint, sind $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ und X^- -Ion fraktioniert fällbar. Die Verbindung erweist sich in alkoholischer Lösung als leitend, weshalb die 4 $\text{H} \cdot \text{OHR}^+$ -Ionen in die Formeln als elektrolytisch abdissozierbar eingezeichnet sind¹⁰.

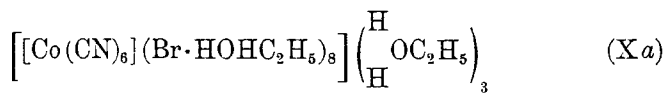
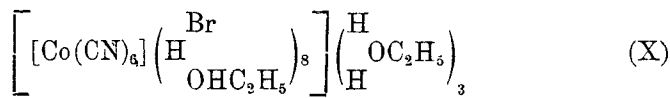
¹⁰ Die Formulierung (IX a) schließt die Anmerkung in der Fußnote ¹³ in Mh. Chem. 62 (1933) 10, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 1933 ab.

Der Überkomplex enthält Alkoxoniumhalogenid in nicht dissoziiertem Zustand. Alkohol ist dank seines koordinativ ungesättigten Sauerstoffes und seiner schwach basischen Eigenschaften befähigt mit Halogenwasserstoff(-säure) Alkoxoniumverbindungen (Alkoxoniumion) zu bilden. Der in wasserfreiem Alkohol entstehende Komplex kann durch die Koordinationsformel $\left[\begin{array}{c} \text{XH} \\ \text{H} \end{array} : \text{O} \cdot \text{R} \right]$ und durch die Elektronenformel (a) oder (b)



ausgedrückt werden, in der die Bindungselektronen des Brückenvasserstoffs bevorzugt dem Halogen X und dem Sauerstoff des Alkohols oder vorwiegend nur dem Halogenion X^- angehören. Hiedurch ist der polare Charakter des Komplexes wiedergegeben.

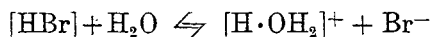
Die am Beispiel des BUFFSchen Körpers ausgeführte Überlegung führt für die Verbindung $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 8 \text{HBr} \cdot 11 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ zur Formel (X) und (Xa):



Es liegt ein der Verbindung (IX) und (IXa) analoger Überkomplex vor, dessen Z. I. $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{-3}$ die KZ Acht aufweist. Es wird von acht polaren $\text{Br} \cdot \text{H} \cdot \text{OHC}_2\text{H}_5$ -Komplexen umlagert.

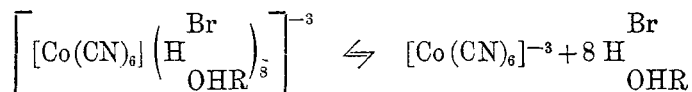
Die KZ=8 spricht, gestützt auf das Stabilitätsgesetz über den symmetrischen Bau der Komplexe, für die Einordnung der acht Liganden zweiter Ordnung in die acht Ecken eines Würfels, der das oktaedrische Z. I. zweiter Ordnung, das $[\]$ -Ion, achsen- gleichgerichtet umbaut und mit diesem das Z. I. erster Ordnung, das $\text{Co}(\text{III})$ -Ion als Schwerpunkt gemeinsam hat.

Das chemische Verhalten entspricht der Formulierung: Die Verbindung entsteht in alkoholischer Lösung. Brom- und $[\]$ -Ion sind fraktioniert fällbar. Wasser verhindert die Bildung bzw. zersetzt den Überkomplex; denn Bromwasserstoff reagiert mit Wasser nach



Brom- und Hydroniumion, mit koordinativ gesättigtem Sauerstoff, reagieren mit Alkohol nicht mehr unter Bildung des Br-H-OHR-Komplexes. Somit ist in Gegenwart von viel Wasser eine notwendige Bedingung für die Entstehung des Überkomplexes (X) oder (Xa) nicht mehr gegeben.

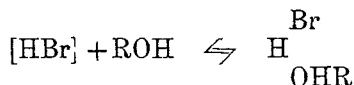
Die Bildung des Überkomplexes wird durch HBr-Überschuß gefördert. Es besteht somit in Lösung ein Existenzgleichgewicht



beziehungsweise



das den Überkomplex als „normalen“ Komplex charakterisiert und von der Gleichgewichtslage der Reaktion



abhängig ist.

Die entsprechende Chlorverbindung wurde nicht erhalten. Das kann auf räumliche Gründe und auf die geringere Deformierbarkeit der Elektronenbahnen im Chlorwasserstoff zurückgeführt werden.

Die Versuche mit Jodwasserstoff sollten demnach noch stabilere Komplexe höherer Ordnung ergeben. Doch sie führten nur zur Isolierung weißer Kristalle, die sich als $[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ erwiesen und beim Liegen an der Luft rasch in die Verbindung 1:3 übergingen. Die Kristalle fallen beim Einleiten von HJ alsbald aus der eisgekühlten Lösung aus und verschwinden bei längerem Durchleiten. An ihrer Stelle entsteht Jodäthyl und Wasser. Wasser wirkt lösend und spaltend auf die in Entstehung begriffenen Überkomplexe. In seiner Gegenwart dissoziiert Jodwasserstoff elektrolytisch. Die Bildung des Überkomplexes ist aber an das Vorliegen von undissoziiertem Äthoxoniumhalogenid gebunden.

Die Durchsicht der angeführten Verbindungen der $[\text{B}]$ - und Hexazyano-eisen(II)-Säure führt zur Aufstellung von drei Verbindungstypen:

A. Einfache Alkoxoniumsalze, die durch die Verbindungen (I), (II) und (III) repräsentiert werden. Die Verbindungsbildung erfolgt durch Protonenabgabe der $[\text{B}]$ -Säure an Alkohol und ähnliche Stoffe.

Die Edelgase sind zur Bildung von Verbindungen dieses Typs selbstredend nicht befähigt.

B. Additionsverbindungen der $[\text{B}]$ -Säure oder ihrer Alkoxoniumsalze mit Alkohol und anderen neutralen Molekülen, die nur in fester Form nachgewiesen und isoliert wurden, sind die Stoffe (IV) und (V). Sie stellen mutmaßlich Gitterverbindungen — (IVa) und (Va) — dar.

Die Edelgase bilden in den Hydraten entfernt analoge Typen. Die Unterschiede der Edelgas- und $[\text{B}]$ -Additionsverbindungen ergeben sich im allgemeinen aus dem komplizierterem Bau der einfachen $[\text{B}]$ -Alkoxoniumverbindungen. Diese können sowohl Ionen- als auch Molekülgitter bilden. Der Einbau der freien Alkohol- und anderen Moleküle kann durch die an das edelgasartig gebaute Z. I. gebundenen Liganden — und nicht durch dieses selbst — bewirkt und beeinflusst werden, während die Ausbildung der Kristallgitter der Edelgashydrate wohl auf schwache interatomare und molekulare Kräfte zwischen den Edelgasatomen und den andern Komponenten zurückgeht. — Die Bildung der Edelgas-Bortrifluorid-Verbindungen soll unter Elektronenabgabe des Edelgases an Bor und Vervollständigung des Oktettes der Boratome verlaufen. — Naturgemäß sind sonach die Verbindungen des $[\text{B}]$ -Ions, seiner Salze und Ester vom Typus *B*, zu welchem unter anderem auch viele Salzhydrate zu zählen sein dürften, bedeutend zahlreicher und temperaturbeständiger als die Edelgasverbindungen.

C. Überkomplexe mit komplexem Z. I. sind die Verbindungen (IX), (X) oder besser (IXa), (Xa) und (VI). Sie entstehen durch Anlagerung polarer Neutralteile an das Z. I. zweiter Ordnung. Die überkomplexen Anionen verhalten sich in Lösung wie normale Komplexe.

Die Edelgase haben keinen entsprechenden Verbindungstyp zu stellen.

Gemeinsam mit den Edelgasverbindungen werden bei der Bildung der Überkomplexe Verbindungsverhältnisse bevorzugt,

die eine räumlich symmetrische Anordnung der Liganden zulassen. Argon, Krypton und Xenon bilden Hydrate¹¹ mit wahrscheinlich sechs Molekülen Wasser¹². Argon vereinigt sich mit 1, 2, 3, 6, 8 und 16 Molekülen Bortrifluorid¹³. Für die Zentralionen $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{-3}$ bzw. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ wurden oben die Koordinationszahlen (1?), 2, 4 und 8 aufgezeigt.

Zusammenfassung.

Es wurden Verbindungen der Hexazyankobalt(III)-Säure mit Äthylalkohol (1:4), mit Diäthyläther (1:4), mit Äthylen glykol und Wasser (1:4:2), mit Bromwasserstoff und Äthylalkohol (1:8:11) hergestellt und auf Grund ihres Verhaltens bei der Verwitterung, gegen Fällungsreagentien und bei der Überführung analog der Verbindung der Hexazyano-eisen(II)-Säure mit Halogenwasserstoff und Alkohol (1:2:6), soweit diese Verbindungen höherer Ordnung auch in der Lösung nachgewiesen werden konnten, als überkomplexe Alkoxoniumverbindungen beschrieben. Die überkomplexen Anionen verhalten sich in Lösung wie „normale“ Komplexe (Anlagerungsverbindungen).

Als Zentralionen zweiter Ordnung liegen hierin die edelgasartig gebauten — doch negativ geladenen — Hexazyano-metallionen vor. Sie zeigen ähnlich den Edelgasen in ihren Verbindungen die Koordinationszahlen (1?), 2, 4 und 8, die alle eine räumlich symmetrische Ligandenanordnung zulassen.

¹¹ DE FORCRAND, C. R. Akad. Sci. Paris **176** (1923) 355 ; **181** (1925) 15.

¹² REMY, Anorg. Chem. 2. Aufl. I. (1939) 92.

¹³ BOOTH u. WILSON, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 2273.