©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Alkoxoniumhexazyanokobaltiate

Von

Franz Hölzl, Thusnelda Meier-Mohar und Friedrich Viditz

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. März 1929)

Einleitung.

A. v. Baeyer und V. Villiger[1] haben gelegentlich ihrer Untersuchungen über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffes eine Reihe von Verbindungen organischer sauerstoffhaltiger Körper mit komplexen Zyanometallsäuren aufgefunden. Vor allem zeigte die Hexazyanoferrisäure eine ausgesprochene Neigung, derartige Additionsprodukte zu liefern. Von ihr konnte unter anderem eine Verbindung mit Amylalkohol dargestellt werden. Die entsprechenden Äthylderivate konnten aus wässeriger Lösung nicht abgeschieden werden.

Die Tendenz der Hexazyanokobaltisäure, Alkohol anzulagern, ist viel weniger ausgeprägt. Mit ihr konnten keine Verbindungen mit primären Alkoholen isoliert werden. Nur der sekundäre Alkohol, Borneol, liefert eine Additionsverbindung. Da die beiden Forscher diese Produkte als Oxoniumsalze beschreiben, ist die angeführte Verbindung mit zwei Molekülen Borneol als saures sekundäres Oxoniumhexazyanokobaltiat

$$[Co(CN)_6]\,H \cdot (H \cdot OC_{10}H_{18})_2$$

aufzufassen.

Außerdem reihen Baeyer und Villiger[2] die von ihnen isolierten Verbindungen der Hexazyanoferrosäure mit drei Molekülen Äthylalkohol und die Produkte, die neben der komplexen Säure Methylalkohol und zum Teil noch Äther oder nur diesen enthalten, in die gleiche Klasse von Salzen ein.

Obwohl nach Hantzsch[3] die Oxoniumsalznatur der sehr zersetzlichen Ferrozyanwasserstoffätherate noch zweifelhaft ist und die entsprechenden Alkoholverbindungen kaum wesentlich beständiger sind, konnte in einer vorausgegangenen Mitteilung[4] ein Argument für den salzartigen Charakter der Hexazyanoferrosäure-Alkohol-Verbindungen erbracht werden. Eine weitere Stütze der Auffassung dieser Körper als Oxoniumsalze bringt die folgende Abhandlung, denn der bei der Darstellung der Hexazyano-

[1] A. v. Baeyer und V. Villiger, Ber. *34*, S. 2691.

[2] A. v. Baeyer und V. Villiger, Ber. *35*, S. 1203.

[3] A. Hantzsch, Ber. *52*, S. 1543.

[4] F. Hölzl, Monatsh. Chem. *51*, 1929, S. 165, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 1117. (Der dort angeführte Literaturhinweis [17] bezieht sich auf diese Abhandlung und nicht auf „Die Alkylierung der $H_3Co[CN]_6$".)

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

kobaltisäure-Alkohol-Verbindungen beobachtete Bildungsvorgang führt unseres Erachtens zum Schlusse, daß in den alkoholischen Säurelösungen Alkoxoniumionen bestehen, und weist somit die Existenzmöglichkeit von Alkoxoniumsalzen nach.

Die Darstellung der Körper.

Bei der Darstellung der Verbindungen wurde nur zum Teil nach dem Vorgange von Baeyer und Villiger[5] gearbeitet, die sich bei ihren Versuchen meist wässeriger Lösungen bedienten. Da unter diesen Umständen die Hexazyanokobaltisäure keine primären Alkohole zu binden imstande ist, wurde in Erweiterung des Verfahrens die auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure und Äther sich aus einer annähernd gesättigten Kaliumhexazyanokobaltiatlösung ausscheidende komplexe Säure[5a] isoliert, getrocknet und schließlich in alkoholischer Lösung weiter behandelt[6]. Durch abermalige Einwirkung von trockenem Salzsäuregas wurden hieraus bisher unbekannte Verbindungen der Hexazyanokobaltisäure mit primären Alkoholen abgeschieden; sie können teils auf direktem Wege, teils durch Umfällung aus dem Äthylalkoholderivat hergestellt werden.

Da sich die sekundären und tertiären oder auch die ungesättigten aliphatischen Alkohole zur Bildung derartiger Produkte besser als die primären eignen, mit denen die Versuche ausgeführt wurden, kann gefolgert werden, daß in dieser Weise auch die Verbindungen der komplexen Zyanokobaltisäure mit den anderen Reihen der Alkohole zu gewinnen sind, so daß die folgenden fürs erste für die primären Alkohole geltenden Angaben einen allgemeinen Weg zur Darstellung von Alkoxoniumhexazyanokobaltiaten markieren.

a) Tertiäres Äthoxoniumhexazyanokobaltiat.

$$[Co(CN)_6](C_2H_5OH \cdot H)_3.$$

25 *g* Kaliumhexazyanokobaltiat wurden in 75 cm^3 Wasser gelöst und zu dieser Lösung 75 cm^3 konzentrierte Salzsäure zugesetzt. Nach halbstündigem Kühlen mit Leitungswasser wurde das ausgeschiedene Kaliumchlorid abfiltriert und das Filtrat mit Äther in geringem Überschuß versetzt. (Ein großer Ätherüberschuß bewirkt eine ölige Abscheidung.) Der auftretende Niederschlag wurde nach kurzem Schütteln abgenutscht.

Nach dreitägigem Trocknen im Vakuum — erst über Schwefelsäure, dann über Phosphorpentoxyd — wurde die weiße, sehr hygroskopische Masse, die in der Hauptsache aus freier Hexazyanokobaltisäure besteht, zum Zwecke der Reinigung in

[5] Baeyer und Villiger, Ber. *34*, l. c.

[5a] Beziehungsweise ihre Additionsverbindung mit Äther.

[6] Aus einer alkoholischen Lösung der Ferrozyanwasserstoffsäure gewannen Baeyer und Villiger durch Eindampfen eine Verbindung dieser Säure mit drei Molekülen Äthylalkohol. (B. *35*, l. c.)

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Alkohol gelöst, die Lösung von den Verunreinigungen abfiltriert und das klare Filtrat weitgehend eingeengt und schließlich neuerdings im Exsikkator zur völligen Trockene gebracht.

Man erhält so — unter Vermeidung von Wasser — eine kristalline Masse, die sich durch das Fehlen der hygroskopischen Eigenschaften auffallend von der freien Kobaltizyanwasserstoffsäure unterscheidet. Durch Analysen und andere quantitative Versuche konnte das Produkt als Alkoxoniumhexazyanokobaltiat identifiziert werden.

Als 2·84 *g* dieses Produktes in 40 cm^3 absolutem Äthylalkohol unter Zusatz von 20 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure gelöst wurden, fielen beim folgenden Einleiten von trockenem Salzsäuregas reichliche Mengen eines schön kristallisierten weißen Körpers aus der Lösung aus. Der Niederschlag wurde unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, mit 10 cm^3 absolutem Alkohol gewaschen und über Ätznatron und Kalziumchlorid im Exsikkator getrocknet. So wurden 2·55 *g* analysenreine Substanz gewonnen.

Bei der Analyse ergaben

1.	2·943 *mg* Substanz	0·638 cm^3 N_2 bei 24° und 719 *mm* oder	23·57 %	N
2.	3·617 *mg*	0·788 cm^3 N_2 24° 719 *mm* „	23·69 %	N
		Im Mittel	23·64 %	N
3.	3·710 *mg* Substanz	1·900 *mg* H_2O entsprechend	5·73 %	H
		5·195 *mg* CO_2	38·19 %	C
		1·643 *mg* $CoSO_4$	16·84 %	Co
4.	3·525 *mg* Substanz	1·68 *mg* H_2O entsprechend	5·33 %	H
		4·890 *mg* CO_2 „	37·83 %	C
		0·837 *mg* Rückstand, der abermals, und zwar unter Zusatz von $KClO_3$ verbrannt wurde und hiebei 0·160 *mg* CO_2 entwickelte. Dies entspricht einem Gesamtgehalt von	39·07 %	C

Die Gegenüberstellung der in dieser Tabelle enthaltenen Werte

Co 16·84%, N 23·64%, C 39·07%, H 5·73%

und der sich für $[Co(CN)_6]$ $(H.C_2H_5OH)_3$ berechnenden

Co 16·56%, N 23·60%, C 40·43%, H 5·94%

spricht für die Identität der Bruttozusammensetzung des isolierten Körpers mit der des angeschriebenen Oxoniumsalzes.

Die beste Übereinstimmung unter sich und mit der Theorie zeigen in all diesen Analysen die Stickstoffwerte, während die ermittelten Kohlenstoffwerte stets auffallend tief liegen. Diese Abweichung ist um so bemerkenswerter, als E. G. J. Hartley[7] bei seinen an ähnlichen Kobaltizyanverbindungen ausgeführten Makrobestimmungen zu guten Kohlenstoffwerten, dagegen zu kaum brauchbaren Stickstoffwerten gelangte.

[7] E. G. J. Hartley, Journ. Chem. Soc. London, *105*, S. 524.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Aus diesem Grunde wurde der Verbrennungsrückstand, der bei einer glatt und vollständig verlaufenden Oxydation aus Kobaltoxyden bestehen sollte, weiter untersucht. Wie aus der Analyse (4) in der angeschriebenen Tabelle hervorgeht, erwies sich der Rückstand als kohlenstoffhaltig. Wurde er mit Kaliumchlorat vermischt und abermals einer Verbrennung unterzogen, so konnte der darin enthaltene Kohlenstoff zum großen Teil in Kohlendioxyd übergeführt und als solches gewogen werden. Hingegen schlugen Versuche, die Substanz mit Kaliumdichromat zu verbrennen, gänzlich fehl [8].

Zur Sicherung der Analysen wurde der Kobaltgehalt der Verbindung noch weiter als $Ag_3[Co(CN)_6]$ und durch Titration bestimmt.

7·216 *mg* Substanz wurden in einer Eprouvette in etwa 10 cm^3 Wasser gelöst. Nach Zusatz einer einprozentigen Silbernitratlösung wurde die Eprouvette bis zum Zusammenballen des Niederschlages in einem Wasserbad erhitzt und hierauf die Fällung in der bei der Carius-Pregel-Methode üblichen Weise abfiltriert und gewogen.

Gef.: 11·049 *mg* $Ag_3[Co(CN)_6]$ entsprechend 16·76% Co.
Ber.: 16·56% Co.

Die Titration mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein ergab für den Körper 61·00½ $H_3[Co(CN)_6]$, während die Rechnung einen Gehalt von 61·22% an dieser Säure verlangt.

Somit erscheint die Identität der Verbindung, soweit deren Bruttozusammensetzung in Betracht kommt, mit dem angeschriebenen tertiären Äthoxoniumhexazyanokobaltiat als erwiesen. Weitere Begründungen, besonders seiner salzartigen Natur, werden später angegeben.

Dieser leicht in reinem Zustande erhältliche Körper wurde bei den folgenden Darstellungen als Ausgangsmaterial verwendet.

b) Sekundäres Methoxoniumhexazyanokobaltiat.

$$[Co(CN)_6]\ H.\ (CH_3OH_2)_2.$$

Diese Verbindung wurde durch Umfällen aus einer methylalkoholischen Lösung des tertiären Äthoxoniumsalzes gewonnen.

2·72 *g* Äthoxoniumhexazyanokobaltiat wurden in 30 cm^3 absolutem Methylalkohol gelöst. In die Lösung wurde unter Kühlung mittels einer Eis-Kochsalzmischung trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Es fallen hiebei weiße Kristalle aus, die abgenutscht und im Exsikkator getrocknet wurden. Ausbeute 2·09 *g*.

Bei der Analyse ergaben:

---

[8] Auch der leichte Übergang der Körper in alkoholärmere Verbindungen erschwert die Analyse.

©Akademie d Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

1.	3·718 *mg* Substanz	2·028 *mg* $CoSO_4$ entsprechend		20·75 % Co
2.	1·581 *mg* Substanz	0·421 cm^3 N_2 bei 21° und 734 *mm*,	entspr.	29·86 % N
3.	1·541 *mg*	0·408 cm^3 N_2 21° 733 *mm*,	„	29·65 % N
			Im Mittel	29·76 % N

Diese Analysenwerte stimmen gut auf die Formel $[Co(CN)_6]\ H(CH_3OH\,.\,H)_2$, für welche sich 20·90% Co und 29·79% N berechnen.

c) Tertiäres Propoxoniumhexazyanokobaltiat.

$$[Co(CN)_6]\ (C_3H_7OH\,.\,H)_3.$$

2·35 *g* der tertiären Äthoxoniumverbindung wurden unter Zusatz von 3 cm^3 Wasser in 100 cm^3 absolutem Propylalkohol gelöst. In diese Lösung wurde unter Kühlung mit Leitungswasser Salzsäuregas eingeleitet. Die sich hiebei ausscheidenden Kristalle wurden abgenutscht und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 2·59 *g*.

Bei der Analyse ergaben 2·064 *mg* Substanz 0·803 *g* $CoSO_4$, was einem Gehalt von 14·81% Co entspricht. Für $[Co(CN)_6]\ (C_3H_7OH \cdot H)_3$ verlangt die Rechnung 14·80% Co.

In ähnlicher Weise wie die drei angeführten Verbindungen können auch andere Alkoxoniumsalze aus den Lösungen verschiedener Alkohole hergestellt werden. Die Löslichkeit der in Reaktion tretenden Stoffe kann nötigenfalls durch Zusatz geringer Wassermengen erhöht werden.

Die so gewonnenen Körper

$$[Co(CN)_6]H_3\ (CH_3OH)_2,$$
$$[Co(CN)_6]H_3(C_2H_5OH)_3 \text{ und}$$
$$[Co(CN)_6]H_3(C_3H_7OH)_3$$

sind weiße kristallisierte Substanzen. Das Methoxoniumsalz ist etwas, die anderen Körper sind nicht hygroskopisch. Alle drei Verbindungen sind in Wasser sehr leicht löslich und aus diesen Lösungen nicht mehr durch Umkristallisation zurückzugewinnen. Ihre Löslichkeit in Alkoholen nimmt mit steigendem Molekulargewicht des Lösungsmittels ab.

Sie verhalten sich wie Salze sehr schwacher Basen; ihre wässerigen Lösungen sind z. B. wie freie Säuren titrierbar und ihre alkoholischen Lösungen geben mit vielen organischen Stickstoffbasen salzartige Verbindungen zwischen diesen und der Komplexsäure. Der z. B. auf Zusatz von Pyridin aus einer alkoholischen Äthoxoniumhexazyanokobaltiatlösung ausfallende Niederschlag hat die Zusammensetzung

$$[Co(CN)_6]H_3 \cdot Pyr_3.$$

Analyse: Gef.: Co 13·02, N 27·84%.
Ber. Co 12·95, N 27·70%.

Über die Natur der isolierten Alkohol-Säure-Verbindungen.

Wie schon wiederholt hervorgehoben wurde, sollen die isolierten Verbindungen als Alkoxoniumsalze der Hexazyanokobaltisäure angesehen werden. Diese Auffassung stützt sich zunächst auf die Ausführungen von Baeyer und Villiger in den angegebenen Arbeiten, welche beweisen, daß nicht allein die sauerstoffhaltigen Komponenten in diesen Verbindungen häufig durch organische Stickstoffbasen ersetzt werden können, sondern daß die Tendenz z. B. der Alkohole, mit Komplexsäuren derartige Produkte zu liefern, von den primären zu den tertiären Vertretern sowie mit deren Molekulargewicht zunimmt und auch durch das Auftreten von Doppelbindungen verstärkt wird. Durch dieses den Stickstoffbasen gleichartige Verhalten bewähren sich neben anderen organischen Sauerstoffverbindungen die Alkohole und Äther als Sauerstoffbasen und ihre mit Säuren entstehenden Additionsprodukte als Alkoxoniumsalze.

Ein weiteres Argument für die salzartige Natur der Zyanometallsäure-Alkohol-Verbindungen bringt die erwähnte eigene Arbeit [8a]. Messungen der Dampfdrücke der Ferrozyanwasserstoffsäurealkoholate ergaben, daß eine Reihe von Alkoholverbindungen dieser Säure existieren, die stets ein Molekül der letzteren enthalten und sich untereinander und von der freien Säure selbst jeweils um den Gehalt von einem Molekül Äthylalkohol unterscheiden. Hieraus kann auf salzartige Natur dieser Körper geschlossen werden. Die vier Alkohol-Additionsprodukte der Komplexsäure sind folglich als primäres bis quartärnäres Äthoxoniumhexazyanoferroat aufzufassen.

Für die Hexazyanokobaltisäure-Alkohol-Verbindungen wurde die Ersetzbarkeit der Alkoholmoleküle durch die Isolierung von Tripyridoniumhexazyanokobaltiat erwiesen. Außerdem zeigen die Alkohole dieser Säure gegenüber auch insofern Basencharakter und Analogie mit den Alkylaminen, als die Beständigkeit der in Rede stehenden Verbindungen der beiden Stoffe mit wachsendem Molekulargewicht der Alkohole zunimmt. Desgleichen können die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen der Äthoxoniumhexazyanoferroate ohne weiteres durch Analogieschlüsse auf die Alkoholverbindungen der Hexazyanokobaltisäure übertragen werden, denn es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß in beiden Teilen die völlig gleichen Verhältnisse obwalten.

Wiewohl schon allein auf Grund der angeführten Tatsachen die salzartige Natur und wohl auch der Oxoniumcharakter der hier beschriebenen Alkoholverbindungen als feststehend erachtet werden kann, liefert die Darstellung dieser Körper noch ein weiteres Beweisstück für unsere Auffassung.

[8a] F. Hölzl, Monatsh. Chem. *51*, 1929, S. 165, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 1117.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Entstehung der Körper.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholischen Lösungen der Hexazyanokobaltisäure fällt — wie das Experiment zeigt — nicht die komplexe Säure selbst in freiem Zustande, sondern ihre Alkoholverbindungen aus.

Die zwangloseste Erklärung dieses ungewöhnlichen Verhaltens ergibt sich, wenn dieser Ausfällung ein Ionenvorgang zugrunde gelegt wird. Die einfachste der unter dieser Einschränkung möglichen Hypothesen beinhaltet die Beschreibung der ausfallenden Körper als Verbindungen mit salzartigem Charakter, d. i. als Oxoniumsalze.

In der alkoholischen Lösung eines Äthoxoniumhexazyanokobaltisalzes besteht mithin unter anderem das Gleichgewicht

$$[Co(CN)_6](ROH_2)_3 \rightleftharpoons [Co(CN)_6]^{---} + 3(ROH.H)^+$$

Die Löslichkeit dieses Salzes wird durch

$$C_{[Co(CN)_6]^{---}} \times C^3_{(ROH_2)^+} = L \qquad (1)$$

bestimmt.

Da durch Einleiten von Salzsäuregas eine Fällung von $[Co(CN)]_6(ROH \cdot H)_3$ hervorgerufen wird, wird durch das Einbringen der Säure offenbar der Wert des Löslichkeitsproduktes L überschritten. Das ist nur möglich, wenn hiebei eine in der angeschriebenen Gleichung (1) vorhandene Ionenart gebildet wird. Als solche kommt nur das Alkoxoniumion $(ROH\ H)^+$ in Betracht. Die elektrolytisch abdissoziierten Wasserstoffionen der Chlorwasserstoff- und Kobaltizyanwasserstoffsäure vereinigen sich demnach — wenigstens zum großen Teil — mit den Alkoholmolekülen gemäß der Gleichgewichtsgleichung

$$H^+ + ROH \rightleftharpoons ROH.H^+$$

zu Alkoxoniumionen. Die Konzentration der letzteren kann durch Einleiten von Salzsäuregas so groß werden, daß der größte Teil (unter den bei unseren Versuchen herrschenden Bedingungen etwa 90 v. H.) der gelösten Hexazyanokobaltisäure als Oxoniumsalz ausfällt.

Ganz ähnlich erfolgt auch die Fällung des sekundären Methoxoniumsalzes durch Überschreitung des Löslichkeitsproduktes L_1

$$C_{[Co(CN)_6]^{---}} \times C^2_{(CH_3OH_2)^+} \times C_{H^+} = L_1 \qquad (2)$$

der Gleichung (2) unter Bildung von $(CH_3OH \cdot H)^+$-Ionen in der methylalkoholischen Lösung der Zyanokobaltikomplexsäure beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas.

Durch diese Hypothese erfährt die Bildung der im beschriebenen Wege ausgeschiedenen Salze eine einfache Erklärung. Denn so wie die Fällung von f r e i e r Hexazyanokobaltisäure aus ihrer

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Lösung auf Grund des Massenwirkungsgesetzes durch das Auftreten von Wasserstoffion gefördert wird, führt eine Zunahme an Alkoxoniumion, die z. B. beim Einleiten von Salzsäuregas in Alkohol stattfinden kann, zu einer Ausfällung von Alkoxoniumhexazyanokobaltiaten.

Im Auftreten dieser Fällungen ist somit ein Nachweis der Existenz von Alkoxoniumion in alkoholischen Säurelösungen zu sehen.

(Hier sei eingefügt, daß Salzsäuregas aus einer alkoholischen Lösung von Hexazyanoferrosäure keine einfachen Oxoniumsalze fällt. An ihrer Stelle fallen Doppelsalze, die Buffschen Körper

$$[Fe(CN)_6](ROH\ H)_6 \cdot Cl_2$$

aus[9]. Der analoge Bau dieser Verbindung mit dem Bunsensalz

$$[Fe(CN)_6](NH_3 \cdot H)_6Cl_2$$

dient Baeyer und Villiger als ein Beleg ihrer Oxoniumtheorie[10].)

In all diesen Alkoxoniumsalzen ist auf Grund der Wernerschen Koordinationslehre der Sauerstoff der Alkohole zweiwertig und koordinativ dreizählig anzunehmen[11]. Die isolierten Verbindungen sind sekundäres Methoxonium-, bezw. tertiäres Äth- und Propoxoniumhexazyanokobaltiat.

Die Auffassung der Verbindungen als Oxoniumsalze erklärt in einfacher Weise das Zusammentreten der Säure mit zwei Molekülen Methylalkohol und ihre sich unter gleichen Bedingungen vollziehende Vereinigung mit drei Molekülen Äthyl- oder Propylalkohol. Die Versuche von Baeyer und Villiger, die sich mit unseren Beobachtungen decken, zeigen, daß die basischen Eigenschaften des Sauerstoffes mit wachsender Schwere des mit ihm verbundenen Alkylrestes zunehmen. Sonach repräsentiert Methylalkohol die schwächste Base unter den einfachen aliphatischen Alkoholen. Hiemit läßt sich im wesentlichen das geringere Bindevermögen der Säure ihm gegenüber begründen.

Hand in Hand mit den abnehmenden basischen Eigenschaften der aliphatischen Alkohole geht ihre steigende Flüchtigkeit. Diese bewirkt in den Säure-Alkohol-Verbindungen eine zunehmende Dampfspannung. Dieser Umstand, gepaart mit der geringen Basenstärke des Alkohols, trägt bei, daß das Existenzgebiet des tertiären Methoxoniumsalzes bei normalem Außendruck eine relativ tief liegende Temperaturgrenze aufweist, wie sich dies in der Darstellung der Salze dokumentiert: Die Bildung des sekundären Methylderivates verlangt Kühlung mit Eis-Kochsalz-

---

[9] H. L. Buff, Ann. de Chim. Pharm. *91*, S. 253; Freund, Ber. *21*, S. 931; F. Hölzl. Monatsh. Chem. *51*, 1929, S. 157, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien, (IIb), *137*, 1928, S. 1109.

[10] Baeyer und Villiger, Ber. *35*, S. 1203.

[11] Vgl. Weinland, Komplexverbindungen, II. Aufl., (1924), S. 264.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Mischung, unter welchen Bedingungen das tertiäre Äthoxonium salz ausfällt. Die Verbindung der Hexazyanokobaltisäure mit drei Molekülen des noch weniger flüchtigen, aber etwas stärker basischen Propylalkohols läßt sich hingegen bei der Temperatur des Leitungswassers herstellen.

Die Alkohole, die unter Umständen schwach saure Eigenschaften besitzen, beweisen durch die Salzbildung mit Säuren ihren gleichzeitig basischen Charakter. Dennoch können sie auf Grund ihres Verhaltens gegen Wasser kaum als Anhydrobasen im Sinne von Werner-Pfeiffer[12] beschrieben werden. Allein in Mitteln mit hohen Wasserstoffionkonzentrationen bewähren sie sich als Basen[13] oder als Protonnehmer[14], indem sie aus ihnen Wasserstoffionen oder Protonen aufnehmen und mit diesen Alkoxoniumionen bilden. Das ist, wie es die vorliegende Mitteilung am Beispiele der Hexazyanokobalti-, der Chlorwasserstoff- und auch der Hexazyanoferrosäure angibt, beim Lösen starker dissoziationsfähiger Säuren in Alkoholen der Fall.

Auch auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure zu einer wässerigen Lösung von Kaliumhexazyanokobaltiat oder von Hexazyanokobaltisäure tritt — im ersten Fall neben der Ausscheidung von Kaliumchlorid — eine kristalline Fällung ein. Da die freie komplexe Zyanokobaltisäure äußerst hygrokopisch und im kristallisierten Zustande nicht bekannt ist, liegt in der angeführten kristallinen Fällung vermutlich ein Hydroxoniumsalz der Hexazyanokobaltisäure vor.

Zu dieser Annahme führt auch die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Ausfällung des erwähnten Niederschlages durch Salzsäure aus der wässerigen Hexazyanokobaltisäurelösung. Von verschiedenen Seiten ist der Beweis erbracht worden, daß sich Säuren in Wasser unter Herausbildung von Hydroxoniumion auflösen. Ihre Existenz ist daher in wässerigen Säurelösungen als feststehend zu erachten. Es liegt somit nahe, daß bei einer Erhöhung der Hydroxoniumionkonzentration durch Einleiten von Salzsäure bei Gegenwart von Hexazyanokobaltiation nicht die freie Hexazyanokobaltisäure, sondern ihr Hydroxoniumsalz ausfällt. Beim Trocknen geht dieser Niederschlag unter Verlust seiner Kristallform in die amorphe freie Hexazyanokobaltisäure über.

Zusammenfassung.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in Alkohol entstehen Alkoxoniumionen. Diese bewirken in Gegenwart von Hexazyanokobaltiation eine Ausfällung von Alkoxoniumhexazyanokobaltiaten.

---

[12] Vgl. Lit. bei Weinland, Komplexverbindungen, II., p. 518.
[13] Brönsted, Rec. trav. chim. *42*, 718.
[14] A. Skrabal, Öst. Chem. Ztg. XXXII (1929), 12.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die verschiedenen Alkoxoniumsalze der Komplexsäure lassen sich durch Umfällen mit Salzsäure aus den Lösungen der entsprechenden Alkohole ineinander umwandeln. So wurde aus dem tertiären Äthoxoniumhexazyanokobaltiat das sekundäre Methoxonium- und das tertiäre Propoxoniumsalz derselben Säure in kristalliner Form gewonnen.

In diesen Verbindungen sind die Alkoholmoleküle durch drei Moleküle Pyridin ersetzbar. Dieses Verhalten und andere Analogien mit den Ammoniumbasen lassen die Alkohole als sehr schwache Basen erscheinen. Ihre salzartigen Verbindungen mit starken Säuren, z. B. mit der Hexazyanokobaltisäure, lassen sich wie freie Säuren titrieren.

Auch aus der wässerigen Lösung der Kobaltizyanwasserstoffsäure fällt beim Einleiten von Salzsäuregas oder auf Zusatz hochkonzentrierter Salzsäure ein kristalliner Niederschlag aus, in dem vermutlich ein Hydroxoniumsalz der komplexen Säure vorliegt.

Wir erlauben uns, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Anton Skrabal und Herrn Prof. Dr. Alois Zinke für die erteilten wertvollen Anregungen und für die Überlassung von Arbeitsplätzen zur Ausführung der vorliegenden Untersuchungen den aufrichtigsten Dank auszusprechen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2b

Autor(en)/Author(s): Hölzl Franz, Meier-Mohar Thusnelda, Viditz Friedrich

Artikel/Article: Alkoxoniiimhexazyanokobaltiate. 241-250