

## Über Molekular- und Atomvolumina. XVII.<sup>1)</sup>

### Zur Raumchemie und Magnetochemie fester Cyanide.

Von WILHELM BILTZ.

Auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn W. ESCHWEILER haben in diesem Laboratorium die Herren E. BIRK<sup>2)</sup>, F. KORNMEHL<sup>3)</sup> und B. FELDMANN<sup>4)</sup> eine Anzahl einfacher und komplexer Cyanide analysenrein hergestellt und vergleichend auf ihr chemisches Verhalten untersucht. Im Rahmen dieses, die Festigkeit der Komplexe betreffenden Arbeitsplanes hat Herr A. BODENSIEK, teilweise unter Benutzung der Präparate seiner hiesigen Vorgänger die Leitfähigkeiten einiger Cyanide gemessen und Dichtebestimmungen ausgeführt, worüber er in seiner Dissertation<sup>5)</sup> berichtet. Unter Anregung des Berichterstatters hat Herr BODENSIEK neuerdings diese raumchemischen Messungen ergänzt. Die Ausführung der magnetochemischen Beobachtungen wurde durch das dankenswerte Entgegenkommen Herrn WEDEKIND's in dem von ihm geleiteten Institut der Forstlichen Hochschule Hann.-Münden ermöglicht.

### I. Raumchemische Untersuchungen.

Gemeinsam mit W. ESCHWEILER und A. BODENSIEK.

Über die Raumbeanspruchung des Cyans in festen Verbindungen war bisher nichts Zusammenhängendes bekannt. Zur Erkundung nach den vom Berichterstatter in seiner Abhandlung über den Volumensatz fester Stoffe<sup>6)</sup> geschilderten Gesichtspunkten bildet das Vorliegende in den experimentellen Einzelheiten, wie auch grundsätzlich ein recht sprödes Material, so daß das Folgende nur eine erste Orientierung bieten und eine Grundlage für später bedeuten kann.

<sup>1)</sup> Abh. XVI vgl. E. BIRK, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 164 (1927), 241.

<sup>2)</sup> E. BIRK, Dissertation, Hannover 1921.

<sup>3)</sup> F. KORNMEHL, Dissertation, Hannover 1923.

<sup>4)</sup> B. FELDMANN, Dissertation, Hannover 1923.

<sup>5)</sup> A. BODENSIEK, Dissertation, Hannover 1925.

<sup>6)</sup> Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Kl. 16. Juli 1926.  
*Z. anorg. u. allg. Chem.* Bd. 170.

## § 1. Präparatives und Analytisches.

Weil es bei Dichtemessungen an festen Stoffen manchmal sehr darauf ankommt, welchen Herstellungsgang die Präparate durchlaufen haben, müssen auch bei allbekannten Stoffen Notizen über die Darstellungsweise der Erläuterung unserer Zahlenwerte vorausgeschickt werden, wobei insbesondere über die Art der jeweiligen Trocknung und über den Zustand (ob kristallinisch oder dem Anscheine nach amorph) Einiges zu sagen ist. Wo ein Stoff durch Fällen mit Kaliumcyanid bereitet war, wurde er zur Beseitigung anhaftender Kaliumsalze nach einem vorläufigen Trocknen nochmals ausgewaschen und dann erst endgültig getrocknet. Zur Analyse wurden die Komplexe meistens mit Schwefelsäure oder auch mit Pyrosulfat zerstört, in selteneren Fällen diente dazu Königswasser oder Salpetersäure.

**KCN.** Mit Blausäure aus alkoholischer Kalilauge gefällt. Vakuumexsiccator-trocken; titriert nach LIEBIG unter Zusatz von etwas KOH. 99,5% ig.

**CuCN.** Aus Kaliumcuprocyanidlösung mit verd.  $\text{HNO}_3$  gefällt, bei 110° getrocknet; rein weiß. Cu 71,0% gef., 71,0% ber.

**AgCN.** Aus angesäuerter Silbernitratlösung mit KCN gefällt, bei 115° getrocknet. Ag 80,5, 80,6% gef., 80,6% ber.

**AuCN.** Nach HIMLY<sup>1)</sup> dargestellt; bei 110° getrocknet; gelbes Pulver. Au 88,3% gef., 88,4% ber.

**Zn(CN)<sub>2</sub>.** Aus einer Lösung von Zinkhydroxyd in Essigsäure mit Blausäure gefällt; bei 110° getrocknet. Zn als ZnO gewogen 55,8, 55,7% gef., 55,7% ber.

**Cd(CN)<sub>2</sub>.** Aus einer Lösung des Hydroxyds in wäßriger Blausäure durch Eindampfen kristallinisch abgeschieden; bei 110° getrocknet. Cd elektrolitisch 68,3% gef., 68,4% ber.

**Hg(CN)<sub>2</sub>.** Aus einer Lösung von HgO in wäßriger Blausäure durch Eindampfen kristallisiert abgeschieden; nach dem Umkristallisieren bei 50° getrocknet, zerrieben und nochmals getrocknet. Hg als HgS gewogen. 79,4, 79,5% gef., 79,4% ber.

**Fe(CN)<sub>3</sub>.** Das Ätherat der Ferrocyanwasserstoffsäure<sup>2)</sup> wurde in einem Pyknometer mit dem an früherer Stelle<sup>3)</sup> abgebildeten Verschlusse im Vakuum bei 50° von Äther und bei 150–160°, schließlich bei 190° von Blausäure befreit.<sup>4)</sup> Grüngelb; nach BROWNING ist die Farbe eines völlig reinen Präparates nicht grünstichig, sondern schwach gelb. Die Substanzmenge wurde nach erfolgter Dichtemessung durch eine Analyse des Pyknometerinhaltes auf Eisen ermittelt.

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut, 7. Aufl., V, 2, S. 286.

<sup>2)</sup> Nach H. und W. Biltz, Übungsbeispiele, 3. u. 4. Aufl., S. 141.

<sup>3)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 134 (1924), 130.

<sup>4)</sup> Vgl. K. C. Browning, Journ. Chem. Soc. 77 (1900), 1233.

**Co(CN)<sub>2</sub>.** Das mit KCN aus CoCl<sub>2</sub>-Lösung gefällte, fleischfarbene Hydrat wurde bei 250° im Stickstoffstrome entwässert. Blauviolette, ziemlich hygroskopisches Pulver. Co elektrolytisch 53,1, 53,05% gef., 53,1% ber.

**Ni(CN)<sub>2</sub>.** Entsprechend Zn(CN)<sub>2</sub>; bei 180–200° getrocknet; gelbbraun. Ni elektrolytisch 52,9, 53,0% gef., 53,0% ber.

**KCu(CN)<sub>2</sub>.** Aus einer Lösung von CuCN in KCN durch Kristallisation in Blättchen erhalten und im Vakuum getrocknet. Cu 41,0% gef., 41,1% ber.; K als K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewogen 25,4% gef., 25,3% ber.

**K<sub>3</sub>Cu(CN)<sub>4</sub>.** Aus einer entsprechenden Lösung von CuCN in KCN durch Kristallisation; getrocknet bei 150°. Cu 22,2, 22,3% gef., 22,3% ber.; CN nach der Auswaage an Ag 36,4, 36,5% gef., 36,5% ber.

**KAg(CN)<sub>2</sub>.** Aus der gesättigten Lösung von AgCN in KCN durch Kristallisation; bei 105° getrocknet. Ag 54,3% gef., 54,2% ber.; K 19,6, 19,7% gef., 19,6% ber.

**KAu(CN)<sub>2</sub>.** Nach HMLX<sup>1)</sup>; durch Umkristallisieren gereinigt und bei 100° getrocknet. Au 68,3, 68,4% gef., 68,4% ber.; K 13,7% gef., 13,6% ber.

**K<sub>2</sub>Zn(CN)<sub>4</sub>** (Präparat von BIRK). Zinkoxyd wurde in einer wäßrigen Lösung der äquivalenten Menge Kaliumcarbonat verteilt und mehrere Tage hindurch mit Blausäuregas behandelt, bis alles gelöst war; aus dem eingeeengten Filtrat schied sich das Komplexsalz in klaren Kristallen ab; getrocknet bei 105°. Zn als ZnS gefällt 26,6% gef., 26,4% ber.; K 31,5% gef., 31,6% ber.

**K<sub>2</sub>Cd(CN)<sub>4</sub>.** Gefälltes Cd(CN)<sub>2</sub> wurde durch Schütteln mit einer Lösung der berechneten Menge KCN gelöst und das eingeeengte Filtrat zur Kristallisation gebracht; getrocknet bei 105°.<sup>2)</sup> Cd elektrolytisch 38,1, 38,2% gef., 38,2% ber.; CN 35,2% gef., 35,2% ber.

**K<sub>2</sub>Hg(CN)<sub>4</sub>.** Eine Auflösung äquivalenter Mengen von Hg(CN)<sub>2</sub> und KCN wurde zur Kristallisation eingedampft und das Präparat nach dem Umkristalli-

<sup>1)</sup> GMELIN-KRAUT, 7. Aufl., V, 2, S. 305.

<sup>2)</sup> K<sub>2</sub>Cd(CN)<sub>4</sub> ist in wasserhaltigem Alkohol merklich löslich, weswegen dieser nicht zum Auswaschen, wohl aber zum Umkristallisieren Verwendung finden kann. Diese Beobachtung gab E. BIRK (in der folgenden Tabelle mit B bezeichnet), F. KORNMEHL (K) und B. FELDMANN (F) Veranlassung, die Löslichkeiten folgender Doppelcyanide in 87–88 volumprozentigem Alkohol bei 20° zu bestimmen. 1 g Stoff benötigt folgende Gramme Lösungsmittel:

|                                        |     |                                        |       |                                        |        |
|----------------------------------------|-----|----------------------------------------|-------|----------------------------------------|--------|
| (B) K <sub>2</sub> Cu(CN) <sub>4</sub> | 620 | (F) K <sub>4</sub> Mo(CN) <sub>8</sub> | 34000 | (B) K <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> | 130    |
| (K) KAg(CN) <sub>2</sub>               | 35  | (F) K <sub>4</sub> W(CN) <sub>8</sub>  | 30000 | (F) K <sub>2</sub> Pt(CN) <sub>4</sub> | 200000 |
| (K) KAu(CN) <sub>2</sub>               | 15  |                                        |       |                                        |        |
| (B) K <sub>2</sub> Zn(CN) <sub>4</sub> | 210 | (K) K <sub>3</sub> Cr(CN) <sub>6</sub> | 5200  |                                        |        |
| (B) K <sub>2</sub> Cd(CN) <sub>4</sub> | 50  | (K) K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> | 8100  |                                        |        |
| (K) K <sub>2</sub> Hg(CN) <sub>4</sub> | 35  | (B) K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> | 9200  |                                        |        |
|                                        |     | (B) K <sub>3</sub> Co(CN) <sub>6</sub> | 7500  |                                        |        |

Man erkennt in der Kupfer- und Zinkgruppe die Ordnung der Löslichkeiten nach dem periodischen System. Das Ni-Salz gleicht, wie auch in anderem, den Salzen der Zinkgruppe. Die Löslichkeiten der Komplexsalze mit Cr, Fe und Co sind gering und nicht sehr verschieden; äußerst wenig löslich ist das hochkomplexe Platinsalz. Für präparative Zwecke ist vornehmlich die gute Löslichkeit der Ag, Au, Cd und Hg-Verbindungen zu beachten.

sieren bei 80° getrocknet. Hg als HgS gewogen. 52,2, 52,4% gef., 52,4% ber.; K 20,5, 20,4% gef., 20,4% ber.

**K<sub>3</sub>Cr(CN)<sub>6</sub>** (Präparat von KORNMEHL). Nach CHRISTENSEN<sup>1)</sup> hergestellt und bei 100° getrocknet; hellgelbe Kristalle. Cr als Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gewogen. 15,9% gef., 16,0% ber.; K 36,2% gef., 36,0% ber.

**K<sub>4</sub>Mo(CN)<sub>6</sub> · 2H<sub>2</sub>O** (Präparat von FELDMANN). Nach dem Pyridinverfahren von A. ROSENHEIM<sup>2)</sup> dargestellt und teils durch häufiges Lösen unter Zusatz von KCN und Fällern mit Alkohol gereinigt, teils durch langsames Eindunsten großkristallin erhalten; gelbe Blättchen bzw. gelbe tatlige Kristalle. Zur Dichtebestimmung wurde das Präparat bei 105° entwässert. H<sub>2</sub>O 7,2% gef., 7,3% ber.; Mo als MoS<sub>3</sub> gefällt und als MoO<sub>3</sub> gewogen. 19,3% gef., 19,4% ber.; K 31,5% gef., 31,5% ber.

**K<sub>4</sub>W(CN)<sub>6</sub> · 2H<sub>2</sub>O** (Präparat von FELDMANN). Während beim Molybdän die Entfernung anhaftenden Pyridins von dem nach ROSENHEIM hergestellten Präparat keine Schwierigkeit gehabt hatte, gelang das hier nur unvollkommen. Es wurde daher der Arbeitsweg von OLSSON<sup>3)</sup> eingeschlagen, der von dem grünen Salz K<sub>3</sub>W<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> ausgeht. Nach OLSSON wird dieser Stoff durch Reduktion einer übersättigten Wolframsäurelösung dargestellt, wie sie unter Abscheidung von KCl aus einer Kaliumwolframatlösung mit einem großen Überschuß an Salzsäure entstehen soll. Zur Erhaltung des bereits gegen Spuren fester Wolframsäure empfindlichen Übersättigungszustandes empfiehlt FELDMANN, schon an dieser Stelle des Arbeitsganges etwas Reduktionsmittel (ein Körnchen Zinn oder etwas K<sub>3</sub>W<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> einer früheren Darstellung) zuzufügen, worauf das Abfiltrieren des ausgeschiedenen Kaliumchlorids ohne Wolframsäureabscheidung glatt vonstatten geht. Einer weiteren Schwierigkeit bei der Abtrennung des durch Umsetzung mit KCN aus dem K<sub>3</sub>W<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> erhaltenen Kaliumwolframecyanids von gleichzeitig entstandenem Kaliumchlorid durch fraktionierte Kristallisation wurde im Anschlusse an ROSENHEIM und DEHN durch Überführung des Doppelcyanids in das schwer lösliche Cadmiumwolframecyanid begegnet. Das Cadmiumwolframecyanid wurde mit Kaliumcarbonat umgesetzt und das aus dem Filtrat erhaltene Präparat durch mehrfaches Umlösen in Kaliumcyanidlösung und Fällern mit Alkohol gereinigt. Gelbe Blättchen. Zur Dichtebestimmung diente ein bei 105° entwässertes Salz. H<sub>2</sub>O 6,2% gef., 6,2% ber.; W als WO<sub>3</sub> gewogen 31,3% gef., 31,5% ber.; K 27,0% gef., 26,8% ber.

**K<sub>4</sub>Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub> · 3H<sub>2</sub>O**. Umkristallisierte, natriumfreie Handelsware. Fe 13,2% gef., 13,2% ber.; K 37,0% gef., 37,0% ber. Zur Dichtebestimmung wurde das Präparat entwässert.

**K<sub>4</sub>Co<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>**. Dargestellt nach A. ROSENHEIM und J. KOPPEL<sup>4)</sup>, im Vakuumexsiccator getrocknet. Rotviolette Kristalle. Co 15,9, 16,0% gef., 15,9% ber.; K 42,0% gef., 42,1% ber. Die Dichtebestimmung fand bald nach der Herstellung des Salzes statt und dürfte demnach zuverlässig sein. Eine magnetochemische Untersuchung an dem beim Lagern zersetzten Präparat verdient kaum Zutrauen.

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut, 7. Aufl., III, 1, S. 653.

<sup>2)</sup> Z. anorg. Chem. 54 (1908), 97.

<sup>3)</sup> Olsson, Z. anorg. Chem. 88 (1914), 49.

<sup>4)</sup> Z. anorg. Chem. 17 (1898), 67.

**$K_3Fe^{III}(CN)_6$**  (Präparat von KORNMEHL). Umkristallisierte Handelsware. Zur Analyse auf Eisen wurde das Salz mit Quecksilberoxyd in Eisenhydroxyd und Quecksilbercyanid gespalten; das Cyan wurde durch Erhitzen einer Probe mit Silbernitratlösung im Bombenrohre als  $AgCN$  abgeschieden. Fe 17,0, 17,1% gef., 17,0% ber.; CN 47,8% gef., 47,4% ber.

**$K_3Co^{III}(CN)_6$**  (Präparat von BIRK). Durch Oxydation einer essigsäueren, äquivalenten Mischung von Kobaltchlorid und Kaliumcyanidlösung mittels Luft dargestellt und durch mehrfaches Umfällen mit Alkohol aus essigsäurer Lösung gereinigt. Fast weiße Nadelchen. Co 17,9% gef., 17,7% ber.; K 35,3% gef., 35,3% ber.

**$K_2Ni(CN)_4$**  (Präparat von BIRK). Durch Schütteln von  $Ni(CN)_2$  mit etwas weniger als der berechneten Menge KCN-Lösung und Einengen des Filtrates. Die orangegelben Kristalle des Monohydrates verlieren bei 105° das Wasser und werden hellgelb. Ni 24,3% gef., 24,4% ber.; CN 43,0% gef., 43,2% ber.

Für die magnetochemische Untersuchung bereitete C. FENDIUS frische Präparate: Hydrat:  $H_2O$  5,76, 5,85% gef., 6,96% ber. für Monohydrat; Ni 22,8% gef., 22,7% ber. Anhydrid: Ni 24,2, 24,3% gef., 24,4% ber.; CN 43,2, 43,3% gef., 43,2% ber.

Die Zink- und Nickelsalze der komplexen Cyanosäuren sind in der Literatur oft wenig vollständig beschrieben; sie wurden im allgemeinen durch Fällen einer Lösung der entsprechenden Kaliumsalze mit Lösungen von überschüssigem Zinksulfat bzw. Nickelnitrat erhalten. Auch hier wurde meist nach einem Vortrocknen der ausgewaschenen Fällung das Auswaschen wiederholt, ehe die endgültige Trocknung vorgenommen wurde.

**$Zn[Ag(CN)_2]_2$** . Amorph erscheinendes Pulver. Zur Analyse wurde mit Salpetersäure aufgeschlossen. Ag 56,1% gef., 56,0% ber.; Zn 16,9% gef., 17,0% ber.

**$Zn[Au(CN)_2]_2$** . Weiße Fällung, die bei Wasserbadtemperatur mikrokristallin wurde. Zur Analyse wurde die Substanz vorsichtig verglüht und der Glührückstand durch 2 n-HCl getrennt; ungelöst blieb Gold, aus der Lösung wurde das Zink als Ammoniumzinkphosphat gefällt. Au 69,6% gef., 70,0% ber.; Zn 11,8% gef., 11,6% ber.

**$Zn_3Mo(CN)_8$** . Nach A. ROSENHEIM<sup>1)</sup> erhielten wir aus dem zunächst amorphen, gelben Niederschlag nach tagelangem bzw. wochenlangen Verweilenlassen ein unter der Mutterlange vollständig kristallin gewordenen Präparat, dessen Wassergehalt dem eines Trihydrates nahe kam. Die bei 130° entwässerte Substanz wurde zur Analyse unter einer essigsäuren Natriumacetatlösung mit  $H_2S$  zu  $ZnS$  umgesetzt, wobei der Molybdänsäurekomplex in Lösung ging. Nach Eindampfen des Filtrates und Abrauchen des Rückstandes mit Schwefelsäure konnte Molybdän durch Ammoniak, Schwefelwasserstoff und nachfolgendes Ansäuern in  $MoS_3$  übergeführt und als  $MoO_3$  gewogen werden. Mo 22,2% gef., 22,1% ber.; Zn 30,2% gef., 30,1% ber.

<sup>1)</sup> A. ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* 54 (1907), 100.

**Zn<sub>2</sub>W(CN)<sub>8</sub>.** Nach OLSSON<sup>1)</sup> kristallin dargestellt, bei 130° entwässert. Zur Analyse wurde die Wolframsäure durch Zersetzen des Salzes mit Königswasser und Abrauchen mit Salpetersäure abgeschieden. W 35,1% gef., 35,2% ber.; Zn 25,1% gef., 25,0% ber.

**Zn<sub>2</sub>Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>8</sub>.** Die amorph erscheinende Fällung wurde nach dem Vortrocknen gepulvert und nochmals sehr sorgfältig ausgewaschen; es entstand ein analysenreines Präparat.<sup>2)</sup> Fe 16,4% gef., 16,3% ber.; Zn 38,2% gef., 38,2% ber.

**Zn<sub>3</sub>[Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>.** Gelbbraunes bis grünbraunes, amorph erscheinendes Pulver, behandelt wie das vorige Präparat. Fe 18,1% gef., 18,0% ber.; Zn 31,6% gef., 31,6% ber.

**Zn<sub>3</sub>[Co<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>.** Weißes, amorph erscheinendes Pulver, behandelt wie das vorige Präparat. Zur Analyse wurde, wie beim Zinkmolybdäncyanid, zunächst eine Umsetzung mit Schwefelwasserstoff vorgenommen. Co 18,8% gef., 18,8% ber.; Zn 31,4% gef., 31,3% ber.

**ZnNi(CN)<sub>4</sub>.** Dieses Salz ist bisher noch nicht beschrieben worden. Die Fällung von K<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>-Lösung mit einem 10%igen Überschusse an Zinksulfat ist schwach grünlichgelb. Das wie üblich durch Waschen, Vortrocknen, abermaliges Waschen und endgültiges Trocknen gereinigte Präparat ließ äußerlich keine Kristallform erkennen. Zur Analyse auf Cyan genügt es, die in Ammoniak gelöste Probe mit Silbernitrat zu erwärmen und anzusäuern. Nickel wurde mit Dimethylglyoxim erst dann vollständig gefällt, wenn die Lösung zunächst durch halbstündiges Kochen mit Salzsäure vorbereitet war. CN 45,5% gef., 45,6% ber.; Ni 25,7% gef., 25,7% ber.

Erfolglos blieben Versuche, ZnHg(CN)<sub>4</sub> aus dem Kaliumsalze der Säure oder den Einzelcyaniden herzustellen<sup>3)</sup>; die erhaltenen Präparate waren viel zu arm an Quecksilber, was bei der großen Löslichkeit und Beständigkeit des Mercuricyanids begreiflich erscheint. Ähnliches gilt für ZnCd(CN)<sub>4</sub>. Die Fällung von K<sub>2</sub>Cr(CN)<sub>6</sub> mit Zinksulfat enthielt mehr Chrom, als dem normalen Zinksalz entspricht.

**NiAu<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>,** bisher noch nicht beschrieben. Fällte man KAu(CN)<sub>2</sub>-Lösung mit einem 10%igen Überschusse von Nickelnitrat, so entstand ein weißer, fein kristalliner Niederschlag, der indessen nach dem Trocknen weniger Gold enthielt, als der Formel entspricht. Um etwaige Fremdsalze zu entfernen, digerierte man das Präparat nach mehrstündigem Trocknen 1/2 Std. auf dem Wasserbade mit 0,5%iger Schwefelsäure und, um das Wasser zu beseitigen, trocknete man sehr sorgfältig zunächst bei 105° im Luftbade, dann 4 Tage lang bei 150° im Meyer-Exsiccator. Das Wasser wird sehr langsam abgegeben; das Anhydrid ist reingelb, wird aber durch Zugabe von Wasser wieder weiß. Zur Analyse wurde eine Probe durch Königswasser in ein Gemisch von NiCl<sub>2</sub> und AuCl<sub>3</sub> übergeführt, dem das Gold nach F. MYLIUS<sup>4)</sup> mit Äther entzogen wurde. Au 70,7% gef., 70,8% ber.; Ni 10,3% gef., 10,5% ber. Über ein

<sup>1)</sup> OLSSON, *Z. anorg. Chem.* 88 (1914), 49.

<sup>2)</sup> Wie eine Zusammenstellung von H. REIHLEN und W. ZIMMERMANN, *Ann.* 451 (1926), 90 schildert, entstehen hier leicht alkalimetallhaltige Verbindungen.

<sup>3)</sup> Vgl. BEILSTEIN'S Handbuch, 4. Aufl., II, 64.

<sup>4)</sup> *Z. anorg. Chem.* 70 (1911), 215.

sehr bemerkenswertes Ergebnis bei Versuchen, das Nickel unmittelbar aus der ammoniakalischen Lösung der Probe zu fällen, wird bei der Erörterung der Dichtemessungen berichtet werden.

$\text{Ni}_2\text{Mo}(\text{CN})_6$ . Durch Umsetzung von 1,8 g  $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit 3,6 g Nickelnitratthydrat in 300 cm<sup>3</sup> Wasser, die 10 cm<sup>3</sup> verd. Salpetersäure enthielten, als gelbgrüner Niederschlag dargestellt. Auch bei mehrwöchentlichem Stehen unter der Mutterlauge blieb dieses Präparat im Gegensatz zu dem Zinksalze, aber in Übereinstimmung mit dem nächst folgenden Salz äußerlich amorph. Zur Analyse der 3 Tage bei 150° im Meyer-Exsiccator getrockneten Probe wurde der Komplex mit Königswasser zerstört, Nickel mit Dimethylglyoxim gefällt und aus dem Filtrate Molybdän als  $\text{MoO}_3$  gewonnen. Mo 22,6% gef., 22,8% ber.; Ni 27,5% gef., 27,9% ber.

$\text{Ni}_2\text{W}(\text{CN})_6$ , bisher noch nicht beschrieben. Die Fällung ist zunächst gelbgrün und bleibt amorph. Nach dem Trocknen, das wie bei der Molybdänverbindung vorgenommen wurde, war sie graubraun. Sie erwies sich als ganz auffallend beständig gegen Abrauchen mit Schwefelsäure, wobei trotz mehrmaliger Wiederholung keine sichtbare Einwirkung zu erkennen war. Mit Königswasser ließ sich der Komplex indessen leicht zerstören und Wolframsäure abscheiden. W 35,9% gef., 36,1% ber.; Ni 23,2% gef., 23,0% ber.

$\text{Ni}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ . Unter Verwendung von  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  entstand ein kaliumhaltiges Salz. Durch Umsetzen von 4 g Ferrocyanwasserstoffsäure unter einer Lösung von 12 g Nickelnitratthydrat in 250 cm<sup>3</sup> Wasser erhielt man nach halbstündigem Rühren der Mischung bei Wasserbadtemperatur einen amorph erscheinenden, grünen Bodenkörper, der nach zweitägigem Trocknen im Meyer-Exsiccator bei 120° die gewünschte Zusammensetzung besaß. Fe 17,1% gef., 17,0% ber.; Ni 35,5% gef. 35,6% ber.

$\text{Ni}_2[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ . Die durch Nickelnitrat in einer Lösung von  $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$  erhaltene, grüne, amorphe Fällung wurde bei 130° im Meyer-Exsiccator rein blau und besaß die erwartete Zusammensetzung. Co 29,2% gef., 29,0% ber.; Ni 19,2% gef., 19,5% ber.

Versuche,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  mit Nickelnitrat umzusetzen, führten ohne Säurezusatz zu kaliumhaltigen Niederschlägen, mit Zusatz von Salpetersäure zu kristallinen Präparaten, die indessen zuviel Fe und zu wenig Ni enthielten; das in BEILSTEIN'S Handbuch 4. Aufl., II, 86 beschriebene Salz konnte nicht erhalten werden. Ebenfalls zu wenig Ni enthielten Niederschläge von  $\text{KAg}(\text{CN})_2$ -Lösung mit Nickelnitrat.

## § 2. Dichtemessungen (vgl. Tabelle 1 bis 4).

Die Messungen wurden nach dem hier üblichen Hochvakuumverfahren mit einer Petroleumfraktion als Sperrflüssigkeit vorgenommen. Die Unsicherheit der spezifischen Gewichte dürfte, wie Kontrollmessungen zeigten, nur die letzte der angegebenen Ziffern betreffen. Somit entspricht diese Genauigkeit mit einem Fehler von Zehntel Prozenten der aus § 1 ersichtlichen vortrefflichen analytischen Definiertheit der Stoffe. Aber die Genauigkeit des

Resultats ist sicherlich viel geringer. Selbst wenn es bei hochfeuerbeständigen Stoffen möglich ist, die Trocknungstemperatur wesentlich höher zu steigern, als hier, können Einschlüsse die Sicherheit des Ergebnisses beeinträchtigen. Daß man diese Besorgnis indessen auch nicht zu übertreiben braucht, zeigt ein Vergleich mit Literaturwerten: wo einwandfreie oder durch röntgenographische Kontrolle gegen grobe Fehler geschützte Werte vorliegen, bleiben die Abweichungen unserer Werte gegenüber den älteren unabhängigen, oder gleichzeitigen und späteren Messungen (vgl. Tabelle 1 bei  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  und Tabelle 2 bei DICKINSON's Bestimmungen) oft wesentlich unter 1%.

Die Zink- und Nickeldoppelcyanide, sowie einige einfache Cyanide waren nur zum Teil deutlich kristallinisch erhalten worden. Die Untersuchungen von A. SIMON, U. DEHLINGER und R. GLOCKER<sup>1)</sup> an Antimonoxiden haben an einem freilich wohl ganz extremen Beispiele gezeigt, wie weit u. U. die Dichte vom Fortschritte des Kristallisationsvorganges in ursprünglich amorpher Substanz abhängt. Man wird danach also gut tun, die Volumina der Stoffe, die hier als „amorph“ genannt werden, als obere Grenzwerte zu betrachten.

Bei den durchweg gut kristallinischen Kaliumsalzen der komplexen Cyanosäuren muß, sofern die Präparate durch Trocknen kristallwasserhaltiger Salze dargestellt wurden, mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß das weiträumige Kristallgitter des Hydrats zum Teil erhalten geblieben ist. Wir stellten das Auftreten solcher Pseudovolumina von Abbauprodukten bei früherer Gelegenheit<sup>2)</sup> unter allen Vorsichtsmaßregeln fest. Daß hierdurch unsere Werte beeinträchtigt sein können, wird durch den Vergleich einiger Anhydridvolumina mit den Räumen zugehöriger Hydrate nahegelegt, die um das Normalvolumen des Wassers 14 auf das Anhydridvolumen rechnerisch reduziert wurden:

|                                                |                               | Mol.-Vol.         | CN-Vol. |
|------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------|---------|
| $\text{K}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ | entwässert gemessen . . . .   | 190 <sup>3)</sup> | 16      |
| $\text{K}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ | aus dem Vol. des Trihydrats . | 182 <sup>4)</sup> | 15      |
| $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$             | entwässert gemessen . . . .   | 130 <sup>3)</sup> | 20      |
| $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$             | aus dem Vol. des Monohydrats  | 124 <sup>4)</sup> | 19      |
| $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CNS})_4$            | entwässert gemessen . . . .   | 263 <sup>5)</sup> | 35      |
| $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CNS})_4$            | aus dem Vol. des Dihydrats .  | 253 <sup>6)</sup> | 33      |

<sup>1)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 165 (1927), 31, 41.

<sup>2)</sup> W. BILTZ, K. A. KLATTE und E. RAHLFS, Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927), 348.

<sup>3)</sup> Vgl. Tabelle 2.

<sup>4)</sup> Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN.

<sup>5)</sup> Vgl. GROTH, I, 354.

<sup>6)</sup> Vgl. Int. Cr. T.



Es ist wohl kein Zufall, daß das entwässerte Salz durchweg weiträumiger erscheint, als es nach dem Volumen des Hydrats sein sollte. Es ist möglich, daß z. B. die Volumina der von uns gemessenen Molybdän- und Wolframkaliumdoppelcyanide etwas in diesem Sinne entstellt, also zu hoch sind. Wieviel der Unterschied für das Volumen des Cyans ausmacht, zeigt die letzte Spalte der Zusammenstellung. Nicht undenkbar wäre ein ähnlicher Einfluß beim  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  und vielleicht auch beim  $\text{KAu}(\text{CN})_2$ , die zwar ohne einen Gehalt an eigentlichem Hydratwasser kristallisieren, von denen indessen die Literatur<sup>1)</sup> vermerkt, daß sie in frischem, äußerlich trockenen, aber noch wasserhaltigen Zustande klar sind, während sie beim scharfen Trocknen „verwittern“.

Somit ist es unangebracht, bei der Auswertung unserer Messungsergebnisse das Cyanvolumen genauer als auf zwei Ziffern anzugeben; aber das ist hinreichend für manche Aussagen.

### § 3. Auswertung.

Tieftemperaturmessungen an erstarrtem Cyan liegen nicht vor. Aus einer von FARADAY stammenden Messung an flüssigem Cyan  $d_{17,20} = 0,866$  läßt sich nach der R. LORENZ'schen Formel in erster Annäherung auf das Nullpunktvolumen 20 extrapolieren. Setzt man nach der LANGMUIR'schen Regel des Isosterismus das CN-Volumen dem des Kohlenoxyds gleich, so folgt 24; aus den Nullpunkträumen des Acetonitrils und Propionitrils berechnet sich 24 bzw. 23. Hierüber ist in der zusammenfassenden Abhandlung über den Volumensatz fester Stoffe und seine Anwendung in der organischen Chemie von mir berichtet worden.<sup>2)</sup> Weitere Angaben über Nullpunktsvolumina von 8 Nitrilen finden sich bei S. SUGDEN.<sup>3)</sup> Die Werte liegen ebenfalls zwischen 20 und 24; nur der aus Malonitril liegt mit 18,6 tiefer; hierüber vergl. S. 172, Anmerk. 1. Sehr beachtenswerter Weise ordnet sich auch das Cyanvolumen im Calciumcyanamid hier ein, wenn man es nach den üblichen Grundsätzen berechnet, d. h. das Amidstickstoffvolumen gleich Null und das Ca-Volumen gleich 12,8 setzt: Nach DEHLINGER's<sup>4)</sup> Bestimmung der Röntgengichte 2,20 folgt dann für CN 23,6.

<sup>1)</sup> GMELIN-KRAUT, 7. Aufl., V, 2, S. 171, 306.

<sup>2)</sup> Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Kl., 16. Juli 1926; Ann. 453 (1927), 259.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 1927, 1794.

<sup>4)</sup> Z. Kr. 65 (1927), 286.

Unsere Dichtemessungen nebst den zugehörigen Molekularräumen sind in den Tabellen 1—4 gruppenweise zusammengestellt; in den Tabellen 5 und 6 finden sich Literaturwerte. Bei der subtraktiven Berechnung benutzte man die in der Göttinger Abhandlung S. 50 angegebenen Atomvolumina; nur für die Alkalimetalle wurden die inzwischen von F. SIMON<sup>1)</sup> neu ermittelten Nullpunktvolumina verwendet und zwar setzte man diese und die Volumina aller anderen stark elektropositiven Elemente der Hauptgruppen mit dem halben Werte ein. Als Nachteil, der aber den Vergleich nicht ausschließt, ist in Kauf zu nehmen, daß unsere sämtlichen Molekularvolumina sich auf 25° und nicht auf den Nullpunkt beziehen.

Wie ein Blick auf die Tabellen zeigt, liegen die Cyanvolumina in Verbindungen häufig den soeben abgeleiteten Nullpunktswerten 20—24 nahe; das Volumen des Cyans steht damit zwischen dem des Broms und dem des Jods. Aber sehr häufig wird der Mittelwert überschritten oder unterschritten; eine konstitutive Beeinflussung macht sich stark geltend.

Tabelle 1.  
Einfache Cyanide.

| Stoff                   | $d_4^{25}$ | Mol.-Vol. | CN-Vol. | Literaturdichte                                                |
|-------------------------|------------|-----------|---------|----------------------------------------------------------------|
| KCN. . . .              | 1,560      | 41,7      | 20      | 1,52 GROTH I, 203                                              |
| CuCN . . .              | 2,916      | 30,7      | 24      | —                                                              |
| AgCN . . .              | 4,078      | 32,8      | 23      | 3,943 L. B. GIESECKE bei                                       |
| AuCN . . .              | 7,122      | 31,3      | 21      | — BÖDEKER                                                      |
| Zn(CN) <sub>2</sub> . . | 1,852      | 63,4      | 27      | —                                                              |
| Cd(CN) <sub>2</sub> . . | 2,226      | 73,9      | 31      | —                                                              |
| Hg(CN) <sub>2</sub> . . | 3,996      | 63,2      | 25      | 4,00 GROTH I, 223; $d_R=4,00$<br>HASSEL, Z. Kr. 64 (1926), 217 |
| Fe(CN) <sub>2</sub> . . | 1,601      | 67,4      | 30      | —                                                              |
| Co(CN) <sub>2</sub> . . | 1,872      | 59,3      | 26      | —                                                              |
| Ni(CN) <sub>2</sub> . . | 2,393      | 46,3      | 20      | —                                                              |

a) Die einfachen Cyanide (Tabelle 1) der einwertigen Metalle enthalten das Cyan in der eben genannten Raumbeanspruchung, die wir als die normale betrachten wollen, zwischen 20 und 24; hierher gehört auch das Nickelcyanid. Die Cyanide anderer zweiwertiger Metalle sind weiträumiger. Ein Parallelismus zur konstitutiven Veränderlichkeit der Raumbeanspruchung der Halogene läßt sich nicht erkennen. Das Quecksilbercyanid und auch das Kaliumquecksilbercyanid der Tab. 2

<sup>1)</sup> Naturw. 1927, 398.

zeigen hier wiederum die so paradox aussehende Erscheinung<sup>1)</sup>, daß ihre Volumina geteilt durch die Zahl der Atome im Molekül dem Volumen des Anions, also hier des Cyans, gleichkommen; bei  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  21, bei  $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$  23. Es muß aber darauf aufmerksam gemacht werden, daß gerade in unserem Zusammenhange, wo das Anion ein ziemlich großes Eigenvolumen besitzt und wo es oftmals, wie in den Hexacyano- und Octocyanoverbindungen einen Hauptteil des Moleküls ausmacht, die Erscheinung an Merkwürdigkeit verliert und in der Tat auch mehr oder minder ausgeprägt öfters vorkommt; die sonstigen Molekülteilhaber treten in ihrer Raumbeanspruchung derart zurück, daß statt einer Statistik auf Grund subtraktiver Berechnung auch eine Auswertung vermittels Division ganz interessante Vergleiche liefert.

Tabelle 2.  
Kaliumdoppelcyanide.

| Stoff                                                        | $d_4^{25}$ | Mol.-Vol. | CN-Vol. | $\sum$ Einzel-salzvolum. | Kontrakt. in Proz. | Literaturdichte                       |
|--------------------------------------------------------------|------------|-----------|---------|--------------------------|--------------------|---------------------------------------|
| $\text{KCu}(\text{CN})_2$                                    | 2,355      | 65,7      | 19      | 72                       | + 9                | —                                     |
| $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_4$                           | 2,019      | 141       | 17      | 156                      | + 11               | —                                     |
| $\text{KAg}(\text{CN})_2$                                    | 2,364      | 84,2      | 26      | 75                       | — 11               | —                                     |
| $\text{KAu}(\text{CN})_2$                                    | 3,452      | 83,5      | 26      | 73                       | — 13               | —                                     |
| $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$                           | 1,647      | 150       | 24      | 147                      | — 2                | 1,673 L. B. Ergb. <sup>6)</sup>       |
| $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$                           | 1,846      | 160       | 26      | 157                      | — 2                | 1,847 „ „ <sup>6)</sup>               |
| $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$                           | 2,420      | 158       | 25      | 147                      | — 7                | 2,434 <sup>5)</sup> „ „ <sup>6)</sup> |
| $\text{K}_2\text{Cr}(\text{CN})_6$                           | 1,782      | 183       | 18      | —                        | —                  | 1,71 Int. Cr. T.                      |
| $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$                           | 2,337      | 197       | 13      | —                        | —                  | —                                     |
| $\text{K}_4\text{W}(\text{CN})_8$                            | 1,989      | 276       | 22      | —                        | —                  | —                                     |
| $\text{H}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ <sup>2)</sup> | 1,536      | 141       | 18      | —                        | —                  | —                                     |
| $\text{K}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$               | 1,935      | 190       | 16      | 234                      | + 23               | 1,898 Int. Cr. T.                     |
| $\text{K}_4\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_6$               | 2,039      | 182       | 15      | 226                      | + 24               | —                                     |
| $\text{K}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$              | 1,858      | 177       | 18      | —                        | —                  | 1,856 <sup>5)</sup> SCHRÖDER 1873     |
| $\text{K}_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6$              | 1,878      | 177       | 18      | —                        | —                  | 1,906 BÖDEKER 1860                    |
| $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$                           | 1,851      | 130       | 20      | 130 <sup>4)</sup>        | $\pm 0$            | —                                     |
| $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ <sup>3)</sup>             | 2,45       | 154       | 21      | —                        | —                  | —                                     |

<sup>1)</sup> Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Kl., 16. Juli 1926, S. 58.

<sup>2)</sup> Dargestellt von H. FENDRUS, gemessen von BIRK; der Berechnung des CN-Vol. wurde das H-Vol. von  $5,8 \text{ cm}^3$  [vgl. *Ann.* 453 (1927), 259] zugrunde gelegt.

<sup>3)</sup> Int. Cr. T.

<sup>4)</sup> Aus dem Wert der Int. Cr. T. für  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  berechnet sich für das Anhydrid 124.

<sup>5)</sup> Der Wert 2,447, in den Int. Cr. T. ohne Zitat gegeben, stimmt minder gut; der gleiche Wert für  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ : 1,894.

<sup>6)</sup> Im Anschlusse an Röntgenmessungen von DICKINSON.

b) Bei den Kaliumdoppelcyaniden (Tabelle 2) war es mehrfach möglich, außer den subtraktiv berechneten Cyanräumen, auch die Summe der Volumina der Einzelsalze zum Vergleiche heranzuziehen und die prozentischen Raumänderungen bei der chemischen Vereinigung der Molekülteilhaber anzugeben. Beide Wege führen zum gleichen Bild. Als das Bestimmende erscheint zuerst die Größe des Komplexes, also die Koordinationszahl oder, was oft dasselbe besagt, die Anzahl der Kaliumionen:

| Koordinationszahl. | CN-Vol. | Kontraktion in Prozenten |
|--------------------|---------|--------------------------|
| 2                  | 26      | —13 bis —11              |
| 4                  | 26—20   | — 7 „ ± 0                |
| 6                  | 18—15   | + 23 „ + 24              |
| 8                  | 13      | —                        |

In dieser Zusammenstellung ist zunächst von den Cuprodoppelcyaniden und vom Kaliumwolframcyanid abgesehen; sie zeigt dann aber übersichtlich, wie das Volumen des komplex gebundenen Einzel-Liganden mit wachsender Größe der Komplexe sinkt; das Cyanvolumen wird kleiner, die Kontraktion größer. Das steht nicht vereinzelt da.<sup>1)</sup> Auch von den komplexen WERNER'schen Ammoniakaten ist uns wohl bekannt, daß das Ammoniakvolumen kleiner sein kann, als normal, wie ich das in einer Untersuchung über die Natur des Luteokomplexes<sup>2)</sup> gezeigt habe, und ganz unseren Cyaniden entsprechend verkleinert sich nach R. KLEMENT<sup>3)</sup> das Chlorvolumen vom normalen Wert im  $K_2PtCl_4$  auf den kleineren 14,6 im  $K_2PtCl_6$ . Bei den schwächer komplexen Ammoniakaten, die nicht dem WERNER'schen Typus zugehören, liegt die Sache anders. Das Ammoniakvolumen wächst im allgemeinen mit der Zahl der  $NH_3$ -Moleküle, bisweilen nach Durchschreitung eines Minimums. Daß die im ganzen genommen stark komplexen Doppelcyanide sich auch volumchemisch den WERNER'schen Ammoniakaten enger zuordnen, als den lockeren Ammoniakaten sonstiger Art, ist begreiflich, und führt uns zu der Frage, ob nun innerhalb unserer Gruppe der Kaliumdoppelcyanide eine Zuordnung zwischen Bestän-

<sup>1)</sup> Wie auf S. 169 erwähnt war, besitzt die Cyangruppe in allen untersuchten Nitrilen das Normalvolumen 20—24; nur im Malonitril nimmt das Cyan den kleineren Raum von 18,6 ein; aber dies ist von den untersuchten auch das einzige Nitril mit 2 Cyangruppen am selben Kohlenstoffatom. Wir finden also auch hier eine Kontraktion bei Häufung der Gruppen um ein Zentralatom, wie etwa bei den Ferrocyaniden.

<sup>2)</sup> W. BILTZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **164** (1927), 247.

<sup>3)</sup> *Z. anorg. u. allg. Chem.* **164** (1927), 195.

digkeit und Raumbeanspruchung erkennbar ist. Diese Frage kann nicht bejaht werden, denn es gibt sehr beständige und relativ unbeständige Doppelcyanide mit ganz verschiedener Raumbeanspruchung des Cyans. Wenn also ein Zusammenhang der Art vorhanden ist, so wird er im Erscheinungsbilde jedenfalls durch anderes überlagert, hier also zunächst durch den Einfluß der Größe des Komplexes.

Tabelle 2a.

| Stoff                                            | CN-Vol. | Kontraktion | g Lösungsmittel pro<br>Millimol Salz            |
|--------------------------------------------------|---------|-------------|-------------------------------------------------|
| $\text{KCu}(\text{CN})_2$                        | 19 ↓    | + 9 ↑       | 180 ↑ (für $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ ) |
| $\text{KAg}(\text{CN})_2$                        | 26 ↓    | — 11        | 7                                               |
| $\text{KAu}(\text{CN})_2$                        | 26      | — 13        | 4                                               |
| $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$               | 24 ↓    | — 2         | 52 ↑                                            |
| $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$               | 26 ↓    | — 2 ↑       | 15                                              |
| $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$               | 25      | — 7 ↑       | 13                                              |
| $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$               | 18      | —           | 1700                                            |
| $\text{K}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$  | 18      | —           | 2600                                            |
| $\text{K}_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6$  | 18      | —           | 2500                                            |
| $\text{K}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$   | 16      | —           | 3400                                            |
| $\text{K}_4\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_6$   | 15      | —           | —                                               |
| $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$               | 13 ↓    | —           | 16000                                           |
| $\text{K}_4\text{W}(\text{CN})_8$                | 22 ↓    | —           | 16500                                           |
| $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$               | 20 ↓    | —           | 31                                              |
| $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ <sup>1)</sup> | 21 ↓    | —           | 75000                                           |

<sup>1)</sup> Vgl. Tabelle 2.

Ferner wirkt aber auch deutlich bestimmend die Stellung des Zentralatoms im periodischen System. Wie man in Tabelle 2a sieht, wächst das Cyanvolumen in jeder Gruppe mit steigendem Atomgewicht des Zentralatoms und entsprechend wächst die Dilatation. Am auffälligsten ist der Einfluß zwischen Molybdän und Wolfram. Die in der Horizontalen des Systems nebeneinander stehenden Elemente der Eisengruppe wirken in gleichen Verbindungstypen gleich. Die Wirklichkeit des Befundes wird zum Teil sehr drastisch gesichert durch den Vergleich mit der Löslichkeit. In der letzten Spalte findet man nach Anm. 2 S. 163 die Gramme 87- bis 88<sup>o</sup>/<sub>10</sub> ig. Alkohols, die zum Auflösen eines Millimols Komplexsalz bei Zimmertemperatur nötig waren. Die Löslichkeitsunterschiede sind sehr groß. Es entspricht der Erwartung, daß sich ziemlich allgemein den weiträumigeren Salzen die größere Löslichkeit ( $\text{KAu}(\text{CN})_2$ : CN-Volumen 26, Lösungsmittel 4) und den engräumigeren die kleinere Löslichkeit ( $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$ : CN-Volumen 13, Lösungsmittel 16000) zuordnet;

Ausnahmen bilden allerdings Ni, Wo und Pt. Innerhalb der ersten Gruppen ist die Zuordnung aber ziemlich streng und die ähnlichen Salze der Eisengruppe weisen auch eine ähnliche und zwar geringe Löslichkeit auf.

Eine wichtige grundsätzliche Frage, die bei den Anionen der Carbonsäuren und beim Carbonation auffiel und dort beantwortet werden konnte, muß bei den hier vorliegenden und den übrigen anorganischen komplexen Anionen vorerst ganz unerörtert bleiben, nämlich die, ob allen stofflich gleichen Liganden im Komplex auch der gleiche Beitrag zur Raumbeanspruchung zuzuschreiben ist. Bei den Komplexen mit Kohlenstoff als Zentralatom war das nicht der Fall; es muß durchaus dahingestellt bleiben, ob es bei den Cyano- und Halogenokomplexen nicht ähnlich ist.

Tabelle 3.  
Zinkdoppelcyanide.

| Stoff                                                | $d_{4}^{25}$      | Mol.-Vol. | CN-Vol. | $\sum$ Einzel-salzvolum. | Kontraktion in Proz. |
|------------------------------------------------------|-------------------|-----------|---------|--------------------------|----------------------|
| $\text{Zn}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$                | 3,035             | 127       | 24      | 129                      | + 2                  |
| $\text{Zn}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$                | 4,283             | 132       | 26      | 126                      | - 5                  |
| $\text{Zn}_2\text{Mo}(\text{CN})_8$                  | 2,10 <sub>8</sub> | 207       | 22      | —                        | —                    |
| $\text{Zn}_2\text{W}(\text{CN})_8$                   | 1,75 <sub>2</sub> | 298       | 34      | —                        | —                    |
| $\text{Zn}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$      | 1,850             | 185       | 27      | 194                      | + 5                  |
| $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ | 1,418             | 437       | 33      | —                        | —                    |
| $\text{Zn}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ | 1,486             | 421       | 32      | —                        | —                    |
| $\text{ZnNi}(\text{CN})_4$                           | 2,048             | 111       | 24      | 110                      | - 1                  |

Tabelle 4.  
Nickeldoppelcyanide.

| Stoff                                                | $d_{4}^{25}$ | Mol.-Vol. | CN-Vol. | $\sum$ Einzel-salzvolum. | Kontraktion in Proz. |
|------------------------------------------------------|--------------|-----------|---------|--------------------------|----------------------|
| $\text{Ni}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$                | 4,653        | 120       | 23      | 109                      | - 9                  |
| $\text{Ni}_2\text{Mo}(\text{CN})_8$                  | 1,535        | 275       | 32      | —                        | —                    |
| $\text{Ni}_2\text{W}(\text{CN})_8$                   | 2,019        | 252       | 28      | —                        | —                    |
| $\text{Ni}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$      | 1,892        | 174       | 26      | 160                      | - 8                  |
| $\text{Ni}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ | 1,493        | 406       | 31      | —                        | —                    |

c) Die Einführung von Wasserstoff statt Kalium ändert, wie das Beispiel der in Tabelle 2 aufgenommenen Ferrocyanwasserstoffsäure zeigt, nichts sehr Wesentliches an der Raumbeanspruchung des Cyans. Wohl aber zeigen sich zum Teil sehr große Änderungen wenn wir uns den Salzen der komplexen Cyanosäuren mit schwereren und edleren Metallen zuwenden. In Tabelle 3 sind die Zink-

doppelcyanide, in Tabelle 4 die Nickeldoppelcyanide zusammengestellt. Der folgende Auszug aus den Tabellen 3 und 4 zeigt zunächst für die Zink- und Nickelsalze der Silber- und Aurocyanwasserstoffsäure gegenüber den Kaliumsalzen keine oder nur unerhebliche Änderungen im Cyanvolumen.

|                                                | Cyanvolumina. |      |      |
|------------------------------------------------|---------------|------|------|
|                                                | K'            | Zn'' | Ni'' |
| $\text{Ag}(\text{CN})_2'$ . . . .              | 26            | 24   | —    |
| $\text{Au}(\text{CN})_2'$ . . . .              | 26            | 26   | 23   |
| $\text{Mo}(\text{CN})_6'''$ . . .              | 13            | 22   | 32   |
| $\text{W}(\text{CN})_6'''$ . . .               | 22            | 34   | 28   |
| $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6'''$ . . .  | 16            | 27   | 26   |
| $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6'''$ . . . | 18            | 33   | —    |
| $\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6'''$ . . . | 18            | 32   | 31   |
| $\text{Ni}(\text{CN})_4''$ . . . .             | 20            | 24   | —    |

Aber alle anderen Schwermetалldoppelcyanide sind zum Teil viel weiträumiger. Ein Vergleich der Kontraktionen zeigt dasselbe anschaulich für die Ferrocyanide:

|              | $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ | $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ | $\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ |
|--------------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Kontraktion: | + 23                               | + 5                                 | — 8                                 |

Bei der Bildung des Kaliumsalzes aus den Einzelsalzen finden wir ziemlich die größte aller überhaupt hier beobachteten Kontraktionen, bei der Entstehung des Zinksalzes ist die Kontraktion gering und beim Nickelsalz tritt Aufweitung ein.

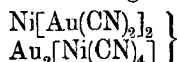
Bei der Deutung des Befundes wäre zunächst zu beachten, daß die meisten der geprüften Schwermetалldoppelcyanide makroskopisch amorph sind. Aber das Grundsätzliche kann hierdurch nicht betroffen werden; denn das Zink/Molybdän- und Zink/Wolframcyanid wurden in kristalliner Form gemessen; die gefundene Weiträumigkeit ist hier also keine Zustandsfunktion. Von großer Bedeutung scheint aber hier die Polymerisation der Schwermetалldoppelcyanide. Es kann nicht bezweifelt werden, daß die üblichen und wegen der Einfachheit auch hier benutzten Formeln nicht die wirklichen Molekulargrößen wiedergeben, sondern daß diese Verbindungen mehrkernig sind. In dieser Weise haben H. REIHLEN und W. ZIMMERMANN<sup>1)</sup> in einer Abhandlung, die erst beim Abschlusse unserer experimentellen Arbeit erschien, ein vorliegendes großes Versuchsmaterial gedeutet, und es erscheint wohl verständlich, daß der u. U. hochpolymere Bau der Moleküle bisweilen raumchemisch so zum

<sup>1)</sup> H. REIHLEN und W. ZIMMERMANN, *Ann.* 451 (1926), 75.

Ausdrucke kommt, wie wir es fanden. Aber zur Zeit scheint mir volumchemisch weder die Theorie, noch die Erfahrung reif genug, als daß hier ein Eingehen auf Einzelheiten gerechtfertigt wäre, und ich möchte daher zu der aufgeworfenen Frage nach einer Verknüpfung von Strukturformeln im Sinne REIHLEN's und ZIMMERMANN's mit der Raumbeanspruchung der Schwermetalldoppelcyanide keine Stellung nehmen. Nur auf zweierlei, etwas Theoretisches und eine Zufallsbeobachtung, sei zur Ergänzung hingewiesen, weil es teils grundsätzlich, teils sehr unmittelbar die polymolekulare Natur dieser Stoffklasse erkennen läßt.

1. Nach der Theorie von ABEGG und BODLÄNDER ist die Festigkeit eines Komplexes von der Elektroaffinität des Zentralatoms abhängig. Das drückt sich so aus, daß von zwei Metallen das unedlere, weniger zur Komplexbildung geeignete Metall das Einzelion und das edlere das Zentralatom des Komplexes bildet. Beispiel:  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Sind aber beide Metalle in ihrer Edelart wenig verschieden, so wird diese funktionelle Verteilung nicht eindeutig; beide Möglichkeiten bieten sich und man könnte nach ABEGG und BODLÄNDER schwerlich aussagen, ob z. B. von den schematischen Formeln  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  und  $FeNi[Ni(CN)_6]$  die eine die entscheidend größere elektrochemische Wahrscheinlichkeit besitzt. Dadurch wird verständlich, daß bei ähnlicher Wahlfreiheit in der Natur offenbar beide Möglichkeiten verwirklicht sind, d. h. daß ein Doppelmolekül oder ein Kern mit beiden Metallen entsteht.

2. Als BODENSIEK das von ihm zum ersten Male dargestellte, wasserfreie, gelbe Nickelaurocyanid durch Auflösen in verdünntem Ammoniak und Fällen der Lösung mit Dimethylglyoxim analysierte, fand er 5,24 % Ni, während sich das Doppelte 10,53 % berechnet. Zur Analyse wurde daher eine zweite Probe mit Königswasser aufgeschlossen und Gold und Nickel nach Zerstörung des Komplexes getrennt, wobei sich der in dem präparativ-analytischen Teil dieser Abhandlung angegebene theoretische Wert mit hinreichender Genauigkeit zu 10,3 ergab. Hieraus würde folgen, daß die Hälfte des Nickels relativ komplex gebunden ist, daß die Formel also mindestens zu verdoppeln ist. Unabhängig von jeder speziellen Theorie wird der Befund durch folgendes Schema wiedergegeben:



Der durch die vorliegende, zunächst von uns nicht beachtete Fehlanalyse gewiesene Weg sollte weiter verfolgt werden; denn er



böte vielleicht einen besonders bequemen Beweis für den komplizierten Aufbau unserer Stoffklasse. Indessen ist die Raumbanspruchung des Cyans in diesem Salze mit 23 gerade die durchaus normale und darin liegt die neue Schwierigkeit für die raumchemische Deutung.

Tabelle 5.

Cyanvolumina in Hydraten (Literaturwerte) ber. mit  $\text{H}_2\text{O} = 14 \text{ cm}^3$ .

| Stoff                                                                       | Dichte             | Literatur    | CN-Vol.          |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------|------------------|
| $\text{BaPt}(\text{CN})_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$                       | 3,054              | GROTH I, 404 | 21               |
| $\text{La}_3[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$         | 2,626              | „ 457        | 23               |
| $\text{Ce}_3[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$         | 2,657              | „ 458        | 22               |
| $\text{Di}_3[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$         | 2,679              | „ 458        | 22               |
| $\text{Y}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$          | 2,376              | „ 458        | 23               |
| $\text{Gd}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$         | 2,568              | „ 459        | 23               |
| $\text{Er}_3[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$         | 2,620              | „ 459        | 23               |
| $\text{Th}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$           | 2,461              | „ 547        | 25               |
| $\text{Na}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ | 1,458              | „ 329        | 23               |
| $\text{Rb}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  | 2,345              | „ 323        | 18               |
| $\text{Tl}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  | 4,678 (Mittelwert) | „ 324        | 26 <sup>1)</sup> |
| $\text{Ag}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot 3/2 \text{NH}_3$      | 2,45               | Int. Cr. T.  | 27 <sup>2)</sup> |

<sup>1)</sup> Mit  $\text{Tl} = 17 \text{ cm}^3$ , dem vollen Atomvolumen, ber. 21.

<sup>2)</sup>  $\text{Ag} = 10,3$ .

d) Auswertung von Literaturangaben. Für eine Anzahl von kristallographisch gemessenen Hydraten der Cyanosalze sind die Dichten bekannt. Wie Tabelle 5 zeigt, führt die Rechnung nach dem Volumensatze unter Zugrundelegung des abgerundeten Nullpunktsvolumens für Wasser zunächst zu sehr ähnlichen Cyanräumen, die unweit des wahrscheinlichen Normalwertes liegen. Mitbestimmend mag hierfür sein, daß es sich um Komplexe mit einer Koordinationszahl mittlerer Größe handelt und daß die Kationen recht voluminös sind, wodurch im Verein mit dem reichen Wassergehalt des Kristallgitters ein gewisser räumlicher Ausgleich geschaffen wird. Unter den komplexen Eisensalzen der Tabelle fällt das ziemlich weiträumige Natriumferrocyanid auf. Der hohe Cyanwert für das Thalliumsalz dürfte durch den in der Anmerkung gegebenen, niedrigeren zu ersetzen sein. Das große Cyanvolumen im Silberferricyanid deutet auf eine polymere Struktur dieses Stoffes.

HASSEL und SALVESEN haben die Röntgenstruktur einiger Cyanosalze von Kobaltammoniakaten gemessen, wodurch die in Tabelle 6 angegebenen Molekularvolumina bestimmt sind. Die additive Berechnung der Zahlen der letzten Spalte erfolgte unter

Tabelle 6.

CN-Volumina in Komplexsalzen nach Röntgenmessungen.<sup>1)</sup>

| Stoff                                                                                                           | Röntgendaten |       | Mol-Vol. gef. | Mol-Vol. ber. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-------|---------------|---------------|
|                                                                                                                 | b            | c     |               |               |
| $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6] \cdot [\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$                           | 10,89        | 10,81 | 224           | 227           |
| $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6] \cdot [\text{Cr}(\text{CN})_6]$                                        | 11,15        | 10,90 | 237           | 233           |
| $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  | 10,74        | 10,85 | 219           | 223           |
| $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ | 10,62        | 11,01 | 218           | 219           |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$               | 10,74        | 10,85 | 219           | 223           |

Zugrundelegung eines  $\text{NH}_3$ -Volumens von 18, wie es für additiv zusammengesetzte WERNER'sche Salze mit sehr großem Anion<sup>2)</sup> zuständig ist; für  $\text{H}_2\text{O}$  wurde 14 eingesetzt und für das Cyan diejenigen Volumina, die aus den entsprechenden Kaliumsalzen folgen. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Befund liegt innerhalb 2% und ist somit ausgezeichnet. Es muß als ein Erfolg sowohl unserer Raumchemie, wie der Beobachter, gebucht werden, daß sich u. U. durch die Rechnung selbst bei recht verwickelt zusammengesetzten Verbindungen Beobachtungsdaten an sehr verschiedenen Stoffen — HASSEL's und SALVESEN's Röntgenmessungen an Cyanidammoniakaten, BIRK's Messungen an Ammoniakaten, BODENSIEK's Messungen an Cyaniden — zum selben Ergebnisse vereinigen lassen.

Die Erfahrungen über die Raumbeanspruchung von Salzen der Cyansäure sind unzureichend. Aber für die knallsauren Salze verdanke ich einer freundlichen Privatmitteilung Herrn L. WÖHLER's einige sonst noch nicht veröffentlichte Dichtewerte, die mit einer älteren Messung zu der folgenden Zusammenstellung vereinigt sind:

|                         | Beobachter                            | Mol-Vol. | Mol-Vol. d. Cyanide | $\Delta$ |
|-------------------------|---------------------------------------|----------|---------------------|----------|
| Silberfulminat . . 4,09 | L. WÖHLER                             | 36,7     | 32,8                | 3,9      |
| Kaliumfulminat . 1,80   |                                       | 45,1     | 41,7                | 3,4      |
| Mercurifulminat,        | BERTHELOT u.<br>VIEILLE <sup>3)</sup> | 64,8     | 63,2                | 1,6      |
| wasserfrei . . . 4,39   |                                       |          |                     |          |

Die Differenzen der Molekularvolumina der Fulminate und der zugehörigen Cyanide sind nicht groß, so daß das Volumen des Sauerstoffs hier, wie oft, sicher unter seinem Nullpunktvolumen

<sup>1)</sup> Vgl. O. HASSEL und J. R. SALVESEN, *Z. phys. Chem.* 128 (1927), 358.

<sup>2)</sup> W. BILTZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 164 (1927), 250.

<sup>3)</sup> BERTHELOT u. VIEILLE, *Ann. Chim. Phys.* (5) 21 (1880), 567; wegen eines Gehaltes an 1% met. Hg korr.

liegt. Das nach den WÖHLER'schen Messungen folgende Sauerstoffvolumen gleicht dem des Hydroxylsauerstoffs in anderer organischer Bindung. Der Schwefel scheint in den Rhodaniden dagegen keine oder nur eine geringfügigere Kontraktion zu erfahren. Der Unterschied zwischen dem Volumen des von BIRK gemessenen Kobaltorhodanids<sup>1)</sup> und des von BODENSIEK gemessenen Kobaltocyanids beträgt 30, für ein Schwefelatom also den Betrag des Schwefel-Nullpunktsvolumens 15. Aus einigen Angaben der Int. Cr. T. über Kupferrhodanür und über komplexe Rhodanide würde sich allerdings ein Rhodanvolumen von 33 bis 36 ergeben, welches das Normalvolumen des Cyans nur um einen kleineren Betrag übertrifft, als er dem Schwefel zukommt.

## II. Magnetochemische Messungen.

Nach Versuchen aus dem chemischen Laboratorium der Forstlichen Hochschule Hann.-Münden, Vorsteher Prof. Dr. E. WEDEKIND.

Nach SIDGWICK sind diejenigen Komplexe bevorzugt, deren effektive Atomnummern  $z$  gleich den Ordnungszahlen der folgenden Edelgase sind. Nach WELO, BAUDISCH u. a. beseitigt eine derartig symmetrische Anordnung im Komplex den Paramagnetismus eines an sich unsymmetrischen Zentralatoms. Diese Einsicht konnte u. a. bei der Deutung der Natur des Luteokomplexes nützlich verwendet werden.<sup>2)</sup> Dabei ergab sich<sup>3)</sup> sowohl für Ammoniakate wie für Cyanide auch ein gewisser Zusammenhang zwischen Magnetismus und Raumbeanspruchung, wie in den Tabellen 6 und 7 der angeführten Abhandlung zu sehen ist. Doch besteht ein solcher, wie unsere nunmehrige erweiterte Erfahrung zeigt, nur innerhalb jener engen Bereiche. Aber andere, teils positive, teils kritische Aussagen zur Frage des Magnetismus von Komplexen lassen sich aus den folgenden Tabellen ablesen.

Die Präparate wurden im hiesigen Laboratorium hergestellt. Zur Ergänzung der neuen Messungen wurden Messungen von E. ROSENBOHM<sup>4)</sup> und von S. BERGMAN und H. ZOCHER<sup>5)</sup> herangezogen.

<sup>1)</sup> BIRK, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **153** (1926), 118.

<sup>2)</sup> *Z. anorg. u. allg. Chem.* **164** (1927), 251. Auf die inzwischen von H. LESSHEIM, J. MEYER und R. SAMUEL u. a. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **165** (1927), 253 veröffentlichten Anschauungen konnte im folgenden noch nicht eingegangen werden.

<sup>3)</sup> *Z. anorg. u. allg. Chem.* **164** (1926), 253.

<sup>4)</sup> E. ROSENBOHM, *Z. phys. Chem.* **93** (1919), 693.

<sup>5)</sup> S. BERGMAN und H. ZOCHER, *Z. phys. Chem.* **124** (1926), 318.

Die WEISS'sche Magnetonezahl  $p$  wurde aus der molekularen magnetischen Suszeptibilität nach der von STONER<sup>1)</sup> benutzten, abgekürzten Formel:

$$p = 7,6 \sqrt{\chi_M \cdot 10^3}$$

berechnet.  $\Delta$  bedeutet den Unterschied der nach SIDGWICK berechneten effektiven Atomnummer von der Ordnungszahl des nächstfolgenden Edelgases.

In den ersten 3 Fällen der Tabelle 7 sind diese Differenzen drei bis eins; dem Betrage dieser Abweichungen von der Edelgas-symmetrie folgend, erweisen sich alle drei Präparate als paramagnetisch.  $K_3Fe(CN)_6$  war schon früher gemessen worden. Die Abweichung,  $p = 12$  gegenüber  $p = 10$  der älteren Messung, erscheint nicht allzu bedenklich. Die Zuordnung des in den  $p$ -Werten sich ausdrückenden Magnetismus zu  $\Delta$  schließt sich einigermaßen einem Satze von BOSE<sup>2)</sup> an, wonach  $\Delta$  der BOHR'schen Magnetonezahl gleichkommt.

Tabelle 7.  
Komplexe Cyanide paramagnetischer Elemente.

| Formel                                     | $\chi \cdot 10^6$ | $\chi_M \cdot 10^3$ | $p$ | Effektive Atom-Nr. | $\Delta$ | BOHR'sche Magnetonezahl <sup>3)</sup> |
|--------------------------------------------|-------------------|---------------------|-----|--------------------|----------|---------------------------------------|
| $K_3Cr(CN)_6$                              | + 20              | + 6500              | 19  | 33                 | 3        | } 3<br>1 bis 2                        |
| $K_3Mn^{III}(CN)_6$                        | + 16,7            | + 5480              | 18  | 34                 | 2        |                                       |
| $K_3Fe^{III}(CN)_6$                        | + 7,4             | + 2400              | 12  | 35                 | 1        |                                       |
| $K_4Fe^{II}(CN)_6$                         | — 0,45            | — 170               | 0   | 36                 | 0        | —                                     |
| $K_3Co^{III}(CN)_6$                        | — 0,37            | — 120               | 0   | 36                 | 0        | —                                     |
| $K_4Mo(CN)_6$                              | — 0,48            | — 220               | 0   | 54                 | 0        | —                                     |
| $K_4W(CN)_6$                               | — 0,43            | — 240               | 0   | 86                 | 0        | —                                     |
| Komplexe Cyanide diamagnetischer Elemente. |                   |                     |     |                    |          |                                       |
| $KAg(CN)_2$                                | — 0,50            | — 100               | 0   | 50                 | —        | —                                     |
| $K_3Cu^I(CN)_4$                            | — 0,56            | — 160               | 0   | 36}                | —        | —                                     |
| $K_2Zn(CN)_4$                              | — 0,58            | — 140               | 0   | 36}                | —        | —                                     |
| $K_2Cd(CN)_4$                              | — 0,47            | — 140               | 0   | 54 = X             | —        | —                                     |
| $K_2Hg(CN)_4$                              | — 0,47            | — 180               | 0   | 86 = Em            | —        | —                                     |

Wird  $\Delta$  Null, so verschwindet der Magnetismus, wie die folgenden Stoffe der Tabelle 7 zeigen, von denen nur der erste schon früher gemessen war. Es ist sehr charakteristisch, daß in den Cyanverbindungen das dreiwertige Kobalt, wie das zweiwertige Eisen<sup>4)</sup>,

<sup>1)</sup> E. C. STONER, Magnetism and Atomic Structure 1926, S. 322.

<sup>2)</sup> BOSE, Z. Phys. 35 (1926), 219.

<sup>3)</sup> Vgl. GEIGER und SCHEEL's Handb. d. Phys. XV (1927), 220.

<sup>4)</sup> Über das Verhalten des zweiwertigen Eisens in anderen Verbindungen vgl. S. 182.

als Zentralatom eines diamagnetischen Komplexes auftritt, während das dreiwertige Eisen einen paramagnetischen bildet; der Komplex mit zweiwertigem Kobalt erwies sich für unsere Arbeitstechnik leider als zu unbeständig, als daß der Befund — er erschien paramagnetisch — hinreichend Zutrauen verdient. Beim  $K_4Mo(CN)_6$  ist erwähnenswert, daß das Salz des dreiwertigen Molybdäns  $(NH_4)_3Mo(CNS)_6 \cdot 4H_2O$  nach BOSE stark paramagnetisch ist, entsprechend der effektiven Atomnummer 51.<sup>1)</sup>

Daß die in Tabelle 7 weiter folgenden Cyanide mit diamagnetischem Zentralatom ebenfalls diamagnetisch sind, bedeutet nichts Neues. Wohl aber bieten die untersuchten Cyanide in ihrer Gesamtheit einen recht schönen Beleg für die Regel von SIDGWICK, die nicht die Magnetochemie, sondern nur die Frage des oft bevorzugten Verbindungstypus betrifft. Denn man gewinnt aus der effektiven Atomnummer eine Einsicht, warum bei  $Fe^{II}$  als Zentralatom die Koordinationszahl 6, beim Mo und W die Koordinationszahl 8 und bei den Cyaniden des einwertigen Kupfers und der Zinkgruppe die Koordinationszahl 4 bevorzugt wird. In allen Fällen wird durch die Auffüllung des Komplexes bis zu der betreffenden Koordinationszahl die Edelgaskonfiguration erreicht. Es gibt vom einwertigen Kupfer allerdings auch das Salz  $KCu(CN)_2$ ; aber dies wird, wie BODENSIEK in Übereinstimmung mit VON DER FORST<sup>2)</sup> feststellte, schon in trockenem Zustande von Schwefelwasserstoff geschwärzt und mit Wasser augenblicklich zerlegt, während das Salz  $K_3Cu(CN)_4$  mit der Kryptonkonfiguration des Komplexes bekanntlich sehr beständig ist. Indessen gilt das Gesagte gewiß nicht allgemein, z. B. nicht beim Kaliumsilbercyanid, das der Edelgasbedingung nicht entspricht.

In Tabelle 8 sind anhangsweise weitere unveröffentlichte und ältere magnetochemische Beobachtungen zusammengestellt, von denen sich die unter A den bisher bekannten Regelmäßigkeiten einfügen. Die von W. BILTZ und B. FETKENHEUER<sup>3)</sup> dargestellten isomeren Diamminkobaltochloride sind, wie das ROSENBOHM schon an vielen anderen Beispielen festgestellt hat, innerhalb der Meßgenauigkeit ziemlich gleich magnetisch und zwar ebenso stark, wie Kobaltchlorid selbst, ein Symmetrienausgleich durch die Ammoniaklagerung ist hier auch nicht zu erwarten. Luteokobaltoxalat ist, wie alle übrigen Luteoverbindungen diamagnetisch und zwar so stark, wie sich nach PASCAL

<sup>1)</sup> BOSE, *Z. Phys.* **43** (1927), 881.

<sup>2)</sup> VON DER FORST, Diss., Würzburg 1904.

<sup>3)</sup> W. BILTZ und B. FETKENHEUER, *Z. anorg. Chem.* **89** (1914), 121.

Tabelle 8.

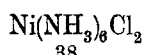
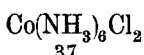
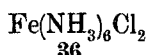
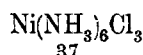
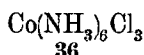
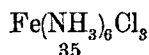
A.

|                                                                       | $\chi \cdot 10^6$   | $\chi_M \cdot 10^6$ | $p$ | Bemerkungen                                                                                                                             |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\alpha$ $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$            | + 76                | + 12500             | 27} | Entsprechend d. Magnetenzahl in $\text{CoCl}_2$<br>Nach PASCAL <sup>2)</sup> ber.<br>— $78 \cdot 10^6$ ; $\kappa = 36$<br>$\kappa = 36$ |
| $\beta$ - $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$           | + 74                | + 12100             | 27} |                                                                                                                                         |
| $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$ | — 0,26              | — 76                | —   |                                                                                                                                         |
| $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Dipyridyl})_3]\text{SO}_4$              | — 1,7 <sup>1)</sup> | — 1050              | —   |                                                                                                                                         |

B.

|                                                                                                       |        |        |                                                                          |                                                     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$                                           | — 0,57 | — 140  | }                                                                        | $\kappa = 34$ ; $\Delta = 2$<br>Beobachter W. KLEMM |
| $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$                                                                    | — 0,49 | — 130  |                                                                          |                                                     |
| $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$                                                                 | — 3,82 | — 1370 | }                                                                        | zitiert nach ROSENBOHM<br>$\kappa = 84$             |
| $[\text{PtCl}_4]\text{K}_2$                                                                           | — 3,72 | — 1540 |                                                                          |                                                     |
| $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3 \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ | + 0,22 | + 57   | $p < +1$ } Ber. nach<br>$p = 4,5$ } B. u. Z. <sup>1)</sup> $\kappa = 36$ |                                                     |
| $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$               | + 0,70 | + 350  |                                                                          |                                                     |

und ROSENBOHM berechnen ließ; es war uns von Wert, das festzustellen, weil raumchemisch das Oxalat vom Luteochlorid abweicht; das erstere ist additiv zusammengesetzt, das zweite gleichräumig mit dem Hexamminkobaltsalz. Aus den effektiven Atomnummern nach den Hexamminformeln drei- und zweiwertiger Metalle der Eisen-  
gruppe:



konnte man die Sonderstellung der Luteosalze erschließen; aber unter den Hexamminen der zweiwertigen Metalle sollte das Hexamminferrosalz ebenfalls eine Sonderstellung einnehmen und das ist nach unseren früheren präparativen und thermochemischen Erfahrungen keineswegs der Fall. Es füllt daher der Befund von BERGMAN und ZOCHER eine schmerzlich empfundene Lücke aus, wonach der entsprechende Dipyridylkomplex  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Dipyridyl})_3]^{++}$  mit der effektiven Atomnummer 36 tatsächlich diamagnetisch ist, wie er auch seiner roten Farbe und seiner chemischen Beständigkeit nach die erwartete Sonderstellung einnimmt.<sup>3)</sup> Damit schien es, als ob meine einschränkende Anmerkung<sup>4)</sup> „die Möglichkeit der

<sup>1)</sup> Nach S. BERGMAN und H. ZOCHER, *Z. phys. Chem.* 124 (1926), 318.

<sup>2)</sup>  $\text{Co} = + 55 \cdot 10^{-6}$ ;  $\text{NH}_3 = - 15 \cdot 10^{-6}$  (vgl. ROSENBOHM, *Z. phys. Chem.* 93 (1919), 713;  $\text{C}_2\text{O}_4 = - 29 \cdot 10^{-6}$  (vgl. STONER, *Magnetism*, S. 334).

<sup>3)</sup> Vgl. R. WEINLAND, *Komplexverbindungen* 1924, S. 11.

<sup>4)</sup> *Z. anorg. u. allg. Chem.* 164 (1927), 251.

Ausbildung einer Edelgaskonfiguration erscheint als notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für einen besonders beständigen Komplex“ das Wesen der Sache ziemlich richtig träfe, wenn nicht, wie in Tabelle 8B gezeigt wird, mehrere Ausnahmen bestünden, deren Einordnung ohne weiteren Zusatz noch nicht möglich ist. Der Komplex  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^-$  besitzt die effektive Atomnummer 34, sollte also etwa den Magnetismus des Kaliummanganicyanids aufweisen. Das ist aber nicht der Fall. Ein natriumhaltiges Präparat besaß, wie Vorversuche zeigten, die Suszeptibilität  $-0,53 \cdot 10^{-6}$  und W. KLEMM konnte sowohl an wasserfreiem wie wasserhaltigem analysenreinen Kaliumnickelcyanid eine Magnetisierbarkeit des gleichen Vorzeichens und des ähnlichen Betrages feststellen. Der Befund ist durchaus unvereinbar mit der bisher benutzten magnetochemischen Regel; ein ferromagnetisches Metall vermag danach auch in einem Komplex, dessen effektive Atomnummer von der Ordnungszahl eines Edelgases abweicht, diamagnetisch zu werden. Für das freilich nur mäßig stark paramagnetische Platin konnte STONER nach Messungen von ROSENBOHM eine entsprechende Verletzung der Regel (vgl. Tabelle 8B) feststellen.<sup>1)</sup>

Eine Abweichung von der Regel im entgegengesetzten Sinne findet sich bei einem Kation und einem Anion mit dreiwertigem Kobalt, die nach der effektiven Atomnummer diamagnetisch sein sollten. Tatsächlich ist aber nach BERGMAN und ZOCHER das Carbonatotetrammin- und das Trioxalatoion schwach bzw. deutlich paramagnetisch. Die Autoren machen darauf aufmerksam, daß es sich um zweiwertige komplex gebundene Liganden handelt.

---

<sup>1)</sup> STONER gibt keinen Erklärungsversuch, macht aber darauf aufmerksam, daß die Elektronenzahl dieser Komplexe geradzahlig ist; das gilt auch für den Nickelkomplex.

*Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Januar 1928.