

Der Buffsche Körper und das Bunsensalz

Von

Franz Hölzl

(Nach Versuchen mit Walter Kühnl-Brady.)

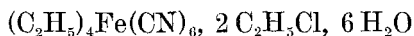
Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 1 Textfigur)

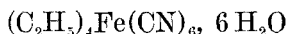
(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Dezember 1928)

Einleitung.

H. L. Buff¹ beobachtete, daß bei der Sättigung einer alkoholischen Lösung von Ferrozyanwasserstoffsäure mit Salzsäuregas Kristalle ausfallen, denen er die Formel



zuerteilte. Aus diesem „Buffschen Körper“ von der Bruttoszusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_6\text{FeCl}_2$ soll die salzsäurefreie Verbindung



und aus ihr durch Stehenlassen über Kalk der Ferrozyanäthyläther



zu erhalten sein.

Somit wäre der Buffsche Körper eine wasserhaltige Doppelverbindung dieses „Äthers“ mit Chloräthyl. Allein diese Auffassung bewährte sich nicht. Freund² wiederholte die Versuche und bestätigte die Bruttoformel des Buffschen Körpers. Durch Stehenlassen an der Luft oder im Vakuum über Schwefelsäure und Kalihydrat erhielt er daraus nur die freie Säure $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, ohne irgendwelche Zwischenkörper in analysenreinem Zustand isolieren zu können.

Er gelangte zu dem Schluß, daß im Buffschen Körper nicht der Ester der Ferrozyanwasserstoffsäure vorliegen könne. Wie nach Pinner aus Blausäure und Alkohol unter der Einwirkung von Chlorwasserstoff salzsaure Iminoäther entstehen, sollten nach Freund die sechs Zyangruppen der Ferrozyanwasserstoffsäure imstande sein, sechs Moleküle Alkohol zu fixieren:

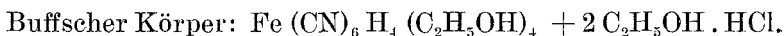


¹ H. L. Buff, Ann. Chem. Pharm. 91, 253 (1854).

² Freund, Berl. Ber. 21, 931.

Nach dieser Formulierung wäre der Buffsche Körper ein salzsaurer Iminoäther der Ferrozyanwasserstoffsäure. Freund stützte diese Auffassung mit dem Hinweis, daß der Körper kein Chloräthyl, sondern nur Chlorwasserstoff zu entbinden imstande sei. Seine Versuche, die Äthoxylgruppen durch Aminoradikale zu ersetzen, scheiterten nach seiner Ansicht an der großen Zersetzlichkeit des Iminoäthers. An Stelle des Amidins erhielt er das von B u n s e n³ beschriebene Doppelsalz $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $2\text{NH}_4\text{Cl}$.

Durch diese Versuche F r e u n d s ist zum ersten Male eine Beziehung zwischen dem Buffschen Körper und dem Bunsensalz aufgedeckt worden. Später werden die beiden Verbindungen von B a y e r und V i l l i g e r⁴ direkt einander als Analoga gegenübergestellt:



Beide Verbindungen sind demnach als Doppelsalze von ferrozyanwasserstoff- und salzsaurem Ammonium, bzw. Alkohol aufzufassen. Die Grundlage hierfür bildet die Annahme, daß Ferrozyanwasserstoff mit Ammoniak und ebenso mit Alkohol salzartige Verbindungen liefert. Die alkoholreichste Verbindung, die B a y e r und V i l l i g e r isolieren konnten, enthielt pro Molekül Ferrozyanwasserstoff drei Moleküle Alkohol. Sie wurde aus einer öligen Masse gewonnen, die, nach Ansicht der beiden Forscher, wahrscheinlich das normale Salz der Säure mit vier Molekülen Alkohol darstellt. Diesem Neutralsalz käme eine geringere Kristallisationstendenz als dem sauren Salz mit drei Molekülen Alkohol zu.

Der Zerfall des Alkohol-Doppelsalzes in wässriger Lösung oder an der Luft in seine Komponenten erklärt in einfacher Weise die Bildung freier Ferrozyanwasserstoffsäure aus dem Buffkörper unter Chlorwasserstoff- und Alkoholentwicklung. Somit ist dieser Verbindung jedwede Äther- oder Esteratur abgesprochen.

Als Ester der Ferrozyanwasserstoffsäure wurden die von F r e u n d⁵ aus Silberferrozyanid und Jodäthyl und später von E. G. H a r t l e y⁶ nach anderen Esterifizierungsmethoden gewonnenen Verbindungen $\text{R}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ beschrieben. Eigene Untersuchungen⁷ zeigten, daß die Körper dieser Verbindungsklasse die Alkylgruppen weder ionogen noch direkt an Eisen gebunden, sondern nach der Wernerschen Ausdrucksweise mit

³ B u n s e n, Ges. Abhandlungen, Bd. I.

⁴ B a y e r und V i l l i g e r, Berl. Ber. 35, 1202.

⁵ F r e u n d, l. c.

⁶ E. G. H a r t l e y, Journ. Chem. Soc. London 97, 1066, 1725; 99, 1549.

⁷ F. H ö l z l, Monatsh. f. Ch. 48, 71.

den Zyanogruppen zu Isonitrilmolekülen vereint als Neutralteile im Koordinationsraum enthalten:



Da sie sich als Nichtelektrolyte bewähren, können sie als Ester der komplexen Säure aufgefaßt werden.

Die Verseifungsversuche zeigen jedoch, daß in alkalischer Lösung ganze Moleküle Isonitril abgesprengt werden, während in saurer Lösung, soweit dieses Verhalten an den entsprechenden Komplexen mit Molybdän⁸ und Wolfram⁹ im Kern geprüft wurde, zuerst Addition von einem Molekül Wasser an je ein Molekül Isonitril und hierauf Abspaltung des Halbhydrolysenproduktes OH.C.NHR unter völliger Verseifung in Ameisensäure und Alkylamin erfolgt. Nach den bisher gemachten Beobachtungen scheint sich koordinativ an Eisen gebundenes Isonitril ebenso zu verhalten.

Bei der Verseifung der „Ester“ der Ferrozyanwasserstoffsäure wird also nicht die freie Säure regeneriert und Alkohol gewonnen; es kommt vielmehr zur Abspaltung von Isonitril, das in saurer Lösung bereits partiell verseift ist und alsdann im freien Zustande vollständig hydrolysiert.

Es fragt sich nun, ob Verbindungen mit Ferrozyanwasserstoffsäure existieren, die bei der sauren oder alkalischen Verseifung die ursprüngliche Säure und den Alkohol liefern, und ob der Umsatz des Buffschen Körpers in wässriger Lösung oder auch an der Luft in freie Säure und Alkohol als ein Verseifungsvorgang zu betrachten ist. Dann müßte der von Buff isolierte Körper als Ester der komplexen Säure bezeichnet werden.

Alle Ergebnisse und die in der vorliegenden Arbeit niedergelegten Beobachtungen sprechen meines Erachtens gegen die Auffassung des Buffschen Körpers als Ester oder Äther der Ferrozyanwasserstoffsäure. Die von Bayer und Villiger hervorgehobene Analogie dieses Körpers mit dem Bunsensalz erfährt weitere Belege durch den Nachweis des salzartigen Charakters der Alkohol-Hexazyanoferrosäure-Verbindungen. Als Ester dieser Säure sind demnach wohl nur die nach dem Vorgange von Freund¹⁰ und Hartley¹¹ isolierten Stoffe zu bezeichnen. Sie verhalten sich bei der Verseifung ebenso abnorm wie die Nitrile und Karbylamine, die Ester der Zyanwasserstoff- und der Isoblausäure. In all diesen Körpern erfolgt bei der Hydrolyse eine Trennung der C—N-Bindung.

Die Analogie des Buffschen Körpers mit dem Bunsensalze erlaubt schließlich einen Hinweis auf eine mögliche Kon-

⁸ F. Hölzl, Monatsh. f. Ch. 48, 689.

⁹ F. Hölzl, Monatsh. f. Ch., erscheint gleichzeitig.

¹⁰ Freund, l. c.

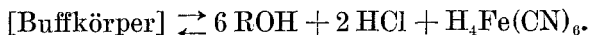
¹¹ Hartley, l. c.

stitutionserklärung dieser Körper, die bis jetzt selbst nach dem Wernerschen Schema nicht mit Sicherheit gegeben werden kann¹². Hierüber soll in einer später erscheinenden Abhandlung berichtet werden.

Der Zerfall des Buffschen Körpers.

Die Darstellung¹³ des Buffschen Körpers zeigt, daß er in Lösung teilweise in einfachere Moleküle (und Ionen) zerfällt. Er bildet hierin mit seinen Dissoziationsprodukten Gleichgewichte aus, denn es ist ein Überschuß von Salzsäure und Alkohol notwendig, um ihn zum Auskristallisieren zu bringen. Die Art der entstehenden Ionen ergibt sich aus dem nächsten Kapitel dieser Mitteilung. Aus wässriger Lösung kann er durch Eindampfen des Lösungsmittels nicht wieder gewonnen werden; aus der Lösung entweichen Alkohol und Salzsäure und schließlich scheidet sich daraus freie Ferrozyanwasserstoffsäure aus.

Kristallisationsversuche mit den chlorfreien Abbauprodukten des Buffschen Körpers, die einst als „Äther“ der Ferrozyanwasserstoffsäure beschrieben wurden¹⁴, führen in wässriger Lösung zur Ausscheidung der freien Hexazyanoferrosäure. Bei all diesen Vorgängen wird neben der Säure noch Alkohol in Freiheit gesetzt. Dennoch liegt keine Verseifung vor. Es handelt sich lediglich um einen Dissoziationsvorgang, der ohne Aufnahme von Wasser Alkohol und Säure liefert:



Diese Gleichung läßt ohne weiteres den Einfluß des Salzsäure- oder Alkoholüberschusses bei der Darstellung des Körpers erkennen. Sie zeigt ferner, daß in der von Buff isolierten Verbindung keine äther- oder esterartigen Produkte der Ferrozyanwasserstoffsäure vorliegen.

Ähnliche Veränderungen erfährt der Buffsche Körper beim Stehen an der Luft oder im Vakuum. Der hierbei eintretende Gewichtsverlust und die darauf folgende Analyse des Rückstandes läßt erkennen, ob primär Chlorwasserstoff allein oder gleichzeitig Alkohol austritt. Stehen die beiden entweichenden Stoffe im molaren Verhältnis von 1:1, so darf unter Umständen auf die Abspaltung einer Verbindung $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{HCl})_n$, der man nach S. 165 salzartigen Charakter zuzuschreiben hat, geschlossen werden. Besteht ein alkoholreicheres Verhältnis und sind hierin Zähler und Nenner ganzzahlig, so ist entweder der Austritt einer Verbindung $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_m \cdot \text{HCl}$ (mit $m > 1$) anzunehmen, oder es hat das nach der Abspaltung der äquimolaren Verbindung $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{HCl})_n$ als Rückstand verbleibende Alkoholat eine höhere Alkohol-

¹² Weinland, *Komplex-Verbindungen*, II. Aufl., S. 337.

¹³ Ann. Chem. Pharm. 91, 253; Berl. Ber. 21, 931.

¹⁴ Buff, Ann. Chem. Pharm., l. c.

dampfspannung als das ursprüngliche unverwitterte Produkt, so daß sofort weiter Alkohol abgespalten wird und eine alkoholärmere Verbindung mit entsprechend geringerer Dampfspannung entsteht.

Schließlich könnten in allen Fällen auch Alkohol und Salzsäure unverbunden nebeneinander austreten. Auch dann ist auf Grund phasentheoretischer Überlegungen ein stöchiometrisch ganzzahliges Verhältnis der abgehenden Produkte zu gewärtigen, da im anderen Falle eine Erhöhung der Phasenzahl eintreten müßte, die nach der Regel von Gibbs nicht mehr zulässig ist.

Mithin ist aus dem Verhältnis, in welchem Salzsäure und Alkohol aus dem Buffschen Körper in die Dampfphase übergehen, stets auf die Bildung neuer Verbindungen und deren Zusammensetzung zu schließen.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine absolut äthylalkoholische Lösung von Ferrozyanwasserstoff¹⁵ der Buffsche Körper gewonnen. Die schönen Kristallnadeln wurden abgesaugt, durch Auswaschen mit Alkohol von der Mutterlauge befreit und durch Abpressen auf Ton getrocknet.

Die so vorbereitete Masse wurde zerrieben, in kleinen Mengen in flache Schälchen eingewogen, in einem geräumigen leeren Exsikkator stehen gelassen und nach verschiedenen Zeiten gewogen. Hierauf wurde das Verwitterungsprodukt in Wasser gelöst und nach Entfernung der Ferrozyanionen durch Fällung mit Eisenammoniumalaun der Salzsäuregehalt fällungsanalytisch mit Silbernitrat bestimmt. Die Gesamtgewichtsabnahme, vermindert um den Salzsäureverlust, ergibt die Gewichtsmenge des abgegebenen Alkohols. Diese Verluste wurden auf molare Einheiten umgerechnet und ihre Werte neben anderen Daten in die Tabelle I eingetragen.

Tabelle I.

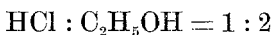
Einwage in Gramm	Gewichtsverlust		Im Rückstand		Verlust an		Verlust	
	nach Stunden	in g	in %	HCl %	C ₂ H ₅ OH %	HCl %	C ₂ H ₅ OH %	HCl : H ₅ OH
1. 0·1263	0	—	—	13·06	49·16	—	—	—
2. 0·4500	1·5	0·0285	6·33	11·26	44·63	1·80	4·53	1·00 : 1·99
3. 0·4212	2	0·0429	10·19	10·10	41·93	2·96	7·23	1·00 : 1·94
4. 0 5030	2·5	0·0663	13·18	9·40	39·64	3·66	9·52	1·00 : 2·06
5. 0·5310	3·5	0·0785	14·78	8·80	38·64	4·26	10·52	1·00 : 1·96
6. 0·4663	5	0·1002	21·55	6·87	33·80	6·19	15·36	1·00 : 2·00
7. 0·5487	6·5	0·1310	24·00	6·16	32·06	6·90	17·10	1·00 : 1·96
8. 0·5501	8	0·1286	23·37	5·31	33·54	7·75	15·62	1·00 : 1·61
9. 0·5860	10	0·1713	30·24	4·95	27·03	8·11	22·13	1·00 : 2·16

¹⁵ Die Säure wurde durch HCl aus einer wässrigen Lösung von K₄Fe(CN)₆ gefällt, über das Ätherat gereinigt und als Trialkoholat zur weiteren Verarbeitung in Alkohol gelöst.

	Einwage in Gramm	Gewichtsverlust		Im Rückstand		Verlust an		Verlust HCl : H ₅ O ₂	
		nach Stunden	in g	in %	HCl %	C ₂ H ₅ OH %	HCl %		C ₂ H ₅ OH %
10.	0·5860	12	0·2286	39·27	4·64	18·34	8·42	30·82	1·00 : 2·91
11.	0·6723	20	0·4092	60·73	0·71	0·78	12·35	48·38	1·00 : 3·10
12.	0·6500	34	0·3965	61·07	0·50	0·55	12·56	48·51	1·00 : 3·05
Mittel der Versuche						2—7 und 9	. . .		1·00 : 2·01
" " "						10—12		1·00 : 3·02

Der Zerfall des Buffschen Körpers geht, wie die Tabelle I zeigt, anfangs unter Abspaltung von zwei Alkoholmolekülen mit je einem Molekül Salzsäure vor sich. Erst nach längerem treten HCl und C₂H₅OH im Molverhältnis 1 : 3 aus. Da gleichzeitig der Salzsäuregehalt bis auf einen kleinen Rest abfällt (Versuch 10—12), zeigt dieses Verhältnis den vollständigen Zerfall der Buffschen Verbindung unter Hintanlassung freier Ferrozyanwasserstoffsäure (die geringe Mengen Salzsäure und Alkohol adsorbiert enthält) an.

Am häufigsten und in bester Annäherung ist das Molverhältnis



zu beobachten. Es zerfällt demnach der Buffkörper, der auf zwei Moleküle Salzsäure sechs Moleküle Alkohol enthält, unter Abgabe von n (HCl + 2 C₂H₅OH) anfangs in eine andere alkoholhaltige feste Verbindung. Als solche kommt in erster Linie, wobei $n = 2$ wird, ein Dialkoholat in Betracht. Diese Verbindung Fe(CN)₆H₄·2 C₂H₅OH besteht neben unverändertem Buffkörper unter den gegebenen Bedingungen und gibt, solange dieser noch anwesend ist oder das Gleichgewicht sonstwie nicht gestört wird, keinen Alkohol ab. Sorgt man, den Versuchsbedingungen entsprechend, für die Erneuerung des Gasraumes (Öffnen des Exsikkators), so zerfällt der Buffsche Körper vollständig in das Dialkoholat, welches bei fortschreiten der Gleichgewichtsstörung direkt oder über Zwischenstufen in die alkoholfreie Ferrozyanwasserstoffsäure übergeht.

Das Vorliegen des Verlustverhältnisses 1 : 2 könnte auch zum Schlusse führen, daß ursprünglich nur einmal (HCl + 2 C₂H₅OH) aus je einem Buffmolekül abgegeben wird, so daß Fe(CN)₆H₄·HCl·(C₂H₅OH)₄ als erstes Zerfallsprodukt entsteht. Eine Verbindung dieser Formel dürfte jedoch kaum bestehen und ihre Existenz durch die Literatur bisher nicht zu beweisen sein.

Aber auch das Dialkoholat, aus einem Buffschen Moleküle durch Abgabe von 2 (C₂H₅OH·HCl) und 2 C₂H₅OH entstanden, ist noch nicht beschrieben worden, denn Bayer und Villiger isolierten nur das Trialkoholat und nahmen die Existenz des Tetraalkoholats der Ferrozyanwasserstoffsäure als wahrscheinlich an.

Es sprechen also die Zerfallserscheinungen des Buffschen Körpers nicht bloß gegen dessen „äther-“ oder „esterartige“ Natur, sondern es lassen deren quantitative Auswertungen auch auf das Vorliegen bisher unbekannter Alkoholverbindungen der Hexazyanoferrosäure schließen.

Die Alkoholferrozyanide.

Die quantitative Verfolgung des Zerfalles des von Bunsen hergestellten Körpers läßt, wie oben erwähnt wurde, auf die Existenz eines Hexazyanoferrosäure-dialkoholats schließen. Durch die angeführten Versuche ist jedoch noch nicht erwiesen, ob diese Verbindung unmittelbar oder über ein niedrigeres Alkoholat in die freie komplexe Säure übergeht. Ebenso wenig kann aus den angegebenen Daten Bestimmtes über die Natur der Alkohol-Ferrozyanwasserstoff-Verbindungen ausgesagt werden.

Die folgenden Versuche erstreben eine Klärung der angeführten Punkte.

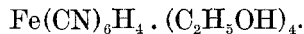
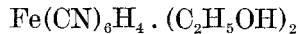
Es wurden mittels eines Differential-Tensiometers Dampfdruckmessungen von Ferrozyanwasserstoffsäureproben mit verschiedenem Alkoholgehalt vorgenommen. Als Sperrflüssigkeit diente metallisches Quecksilber. Der Apparat wurde mittels einer rasch wirkenden Quecksilberluftpumpe auf etwa 2 mm Druck evakuiert. Die Versuche wurden nach dem Zuschmelzen des evakuierten Apparates in einem Wärmebad bei 25° C ausgeführt. Der Druck der Alkoholate wurde gegen alkohol- und wasserfreie Ferrozyanwasserstoffsäure gemessen, die Differenz direkt abgelesen und ohne Korrektur in die Tabelle II eingetragen.

Die Berechnung der Anzahl Alkoholmoleküle der Substanz vor dem Versuch wurde auf Grund des gravimetrisch ermittelten Eisengehaltes der Probe vollzogen. Die nach dem Versuch noch vorhandenen Alkoholmengen wurden durch Bestimmung des Gewichtsverlustes bis zur Konstanz des Rückstandes $H_4Fe(CN)_6$ sowie durch Ermittlung von dessen Eisengehalt festgestellt.

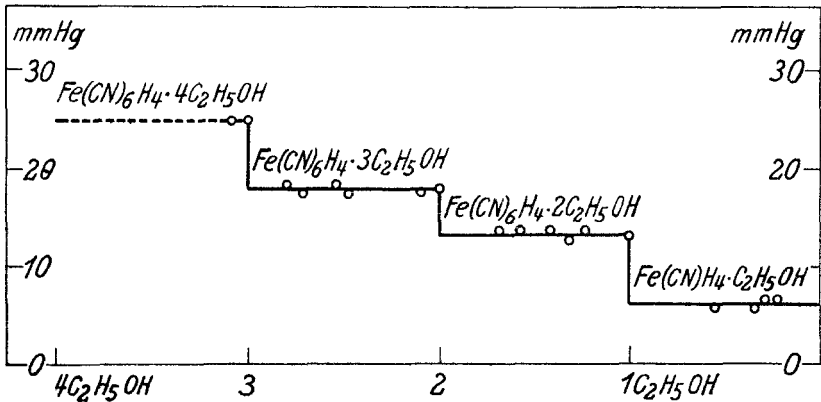
Tabelle II.

Vers. Nr.	Fe-Gehalt	Trockenverlust	Alkoholgehalt		Spannung in mm Hg	FeC ₆ H ₄ mit
	vor dem Versuch %	nach dem Versuch %	bei Beginn Mol	am Ende Mol		
1	15·61	39·00	3·07	3·00	25·0	4 C ₂ H ₅ OH
2	16·23	34·96	2·78	2·52	18·5	
3	16·32	30·83	2·74	2·09	18·0	
4	17·54	30·00	2·49	2·01	18·0	3 C ₂ H ₅ OH
5	18·96	23·53	1·69	1·43	13·5	
6	19·28	18·83	1·58	1·25	13·5	2 C ₂ H ₅ OH
7	20·18	17·55	1·30	1·00	13·0	
8	23·60	7·00	0·43	0·36	5·5	1 C ₂ H ₅ OH
9	24·30	4·78	0·28	0·24	6·5	

Diese Tabelle läßt ebenso wie das aus ihr abgeleitete unten eingefügte Schaubild drei bzw. vier Stufen in der Zersetzungsspannung der Ferrozyanwasserstoff-Alkohol-Verbindungen erkennen. Sie entsprechen den Verbindungen



Die letzte Verbindung läßt sich nicht mehr mit völliger Sicherheit aus den Tensionsmessungen ableiten, da sie, wie Bayer und Villiger hervorheben, wahrscheinlich bereits flüssig ist und auch eine relativ hohe Spannung aufweist. Die Dampfspannung des reinen Alkohols beträgt bei 25° 59 mm¹⁶.



Die Tensionsmessungen bestätigen mithin den aus den Analysen der Zerfallsprodukte gefolgerten Zerfallsverlauf des Buffschen Körpers unter Alkohol- und Salzsäureabspaltung unter Hinterlassung eines Dialkoholats der Ferrozyanwasserstoffsäure. Daß bei dieser Zersetzung die Tetra- und Trialkoholverbindungen nicht beobachtet werden konnten, läßt schließen, daß die Zersetzungsspannung dieser beiden Alkoholate größer als jene des Buffschen Körpers ist, so daß unter den Bedingungen, bei welchen der letztere primär 2 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{HCl}$) abspaltet, das entstehende Tetraalkoholat sofort ein bzw. zwei Moleküle Alkohol abgibt. Erst das Dialkoholat zeigt eine niedrigere Zersetzungsspannung und kann beim Zerfall des Buffschen Körpers nachgewiesen werden.

Die Bedeutung der Meßergebnisse liegt jedoch darin, daß die vier nachgewiesenen Alkoholverbindungen als salzartige Produkte der Ferrozyanwasserstoffsäure aufzufassen sind und als

¹⁶ Landolt, Tabellen.

solche dem primären, sekundären, tertiären und quartärnären Salz der komplexen Säure mit der Base Alkohol entsprechen.

Sollte die Bindung der Alkoholmoleküle anders als salzartig vor sich gehen, so wäre eine (wohl schwer zu erbringende) Erklärung notwendig, daß sich die einzelnen Verbindungen stets nur um ein Molekül Alkohol voneinander unterscheiden, und daß die alkoholreichste, entsprechend der Vierwertigkeit der Säure, vier Moleküle Alkohol gebunden enthält.

Mithin bestätigen diese Resultate die Ansicht von Bayer und Villiger über den salzartigen Charakter der Zyanometallsäurealkoholate und ermöglichen die Auffassung des Buffschen Körpers analog der Bunsen-Verbindung als Doppelsalze von ferrozyanwasserstoff- und salzsaurem Äthoxonium bzw. Ammonium. Denn aus dem Vorliegen salzartiger Verbindungen zwischen der Hexazyanoferrosäure und dem Alkohol wird die Existenzmöglichkeit von salzsaurem Alkohol gleichfalls zur Wahrscheinlichkeit. Ein Beweis der salzartigen Natur von $C_2H_5OH \cdot HCl$ ergibt sich schließlich aus dem Nachweis von Äthoxoniumionen in alkoholischer Salzsäure. Diese treten tatsächlich beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in Äthylalkohol auf, denn hiebei fällt bei Gegenwart von gelöster Hexazyankobaltisäure nicht die freie Säure selbst, sondern ihr Trialkoholat aus, das nach Bayer und Villiger und den oben für die Alkoholate der Hexazyanoferrosäure gezogenen Schlüssen als tertiäres Äthoxoniumsalz der komplexen Säure aufzufassen ist. So wie die Fällung von freier Hexazyankobaltisäure nach dem Massenwirkungsgesetz durch das Auftreten von Wasserstoffionen gefördert wird, findet nach demselben Gesetz die Ausscheidung der Äthoxoniumverbindung an Stelle der freien Säure bei dem beschriebenen Vorgang in der Bildung von $[C_2H_5OH \cdot H]^+$ -Ionen aus Salzsäure und Äthylalkohol eine Erklärung¹⁷.

Ist das Salz $[C_2H_5OH \cdot H]Cl$ unter den normal herrschenden Bedingungen im freien Zustand nicht existenzfähig, so erhöht Komplexbildung (Eintritt in ein Doppelsalz) seine Beständigkeit, bzw. schützt es vor dem Zerfall, so daß es als Baustein einer Verbindung höherer Ordnung zu beobachten ist. Dies scheint im Buffschen Körper der Fall zu sein.

Der Buffsche Körper und das Bunsensalz in wässriger Lösung.

Die Analogie zwischen Bunsensalz und Buffkörper erfährt durch die Untersuchung der wässrigen Lösungen dieser Stoffe eine weitere Bestätigung.

Zunächst wurde das analytische Verhalten des Bunsensalzes festgestellt. Es wurde nach den Angaben von Bunsen¹⁸ aus

¹⁷ Hierüber: F. Hözl, Th. Meyer und F. Viditz, die Alkylierung der Hexazyankobaltisäure. Erscheint demnächst in diesen Heften.

¹⁸ Bunsen. J. pr. Chem. (2) 31, 434, J. 1835, 588, B. 21, 934.

Ammoniumferrozyanid und überschüssigem Ammonchlorid aus wässriger Lösung bereitet und durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Eine vollständige Analyse bestätigt seine Identität mit $\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{NH}_4)_4 \cdot 2 \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$:

Ber.: Fe 12·55, C 16·18, H 5·44, N 37·77, NH_3 22·96, Cl 15·93 %.

Gef.: Fe 12·81, C 16·37, H 5·24, N 37·80, NH_3 22·91, Cl 16·04 %.

Die Eisenbestimmung wurde nach Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure in üblicher Weise ausgeführt. Ammoniak wurde nach Kjeldahl bestimmt, C, H und N durch die mikrochemische Elementaranalyse bestimmt. Zur Ermittlung des Chlorgehaltes wurde eine gegebene Menge des Salzes in Wasser gelöst, mit Eisenammoniumalaun Ferriferrozyanid gefällt und abfiltriert und schließlich das Filtrat mit Silbernitrat und Rhodanammonium titriert.

Wie bereits der Vorgang bei der Chlorbestimmung erkennen läßt, fallen mit Ferriionen nur die Ferrozyanionen aus, während die Chlorionen in Lösung bleiben.

Bei der Fällung mit Silber ist ein Verbrauch von sechs oder vielleicht nur von vier Atomen Silber pro Molekül Bunsensalz zu erwarten. Der Niederschlag kann a priori einheitlich sein oder ein Gemisch darstellen. Z. B.:

1. $[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{Ag}_4 \cdot 2 \text{AgCl} = \left[\text{Fe} \begin{smallmatrix} (\text{CN})_6 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{Ag}_6$.
2. $[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{Ag}_4$ und 2AgCl (Gemisch).
3. $[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{NH}_4\text{Cl})_2] \text{Ag}_4$ usw.

Der Versuch zeigte, daß bei der Fällung mit Silbernitrat pro Molekül Bunsensalz sechs Atome Silber verbraucht werden. Dies bringt die

Tabelle III.

Einwage	Verbrauch an Gefunden	0 1 n. AgNO_3 Berech. f. 6 Ag	MG ber. aus dem Ag-Verbrauch	MG von $\text{Ag}_6\text{FeCy}_6\text{Cl}_2$
<i>g</i>	<i>cm³</i>	<i>cm³</i>		
0·1520	20·10	20·02	931·1	930·04
0·1552	20·53	20·43	929·6	
		Im Mittel	930·35	930·04

Zur Entscheidung, ob der Niederschlag ein Gemisch darstellt oder einheitlich ist und etwa der Formel $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cl}_2] \text{Ag}_6$ entspricht, wurden fraktionierte Fällungen ausgeführt, wobei sowohl die verbrauchte Silbernitratlösung gemessen als auch der Niederschlag nach der Isolierung und dem Trocknen gewogen wurde. Daraus wurde der Silbergehalt der einzelnen Fraktionen berechnet. Die Werte bringt die Tabelle IV.

Aus ihr ist zu entnehmen, daß die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen eine verschiedene ist. Die ersten zwei Drittel erweisen sich als $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, die Restfraktion als AgCl .

Die Komplexfestigkeit des Bunsensalzes ist demnach eine recht geringe. Es zerfällt in wässriger Lösung — zumindest in Gegenwart des Fällungsmittels Silbernitrat — vollständig in $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $2 \text{NH}_4\text{Cl}$.

Ganz gleich liegen die Verhältnisse beim Buffschen Körper. Er gibt, in Wasser gelöst, die Chlorreaktionen neben denen der Ferrozyanionen. Für die Zusammensetzung der Silberfällung kommen einheitliche Körper oder Gemische, die den beim Bunsensalz angeführten Möglichkeiten entsprechen, in Betracht. Sie würden 4 oder 6 Ag pro Molekül des Buffschen Körpers verbrauchen. Bewirken bereits zwei Atome Silber eine vollständige

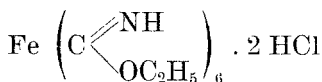
Tabelle IV.

Nr.	Ein- wage in g	0·1 n. AgNO ₃ - Ver- brauch in cm ³	Gewicht d. Fraktion			Ag-Gehalt d. Fraktion			Ag-Gehalt in %		
			1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	0·3000	11·31	0·1850			0·1231			66·75		
			20·4			0·3339			66·02		
			7·75			0·1118			75·01		
2	0·2575	22·52	0·3605			0·2433			67·45		
			4·25			0·0674			68·00		
			7·66			0·1091			75·75		
						Gefunden im Mittel			67·10 — 75·38		
			Ber. f. Ag ₄ [Fe(CN) ₆]			67·20 — —					
			„ „ AgCl			75·26					

Tabelle V.

	Ein- wage in g	0·1 n. AgNO ₃ - Ver- brauch in cm ³	Gewicht d. Fraktion			Ag-Gehalt d. Fraktion			Ag-Gehalt in %		
			1	2	3	1	2	3	1	2	3
0·5675	40·0	0·6440				0·4320			67·10		
			10·0			0·1449			74·70		
			11·1			0·1598			75·25		
Gef.:	61·1					Gefunden			67·10 75·25		
Ber. f.						Ber. f. Ag ₄ Fe(CN) ₆			67·20		
6 At. Ag	61·1					„ „ AgCl			75·26		

Fällung und bleibt ein Überschuß des Fällungsmittels ohne sofortige Einwirkung, so könnte die untersuchte Verbindung als salzsaurer Iminoäther



aufgefaßt werden.

Tatsächlich wurden sechs Atome Silber von einem Molekül des Buffschen Körpers verbraucht. Der Niederschlag besteht, wie aus der Tabelle V hervorgeht, aus einem Gemisch Silberferro-

zyanid und Silberchlorid im molaren Verhältnis von 1:2. Anfangs fällt entsprechend seiner geringeren Löslichkeit Ferrozyansilber aus und erst auf Zusatz des letzten Drittels der zur restlosen Fällung notwendigen Silbernitratmenge geht reines Silberchlorid in den Niederschlag.

In wässriger Lösung erleidet demnach der Buffkörper eine Spaltung, welche der des Bunsensalzes völlig analog ist. Mit Silberionen entstehen in beiden Fällen identische Fällungsprodukte. Dem Buffschen Körper, dessen Doppelsalznatur nach den angeführten Beobachtungen feststeht, kommt nur eine geringe Komplexfestigkeit zu.

Zur Ermittlung der Konstitution dieser Klasse komplexer Körper sind chemische und physikalische Untersuchungen der nichtwässrigen Lösungen eingeleitet, von denen demnächst berichtet werden soll.

Zusammenfassung.

Der Buffsche Körper erleidet in wässriger Lösung keine Verseifung, denn seine Spaltung in Alkohol und freie Ferrozyan- und Chlorwasserstoffsäure erfolgt ohne Aufnahme von Wasser. Er ist somit kein Ester einer der angeführten Säuren. Auch seine Abbauprodukte sind nicht ester- oder ätherartig.

Die Dissoziation der Buffschen Verbindung ist jener des Bunsenkörpers völlig analog. Sie dient als Beleg der salzartigen Natur dieser Verbindungen. In beiden Fällen liegen Doppelsalze vor, die nur eine geringe Komplexfestigkeit aufweisen.

Der Zerfall des Buffschen Körpers an der Luft entspricht vollständig seiner Spaltung in wässriger Lösung. Trocken aufbewahrt geht das Doppelsalz bei gewöhnlicher Temperatur primär in eine feste Verbindung von einem Molekül Hexazyanoferrosäure mit zwei Molekülen Äthylalkohol über, die weiter zur freien Komplexsäure verwittert.

Aus Dampfdruckmessungen folgt, daß die Ferrozyanwasserstoffsäure vier Verbindungen mit Alkohol bildet. Sie enthalten stets ein Molekül Säure und unterscheiden sich voneinander und von der freien Säure jeweils um den Gehalt von einem Molekül Alkohol. Sie sind salzartiger Natur und als primäres, sekundäres, tertiäres und quartärnäres Salz der vierbasischen Hexazyanoferrosäure mit der Base Alkohol oder als die Äthoxoniumsalze der angeführten Säure aufzufassen.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. Anton Skrabal für die Überlassung von Arbeitsräumen zur Ausführung der vorliegenden Untersuchungen und deren Förderung durch Erteilung wertvoller Anregungen den aufrichtigsten Dank auszusprechen.