

# Die Beweglichkeit einiger eisenhaltiger Ionen

(I. Mitteilung)

## Vergleich einfacher und komplexer Eisensalze

Von

Franz Hölzl

Nach Versuchen mit Rosa Kügerl und Karl Rokitansky

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Jänner 1930)

### 1. Einleitung.

Der Satz von Stokes über die Proportionalität zwischen dem Radius eines Teilchens und seiner inneren Reibung in einer viskosen Flüssigkeit setzt kugelförmige Gebilde voraus. Seine Anwendung auf Elektrolyte in wässriger Lösung bestimmt die Beweglichkeit als Funktion des Halbmessers der auftretenden Ionen. Die experimentelle Auswertung dieser Regel läßt in diesem Fall häufig Anomalitäten beobachten, die bereits wiederholt als Hydratationserscheinungen gedeutet wurden<sup>1, 2</sup>.

Für die im folgenden behandelten einfachen und komplexen Ionen kann eine angenäherte Gültigkeit der Stokes'schen Formel mit Recht angenommen werden, denn es werden nicht lange kettenförmige Gebilde (etwa der organisch-aliphatischen Reihe) sondern atomare oder komplexe Metallionen der Koordinationszahl Sechs besprochen, die infolge des elementaren Baues oder der Oktaederanordnung der Liganden sich der Kugelgestalt bereits einigermaßen und durch Herausbildung von Wasserhüllen noch weitergehend nähern.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit Ionen des zwei- und des dreiwertigen Eisens. Dieses liegt als einfaches Kation oder in einigen komplexen Kationen und Anionen als Zentralatom vor. Von den Verbindungen höherer Ordnung wurden solche mit sechs gleichartigen und solche mit untereinander verschiedenen Liganden in den Bereich der Betrachtung gezogen.

Es wurde das Leitvermögen dieser Eisensalze in wässrigen Lösungen verschiedener Konzentration bei 25° C gemessen oder soweit überstimmende Angaben bereits vorlagen, die entsprechenden Zahlen aus den früheren Arbeiten übernommen.

<sup>1</sup> M. Born, Z. Elektroch. 36, 1920, S. 401. <sup>2</sup> H. Ulich, Fortschr. Chem., Phys. 18, Heft 10 (1926) u. a. m.

Aus diesen Werten wurde die Grenzleitfähigkeit  $\lambda_{\infty}$  mit Hilfe einer von P. Walden<sup>3</sup> vorgeschlagenen und viel verwendeten Näherungsformel

$$\lambda_{\infty} = \lambda_r \left( 1 + \frac{n_1 n_2 \cdot 0.692^2}{v^{\frac{1}{2}}} \right)$$

ermittelt, in welcher  $v$  die entsprechende Verdünnung und  $n_1$  und  $n_2$  die Wertigkeiten der beteiligten Ionen bedeuten. Nach P. Walden erlaubt diese Formel eine rasche Angabe der  $\lambda_{\infty}$ -Werte in guter Annäherung.

Zur Mittelbildung wurden fast ausschließlich nur die aus den Messungen in den Verdünnungen  $v = 32$  bis 1024 errechneten  $\lambda_{\infty}$ -Werte verwendet.

Aus der Grenzleitfähigkeit wurden die Beweglichkeiten der eisenhaltigen Ionen unter Einsatz der Beweglichkeit des zweiten am Aufbau des Salzes beteiligten Ions berechnet.

Die resultierenden Beweglichkeiten der eisenführenden Ionen wurden auf Äquivalente bezogen und miteinander verglichen. Fürs erste wurden die konduktometrischen Beobachtungen an Ionen, die zwar chemisch gleich gebaut sind, aber verschiedene elektrische Ladungen tragen, auf ihre Ionenradien zurückgeleitet und deren Ausmaße als wesentlich durch Hydratationserscheinungen mitbestimmt angenommen. Ferner läßt sich der Einfluß der Substitution einer Zyano- durch eine Nitrosogruppe in einer deutlichen Verringerung der Beweglichkeit erkennen, was wohl als Erhöhung der Hydratations-tendenz gedeutet werden darf. Außerdem zeigt sich, daß die Reibung der einfachen Ionen im Lösungsmittel größer als die der komplexen mit der Koordinationszahl Sechs ist, so daß auf Grund des Satzes von Stokes für diese trotz des komplizierteren Aufbaues ein kleinerer Ionenradius als für die Atomionen angenommen werden muß.

## 2. Eisen im Kation.

Die von Bredig gemessenen und von R. Lorenz<sup>4</sup> umgerechneten Leitfähigkeitswerte der nicht komplexen Ferro-salze ergeben für das Ferroion eine Beweglichkeit von  $l_{Fe^{++}} = 53.5$  rez. Ohm. Dieser Wert stimmt gut mit der aus den Messungen von S. Zimmermann<sup>5</sup> resultierenden Zahl von  $l_{Fe^{++}} \sim 55$  rez. Ohm überein. Deshalb wurde für die folgenden Vergleichszwecke die Beweglichkeit von  $\frac{1}{2} Fe^{++}$  bei 25° mit

$$\underline{l_{Fe^{++}} = 54 \text{ rez. Ohm}}$$

angenommen.

<sup>3</sup> P. Walden, Leitvermögen der Lösungen III. Teil, 1924, S. 37. <sup>4</sup> R. Lorenz, Z. anorg. Chem. 96, 1916, S. 231. <sup>5</sup> S. Zimmermann, Monatsh. Chem. 26, 1905, S. 1277, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 114, 1905, S. 1277.

Als Vertreter eines komplexen Kations mit zweiwertigem Eisen als Zentralatom und untereinander gleichen Begleitern wurde Hexamethylisonitrilferrochlorid in wässriger Lösung gemessen. Das Salz wurde aus dem Rohprodukte der Methylierung, das bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf Ferrozyankalium entsteht und neben methylschwefelsauren hauptsächlich schwefelsaure Verbindungen der Hexamethylisonitrilferrobase enthält<sup>6</sup>, durch Verseifung des Methylsulfations mit Salzsäure am Wasserbad unter gleichzeitiger Zugabe von Bariumchlorid gewonnen<sup>7</sup>. Aus dem trockenen Eindampfrückstand wurde das Salz mit Methylalkohol ausgezogen, aus Methylalkohol und schließlich aus Wasser umkristallisiert, getrocknet und wasserfrei eingewogen. Für die Verbindung, die zwei durch Silberion sofort fällbare Chlorionen enthält, wurde die Formel



angenommen. Ihre Bruttozusammensetzung ist an anderer Stelle analytisch bewiesen worden<sup>8</sup>.

Die Leitfähigkeitsmessungen<sup>9</sup> ergaben bei 25° C für



in den Verdünnungen

$v = 16$	32	64	128	256	512	1024
$\kappa = 7.84$	4.23	2.24	1.18	0.608	0.313	0.158
$\lambda = 125.4$	135.4	143.4	151.0	155.6	160.3	161.8
$\lambda_\infty = -$	168.4	168.4	169.4	169.0	169.0	168.8

*Im Mittel*  $\lambda_\infty = 169$ .

Die Ermittlung der Differenz  $\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 161.8 - 135.4 = 26.4$  spricht für die Zweiwertigkeit des Kations und für die aufgestellte Formel  $[\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_6]\text{Cl}_2$ .

Die Beweglichkeit des Kations  $\frac{1}{2} [\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_6]^{++}$  ergibt sich für äußerste Verdünnung unter Einsatz der Zahl von R. Lorenz<sup>10</sup> für  $l_{\text{Cl}^-} = 76.6$  zu

$$l_{\text{Kat.}} = 169 - 76.6 = 92, \dots$$

Der Vergleich dieser Zahl mit der Beweglichkeit des nicht komplexen Kations  $\frac{1}{2} \text{Fe}^{++}$ , die nach den vorliegenden Messungen zu 54 angenommen wurde, zeigt, daß das einfache Ferroion langsamer wandert als das mit sechs Isonitrilgruppen beschwerte Kation  $[\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_6]^{++}$ .

Nach der Stokes'schen Formel verhält sich der Radius des einfachen Ferroions zu dem des komplexen Kations, dessen

<sup>6</sup> E. G. Hartley, Journ. Chem. Soc. London 97, S. 1066. <sup>7</sup> F. Hölzl, Monath. Chem. 43, 1927, S. 75, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 75. <sup>8</sup> E. G. Hartley sowie F. Hölzl, l. c. <sup>9</sup> Nach Versuchen mit R. Kügerl. <sup>10</sup> R. Lorenz und Michael, 1921

Zentralatom Eisen (2) sechs Neutralteile (Isonitrilmoleküle) im Koordinationsraum umlagern, nahezu wie 2:1 (genauer wie 9·2:5·4). Vom Standpunkt der Solvatationstheorie ist mithin dem einfachen Ion ( $\text{Fe}^{++}$ ), dessen elektrostatische Kräfte gegen das Solvens Wasser nicht durch koordinativ gebundene neutrale Liganden abgeschirmt werden, eine erhöhte Hydratation zuzuerkennen.

Die Äquivalentbeweglichkeit des Ferriions  $\frac{1}{3}\text{Fe}^{+++}$  errechnet sich aus den Messungen mit Eisenchloridlösungen von N. Bjerrum<sup>11</sup> bei 25° C für  $\frac{1}{3}\text{Fe}^{+++}$  zu

$$\underline{l_{\text{Fe}^{+++}} = 145 - 76 \cdot 6 = 68, \dots}$$

Der Radius dieses Ions bleibt gegen den des Ferroions scheinbar im Verhältnis von 54:68 zurück. Allerdings ist hier neben der Hydratation auch die Änderung des Ionenradius durch die Vergrößerung der elektrischen Aufladung in Betracht zu ziehen.

Versuche, ein dem Hexamethylisonitrilferrochlorid analoges Ferrisalz herzustellen, scheiterten. Sie führten in Übereinstimmung mit den Angaben von E. G. Hartley<sup>12</sup> zu Produkten des zweiwertigen Eisens. Es wurde daher von einem Vergleich komplexer Ferro- und Ferriionen mit gleichartigen Neutralteilen im Koordinationsraum Abstand genommen.

### 3. Eisen im Anion.

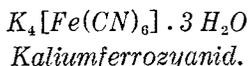
Zu den stabilsten Verbindungen höherer Ordnung des zwei und des dreiwertigen Eisens gehören dessen Zyanosalze mit der Koordinationszahl Sechs. Sie erlauben auf Grund ihrer geringen Zerfallstendenz typische Komplexverbindungen in den Vergleich mit einfachen Eisensalzen zu ziehen.

Deshalb wurde aus Leitfähigkeitsmessungen von Hexacyanoferro- und -ferrisalzen deren Grenzleitfähigkeit und aus dieser die Beweglichkeit der komplexen Ionen bestimmt. Die gewonnenen Zahlen bestätigen vielfach bereits vorliegende Messungen.

Neben diesen Vertretern komplexer Ionen mit vollkommen symmetrischem Bau wurde das gleichfalls stark komplexe Nitroprussidion in den Vergleich einbezogen. Es enthält neben den fünf untereinander gleichartigen Zyanresten eine Nitroso-Gruppe. Die Meßresultate lassen somit in diesem Falle den Einfluß der Substitution einer der sechs Zyanogruppen des Hexacyanoferrisalzes durch einen andersartigen Liganden (NO-Gruppe) erkennen. Dieser Austausch der Begleiter des Zentralatoms ist mit einer Störung der Symmetrie verbunden.

<sup>11</sup> N. Bjerrum, Z. phys. Chem. 59, 1907, S. 530. <sup>12</sup> E. G. Hartley, Journ. chem. Soc. London 163, S. 1196.

Die Messungen stimmen, wie weiter unten angeführt wird, zum Teil mit älteren Angaben befriedigend überein und lassen auf eine Vergrößerung des scheinbaren Ionenradius (der Hydratation) durch die Einführung der NO-Gruppe schließen.



Es wurde die Leitfähigkeit von  $\frac{1}{4} K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$  in den Verdünnungen  $v = 32$  bis 1024 bei 25° gemessen<sup>13</sup> und nach der Waldenschen Formel der Grenzwert ermittelt:

$v = 32$	64	128	256	512	1024
$\lambda = 117.0$	130.0	141.7	149.3	155.8	161.5
$\lambda_\infty = -$	174.8	176.2	175.8	175.0	175.5

*Im Mittel  $\lambda_\infty = 175.5$ .*

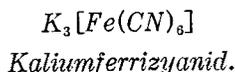
Bringt man von  $\lambda_\infty = 175.5$  den Durchschnittswert für  $l_{K^+} = 74.7$  in Abzug<sup>14</sup>, so verbleiben für die Beweglichkeit von  $\frac{1}{4} [Fe(CN)_6]^{4-} =$

$$l_{An} = 100.8 \text{ rez. Ohm.}$$

Dieser Wert schließt sich am besten der Zahl an, die sich aus den konduktometrischen Untersuchungen der Natriumferrozyanidlösungen durch H. C. Jones und West<sup>15</sup> zu  $l_{An} = 151 - 50.7 = 100.3$  ermitteln läßt<sup>16</sup>.

Der Vergleich dieses Wertes mit der Beweglichkeit von  $\frac{1}{2} Fe^{++}$  besagt, daß unter Zugrundelegung der Stokeschen Formel dem komplexen Ferrozyanion in wässriger Lösung bei weitestgehender Verdünnung nur etwa der halbe scheinbare Durchmesser des Ferroions zukommt.

Auch das dreiwertige Eisen läßt ähnliche Verhältnisse erkennen, sobald man die Beweglichkeit des Ferriions der des Hexazyanoferriations gegenüberstellt:



Die Messung des Leitvermögens<sup>17</sup> bei 25° ergab für  $\frac{1}{3} [Fe(CN)_6]K_3$  in den Verdünnungen

<sup>13</sup> Versuche mit R. Kügerl. <sup>14</sup> R. Lorenz, Z. anorg. Chem. 179, 1921; F. Meyer, Z. phys. Chem. 102, 1922, S. 387. <sup>15</sup> H. Jones und West, Am. Chem. J. 34, 1905, S. 357. <sup>16</sup> P. Walden, Leitvermögen der Lösungen, 1924, I. Teil, S. 338. <sup>17</sup> Versuche mit R. Kügerl.

$v = 16$	32	64	128	256	512	1024
$\lambda =$	129·7	138·4	146·6	153·5	158·6	163·6
$\lambda_{\infty} =$		174·8	171·0	173·0	173·0	174·2

Im Mittel  $\lambda_{\infty} = 173·6$  rez. Ohm.

Dieser Wert stimmt mit dem, der aus den Messungen von P. Walden<sup>18</sup> folgt, gut überein:  $\lambda_{\infty} = 173$ .

Die Beweglichkeit für  $\frac{1}{3} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-}$  errechnet sich zu

$$\lambda_{\text{An}} = 97·3 \text{ rez. Ohm.}$$

Nach den Zahlen von N. Bjerrum<sup>19</sup> beträgt die Beweglichkeit von  $\frac{1}{3} \text{Fe}^{+++}$  68·4 rez. Ohm. Der scheinbare Ionenradius des elementaren Ferriions verhält sich zu dem des komplexen Hexazyanoferriations etwa wie 10 : 7 Ohm.

Wird als Ursache dieses Unterschiedes der (scheinbaren) Ionengrößen in wässriger Lösung in erster Linie ein verschiedener Hydratationsgrad angenommen, so zeigt das Beispiel von Ferro- und Ferriion in Gegenüberstellung zu den Anionen der Hexazyanoferro- und -ferrisalze, daß eine Umhüllung des Zentralatoms mit negativen Liganden gleichfalls eine Verringerung der Hydratation im Lösungszustand hervorruft.

Über die Nitroprusside liegen mehrere konduktometrische Arbeiten vor. Die eigenen Zahlen decken sich mit den Werten von P. Walden<sup>20</sup> befriedigend, weichen aber zum Teil beträchtlich von den Angaben von Burrow und Turner<sup>21</sup> ab.

Auf Grund von Literaturangaben lassen sich die Nitroprusside der Alkali- und Erdalkalimetalle durch Kochen von Nitroprussidzink mit den Laugen der angeführten Metalle gewinnen. Nach Hofmann<sup>22</sup> wird jedoch in alkalischer Lösung in der Wärme das dreiwertige Eisen leicht zu zweiwertigem reduziert und gleichzeitig die NO-Gruppe zu  $\text{NO}_2$  oxydiert.

Aus diesem Grund wurde zur Darstellung der verschiedenen Nitroprusside aus Nitroprussidnatrium ein Weg eingeschlagen, der über die freie Säure bzw. deren Diäthoxoniumsalz führt.

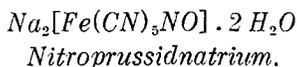
Versetzt man eine möglichst konzentrierte Lösung<sup>23</sup> von  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  mit ungefähr dem  $1\frac{1}{2}$ fachen Volumen konzentrierter Salzsäure, so scheidet sich zuerst Natriumchlorid in größeren Mengen ab. Dieses wird abfiltriert und das Filtrat mit ziemlich viel Äther versetzt. Nach einigen Minuten beginnt beim Rühren das Diäthoxoniumsalz (Ätherat) auszufallen. Es

<sup>18</sup> P. Walden, Z. physikal. Chem. 1, 1887, S. 529. <sup>19</sup> N. Bjerrum, Z. physikal. Chem. 59, 1907, S. 350. <sup>20</sup> P. Walden, Z. anorg. Chem. 23, 1900, S. 375. <sup>21</sup> Burrow und Turner, Journ. chem. Soc. London 115, 1919, S. 1429. <sup>22</sup> Hofmann, Liebigs Ann. 372, 1900, S. 98. <sup>23</sup> Nach Versuchen mit K. Rokitsansky.

scheidet sich als sehr voluminöser Niederschlag aus. Dieser wird abgenutscht, mit Äther wiederholt gewaschen und auf der Nutsche durch Durchsaugen von trockener Luft einigermaßen getrocknet. Dann wurde der Niederschlag in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung in der Kälte mit einer Aufschlammung von Bariumkarbonat versetzt. Unter kräftiger Kohlensäureentwicklung findet der Austausch von Diäthoxonium- gegen Bariumion statt.

Nach dem Abfiltrieren vom überschüssigen Karbonat wurde die schön rote Lösung bei niederer Temperatur (etwa 5°) im Exsikkator zur Kristallisation gebracht. Das Bariumsalz scheidet sich in prachtvollen, bis 1½ cm großen, tiefroten Kristallen aus, die sechs Kristallwasser enthalten. Sie verwittern äußerst leicht und wurden deshalb in einem mit Wasser beschickten Exsikkator aufgehoben.

Aus Nitroprussidbarium wurden durch doppelten Umsatz mit den äquivalenten Mengen der verschiedenen Metallsulfate und folgende Kristallisation die anderen Nitroprusside aus dem Filtrate gewonnen.



Die Messung des Leitvermögens bei 25° C ergab für ½ Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] · 2 H<sub>2</sub>O in den Verdünnungen

<i>v</i> = 16	32	64	128	256	512	1024	2048
$\lambda^{24} = 89.9$	98.0	103.3	108.4	111.9	114.8	116.3	119.0
$\lambda_{\infty}^{24} = -$	--	121.1	121.4	121.6	122.0	121.5	122.1
$\lambda^{25} = 91.1$	96.6	101	105	109	112	115	119
$\lambda_{\infty}^{25} = 123$	120	119	118	119	118	120	123

*Im Mittel*<sup>24</sup>  $\lambda_{\infty} = 121.6$  rez. *Ohm*,

" " <sup>25</sup>  $\lambda_{\infty} = 121$  " "

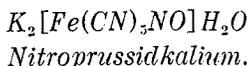
Die Beweglichkeit des Anions ergibt sich hieraus unter Benützung des von P. Walden<sup>26</sup> angeführten Wertes für  $l_{\text{Na}^+} = 50.7$  zu

$$l_{\text{An}} = 70.9 \text{ rez. Ohm bzw. zu}$$

$$l_{\text{An}} = 70.3 \text{ " "}$$

oder im Mittel zu

$$l_{\text{An}} = 70.6 \text{ rez. Ohm.}$$



Die Messungen für ½ K<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] bei 25° C ergaben in den Verdünnungen

<sup>24</sup> Nach Versuchen mit R. Kürgerl. <sup>25</sup> Nach Versuchen mit K. Rokitsansky

<sup>26</sup> P. Walden, Z. anorg. Chem. 23, S. 375.

$v = 16$	32	64	128	256	512	1024	2048
$\lambda^{24} = 109\cdot0$	119·3	124·8	130·9	135·2	137·9	140·1	142·0
$\lambda_{\infty}^{24} = -$	—	146·0	145·4	145·7	146·2	146·4	146·1
$\lambda^{25} = 113$	120	125	130	134	138	141	—
$\lambda_{\infty}^{25} = -$	—	146	145	145	146	147	—

Im Mittel  $^{24} \lambda_{\infty} = 146\cdot0$  rez. Ohm,

„ „  $^{25} \lambda_{\infty} = 146\cdot..$  „ „

Die Beweglichkeit des Anions  $\frac{1}{2} [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{--}$  ergibt sich hieraus unter Benützung des Durchschnittswertes  $^{14} l_{K+} = 74\cdot7$  zu

$$l_{An} = 71\cdot.. \text{ rez. Ohm.}$$

Diese Werte stimmen gut mit den Meßresultaten von P. Walden<sup>26</sup> überein, die für  $\frac{1}{2} [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{--}$  (aus dem Natriumsalz) eine Beweglichkeit von  $l_{An} = 70\cdot3$  rez. Ohm ergeben. Für die folgenden Vergleichszwecke wird der sich aus dem sehr schön kristallisierten Natriumsalz ergebende Wert  $l_{An} = 70\cdot6$  rez. Ohm verwendet, da das Kaliumsalz bedeutend schwieriger in so schön krisallisierte Form zu erhalten ist.

Erwähnt sei an dieser Stelle, daß die Messungen der Nitroprusside von G. T. Burrow und E. E. Turner<sup>27</sup>, wie P. Walden<sup>27</sup> anführt, Widersprüche enthalten. Im Gegensatz zu deren abweichenden Angaben über das Nitroprussidkalium fügen sich die eigenen Messungen der Lösungen dieses Salzes normal in die übrigen Werte ein, so daß zwischen den einzelnen hier untersuchten Nitroprussiden kein Konstitutionsunterschied besteht. Inwieweit das auch auf die anderen Salze der Nitroprussidwasserstoffsäure zutrifft, ist Gegenstand einer bereits in Angriff genommenen Untersuchung, von der später mitgeteilt werden soll.

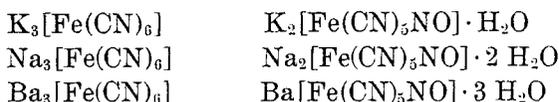
Durch die Substitution eines koordinierten Zyanrestes durch die Nitrosogruppe hat die Beweglichkeit des Ions eine bedeutende Verringerung erfahren. Unter Zugrundelegung der Stokes'schen Formel hat demnach durch diesen Vorgang eine Vergrößerung des scheinbaren Ionenradius stattgefunden. Es verhält sich der Durchmesser des Hexacyanoferriations zu dem des durch einen Neutralteil ausgezeichneten Nitrosopentazyanoferriations etwa wie 1·0 : 1·4.

In diesem Falle ist es naheliegend, von einer Zunahme der Hydratation zu sprechen und hierfür entweder den weniger symmetrischen Bau des Nitroprussidions oder den ungesättigten Charakter der Nitrosogruppe oder aber auch beide Umstände als Ursache anzusehen. Darüber können nebst einer Sichtung

<sup>27</sup> P. Walden, Leitvermögender Lösungen, 1924, III. Teil, S. 205.

des vorhandenen Materials weitere Beobachtungen entscheiden, von denen demnächst berichtet wird.

An dieser Stelle sei nur noch angeführt, daß für eine erhöhte Hydratation des Nitroprussidions die Existenz einer Reihe kristallisierter Nitroprussidhydrate spricht, die unter Umständen beständig sind, unter welchen die entsprechenden Hexazyanoferrisalze nur wasserfrei existieren. Z. B.:



usw.

Die Erhöhung der Hydratationstendenz durch die Einführung des NO-Liganden bringt die Beweglichkeit des komplexen Ions sehr nahe an die des einfachen Ferriions heran. Immerhin fällt sie nicht ganz bis zum Werte des angeführten Elementarions ab, so daß stets noch von einer Schutzwirkung gegen maximale Hydratation durch Herausbildung einer Ligandenschale (Komplexionbildung) gesprochen werden kann.

#### 4. Theoretische Auswertung der Ergebnisse.

Die Ionen  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{=}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_6]^{++}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{--}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$  und  $\text{Fe}^{++}$  zeigen in der angeführten Ordnung eine Abnahme der äquivalenten Beweglichkeit in wässriger Lösung.

Unter Annahme der Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes nehmen somit deren scheinbare Ionenradien in der gleichen Reihenfolge, u. zw. im Verhältnis von 100 : 103 : 109 : 142 : 147 : 187 zu.

In dieser Reihe fallen die sehr nahe beieinander liegenden Werte (100 bis 109) der drei vollkommen symmetrisch gebauten Komplexionen  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{=}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--}$  und  $[\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_6]^{++}$  auf. Diese sehr beständigen Ionen besitzen die größte Beweglichkeit und mithin den kleinsten scheinbaren Radius. Sie können daher nur in einem relativ geringen Grade hydratisiert sein.

Diese Beispiele zeigen, daß die Umhüllung des Zentralatoms durch fest gebundene, negativ geladene oder neutrale Liganden eine Abnahme der elektrostatisch anziehenden Wirkung des Ions auf die Moleküle des Solvens (Wasser) hervorruft. Als Ursache kann eine Abschirmung der elektrostatischen Kräfte durch die Neutralteile oder die Verringerung der Ladungsdichte, die mit der Vergrößerung des Ionvolumens durch Komplexbildung Hand in Hand geht, betrachtet werden.

Durch den Herantritt von Wassermolekülen an positive Elementarionen entstehen nach Werner komplexe Aquokationen. Die Voraussetzungen zu deren Bildung sind z. B. beim Lösen einfacher Eisensalze in Wasser gleichfalls gegeben. Da

dem Ferro- und dem Ferriion im Vergleich mit deren Ionen höherer Ordnung in diesem Lösungsmittel eine bedeutend geringere Äquivalentbeweglichkeit zukommt, muß auf ein größeres Volumen der einfachen Ferro- und Ferriionen und mithin auf eine erhöhte Hydratation geschlossen werden. Nach den Ausführungen des letzten Absatzes ist diese nur bei einer geringeren abschirmenden Wirkung der unmittelbar gebundenen Ligandenhülle möglich.

Hieraus kann geschlossen werden, daß den Aquoliganden eine abweichend geartete — lockerere — Bindung als anderen Begleitern des Zentralatoms zuzuschreiben ist. Durch die losere Bindung wird die Schirmwirkung der koordinierten Hülle verringert, so daß eine größere Anzahl von Molekülen des Lösungsmittels gebunden werden kann. Somit wäre aus dem konduktometrischen Verhalten der verschiedenen Salze auf eine verschiedenartige — elektrostatische bzw. chemische — Bindung der Liganden zu schließen.

Die Verschiedenartigkeit der koordinativen Bindung bewährt sich jedoch nicht in der Weise, daß sich die chemische oder die elektrostatische Bindung auf eine bestimmte Gruppe von Liganden, erstere etwa nur auf Neutralteile, letztere nur auf elektrisch geladene Begleiter des Zentralatoms beschränkt. Diesen ist in erster Linie allerdings eine ionenartige, elektrostatische Bindung zuzuschreiben, die sich jedoch infolge einer graduell verschiedenen Verzerrung der Elektronenbahnen der Ionen mehr oder minder der homöopolaren, rein chemischen Bindungsform nähern und mithin alle Übergangsformen annehmen kann<sup>28</sup>. — Auch für elektroneutrale Liganden geht aus den angeführten Beispielen hervor, daß sie vom Zentralatom verschiedenartig gebunden werden können. Die Isonitrilmoleküle des Hexamethylisonitrilferrokomplexes werden in einem Maße ungleich fester gehalten als die Aquogruppen der Hydratationshülle des Ferroions, daß man schon auf Grund dieser Erscheinung einen qualitativen Unterschied der Bindungsart annehmen kann. Isonitril dürfte in ähnlicher Weise wie Ammoniak in den meisten Amminokomplexen vorwiegend durch Elektronentausch also chemisch gebunden sein, während die Aquogruppen, die bedeutend stärkere Dipole als die Ammoniakmoleküle ausbilden, vom Zentralatom hervorragend elektrostatisch angezogen und festgehalten werden<sup>29</sup>. — In ganz entsprechender Weise werden auch die Hydratwassermoleküle gebunden<sup>30</sup>.

(Erwähnt sei jedoch, daß die fortschreitende Substitution von  $\text{NH}_3$ - durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Gruppen im Koordinationsraum nicht immer mit einer Verringerung der Ionbeweglichkeit, d. h. mit

<sup>28</sup> R. Müller, Aufbau der chem. Verbindungen, Samml. Chem. Techn. Vorträge, XXX, 1927, S. 38. <sup>29</sup> R. Müller, l. c. S. 129 ff. <sup>30</sup> M. Born, Z. Elektrochem. 26, S. 401; Ztschr. Physik 1, 1920, S. 221.

einer Vergrößerung des Ionvolumens verbunden sein muß. So zeigt z. B.  $\frac{1}{3} [\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$  bei  $0.8^\circ$  eine Grenzleitfähigkeit von  $\lambda_\infty = 62.3$  rez. Ohm, während für  $\frac{1}{3} [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$  bei  $0.6^\circ$   $\lambda_\infty = 71.6^\circ$  beträgt<sup>31</sup>. Die Einführung einer zweiten Aquogruppe ist in diesem Falle mit einer Vergrößerung der Beweglichkeit verbunden.)

Schließlich mag in der Reihe der Beweglichkeiten der untersuchten Komplexionen noch auf deren Beständigkeit bzw. Komplexität hingewiesen werden. Unter den anionischen Komplexen kommt der Ferrozyanwasserstoffsäure die größte und der Nitroprussidwasserstoffsäure die geringste Beständigkeit zu. Das Ion der ersten Verbindung weist die größte, das der letztgenannten die geringste Beweglichkeit auf, während das Ferrizyanion sowohl in bezug auf Beständigkeit als auch auf Beweglichkeit eine Mittelstellung unter diesen Komplexen einnimmt.

Soweit die Hexamethylisonitrilferrosalze untersucht worden sind<sup>32</sup>, kommt ihnen eine sehr große Beständigkeit und Komplexität zu. Sie können hierin mit den Hexazyano-eisenkomplexen verglichen werden. Es läßt sich nicht nur die freie Base leicht gewinnen, sondern es erweisen sich ihre Salze selbst in Lösung, solange durch ein Reagens die Isonitrilgruppen selbst nicht zerstört werden, als äußerst beständig, so daß sie die gewöhnlichen Eisenreaktionen auch bei längerem Kochen nicht geben. Man kann auf Grund dieser qualitativen Angaben auf eine Bestätigung der oben angeführten Parallelität zwischen Komplexbeständigkeit und Beweglichkeit schließen.

Auch diese Beobachtung schließt sich gut an die Ausführungen über die (scheinbar) einfachen Eisenionen bzw. über deren Aquokomplexe an. Die hohe Komplexität ist demnach auch in diesem Fall von einer ausgesprochenen Schirmwirkung der Ligandenhülle begleitet.

### 5. Zusammenfassung.

Bei  $25^\circ\text{C}$  betragen die Beweglichkeiten von

$\frac{1}{2} \text{Fe}^{++}$ . . . . .	54	rez. Ohm
$\frac{1}{2} [\text{Fe}(\text{CH}_3\text{NC})_6]^{++}$ . . . . .	92.4	„ „
$\frac{1}{3} \text{Fe}^{+++}$ . . . . .	68.4	„ „
$\frac{1}{4} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{=}$ . . . . .	100.8	„ „
$\frac{1}{3} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--}$ . . . . .	97.3	„ „
$\frac{1}{2} [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{--}$ . . . . .	71	„ „

Unter Annahme der Gültigkeit des Stokes'schen Satzes auf diese Ionarten stellen sich die Radien der Ionen  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{=}$ :  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--}$ :  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{--}$ :  $\text{Fe}^{+++}$ :  $\text{Fe}^{++}$  in das Verhältnis von 100 : 103 : 109 : 142 : 147 : 187.

<sup>31</sup> Lorenz und Posen, Z. anorg. Chem. 96, 1916, S. 92. <sup>32</sup> Hartley, l. c.: F. Hölzl, l. c.

Dieses Radienverhältnis kann vorteilhaft und weitgehend durch die Hydratationslehre, also durch die Annahme eines verschiedenen Hydratationsgrades der einzelnen Ionen gedeutet werden.

Die Ligandenhülle der komplexen Ionen schirmt die elektrostatische Anziehung des Zentralatoms auf die Moleküle des Solvens ab, so daß mit der Komplexbildung eine Verringerung der Hydratationstendenz verbunden ist.

Die Ligandenhülle der Aquokomplexe wirkt nur in geringerem Maße elektrostatisch abschirmend, so daß in Auswertung dieser Beobachtung auf eine verschiedenartige koordinative Bindung wesensverschiedener Begleiter des Zentralatoms geschlossen werden kann.

Die Komplexfestigkeit und die Beweglichkeit der hier angeführten Ionen läßt eine Parallelität erkennen, die unter Zugrundelegung der ausgeführten Hypothesen erlaubt, die scheinbare Ionengröße, den Hydratationsgrad und die Schirmwirkung der Ligandenhülle als Funktionen der ersten Größe (Komplexität) hinzustellen.

---

Es sei mir hiemit gestattet, dem Institutsvorstand Herrn Professor Dr. Robert K r e m a n n sowie dem Vorstand des Chemischen Institutes Herrn Professor Dr. Anton S k r a b a l für die Unterstützung vorliegender Arbeit durch Überlassung von Arbeitsräumen, Apparaturen und wertvolle Anregungen aufrichtigst zu danken.

---