

## Die Beweglichkeit einiger eisenhaltiger Ionen

(III. Mitteilung)

Die Komplexe der Salze  $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{OH}_2]$  und  $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{OH}_2]$ 

Von

Franz Hölzl

Nach Versuchen mit Walther Stockmair

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1930)

1. Die Salze  $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{OH}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{OH}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurden erstmalig von K. A. Hofmann<sup>1</sup> dargestellt und neben einer Reihe ähnlich gebauter Verbindungen als Abkömmlinge des Nitroprussidnatriums mit der Koordinationszahl Sechs beschrieben.

Eigene konduktometrische Untersuchungen der Lösungen dieser Salzreihe<sup>2</sup> stellten den Einfluß der Zyansubstitution durch einen anderen Liganden auf die Beweglichkeit und den scheinbaren Durchmesser des komplexen Anions fest. Da sie überdies einen Einblick in die Konstitution der untersuchten Salze gewähren, bilden sie einen Beleg für die Anwendbarkeit der diesen Bestimmungen zugrunde gelegten von K. A. Hofmann für die Salze aufgestellten Koordinationsformeln. Die erzielte Übereinstimmung in den aus dem Äquivalentleitvermögen verschieden konzentrierter Lösungen abgeleiteten  $\lambda_{\infty}$ -Werten bestätigt für nahezu alle untersuchten Salze die Richtigkeit ihrer Formulierung.

Die angewendete Methode der  $\lambda_{\infty}$ -Ermittlung führte jedoch bei den Untersuchungen der  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]$ -Lösungen unter der Annahme einer der Formel entsprechenden Dissoziation des Komplexsalzes in drei Ionen ( $= 2 \text{Na}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]^{-}$ ) zu keinem brauchbaren Ergebnis. Die  $\lambda_{\infty}$ -Werte liegen in diesem Falle ungewöhnlich hoch und zeigen mit fortschreitender Verdünnung einen weiteren Anstieg. Es lag die Vermutung nahe, daß dieser Komplex aus dem Aquoliganden Wasserstoffion abspaltet und sich im Sinne der Werner-Pfeifferschen Theorie als Säure verhält.

A. Werner und P. Pfeiffer<sup>3</sup> haben für viele Komplexsalze, die Aquogruppen im Koordinationsraum enthalten, die saure Reaktion ihrer wässrigen Lösung festgestellt oder auch

<sup>1</sup> K. A. Hofmann, Z. anorg. Chem. 11, S. 278; 12, S. 146, und Liebigs Ann. 312, S. 1–32. <sup>2</sup> F. Hölzl, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 79, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 349. <sup>3</sup> R. Weinland, Komplexverbindungen, II. Aufl., 1924, S. 514 ff.

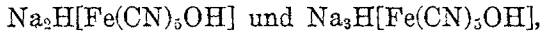
chemisch ihre Säurefunktion nachgewiesen. Ihre Untersuchungen erstrecken sich auf die aquo-pentazyaneisensauren Salze oder ähnliche Derivate nicht.

Das Verhalten dieser Salze ist Gegenstand der vorliegenden kurzen Mitteilung.

2. Zunächst wurden Titrationsversuche angestellt.

Die wässrigen Lösungen der Salze  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]$  und  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]$  zeigen gegen den wenig empfindlichen Lackmusfarbstoff keine deutliche Reaktion. Bei der Titration kommt als Farbstoffindikator vor allem Phenolphthalein in Betracht, da voraussichtlich Stoffe mit wenig ausgesprochenem Säurecharakter vorliegen.

Im Sinne der Werner-Pfeifferschen Säure- und Basentheorie sind die beiden Komplexe als



also als sekundäres bzw. tertiäres Natriumsalz einer drei- bzw. vierbasischen Säure aufzufassen. Die meist sehr geringe Dissoziation solcher Säuren in der letzten Stufe läßt auch in diesem Fall auf nur schwachsaure Eigenschaften der Salze schließen.

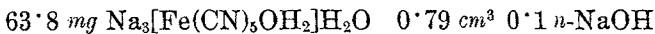
Bei der Titration gegen Phenolphthalein als Indikator verbrauchten

- a)  $60 \cdot 4 \text{ mg } \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \quad 2 \cdot 05 \text{ cm}^3 \quad 0 \cdot 1 \text{ n-NaOH}$   
 b)  $58 \cdot 3 \text{ mg } \text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \quad 2 \cdot 03 \text{ cm}^3 \quad 0 \cdot 1 \text{ n-NaOH}$

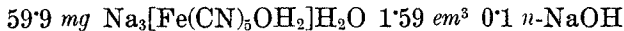
oder 1 Mol des Salzes verbrauchte  $0 \cdot 976$  bzw.  $1 \cdot 022$  Mole Natronlauge.

Das Salz verhält sich somit gegen Lauge streng wie eine einbasische schwache Säure. (Die Abweichung der beiden Titrationswerte wird zum Teil durch die dunkle Eigenfarbe der Lösung verursacht, welche die Anwendung von Farbstoffindikatoren erschwert.) Der wässrigen Lösung des entsprechenden Neutralsalzes kommt in der vorliegenden Verdünnung ein  $p_{\text{H}}$ -Wert um  $9 \cdot 7$  zu.

Bei der Titration des gelben Salzes  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]$  gegen Phenolphthalein fordern bis zum Auftreten des ersten Rosatones



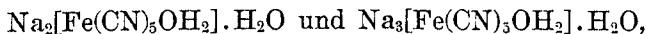
oder ein Mol des Salzes  $0 \cdot 392$  Äquivalente Natronlauge. Um das Ende des Farbenumschlages (rot) zu erreichen, sind für



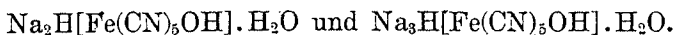
oder für ein Mol des Salzes  $0 \cdot 772$  Äquivalente Natronlauge erforderlich.

Die sauren Eigenschaften des gelben Salzes sind mithin noch schwächer als jene des analogen Eisen(3)derivates ausgeprägt. Es bewährt sich als sehr schwache einbasische Säure, dessen Neutralsalz in wässriger Lösung stark alkalisch ( $p_{\text{H}} > 10 \cdot 5$ ) reagiert.

Die beiden Salze

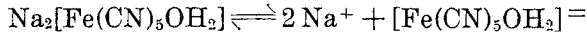


verhalten sich gegen Lauge als



3. Auch die Leitfähigkeitsmessungen sprechen für das Vorliegen saurer Salze.

Wird die konduktometrische Untersuchung unter Zugrundelegung der Dissoziationsgleichung



(Spaltung des Salzes in zwei einwertige Kationen und in ein zweiwertiges Anion) ausgeführt, so gelingt es nicht, mit Hilfe der Formel

$$\lambda_\infty = \lambda_v \left( 1 + \frac{n_1 \cdot n_2 \cdot 0.692}{\sqrt{v}} \right),$$

die nach P. Walden<sup>4</sup> eine rasche Ermittlung der Grenzleitfähigkeit  $\lambda_\infty$  erlaubt, zuverlässige konstante Werte für diese Größe aus den verschiedenen  $\lambda_v$  zu errechnen. (In der Formel, die in dieser Abhandlung zur Bestimmung von  $\lambda_\infty$  stets zur Anwendung kommt, bedeuten  $n_1$  und  $n_2$  die Wertigkeit von Kation und Anion des Salzes.)

Die Unzulänglichkeit der oben angeschriebenen Dissoziationsgleichung geht aus der folgenden Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1.

**Na<sub>2</sub> [Fe(CN)<sub>5</sub>OH<sub>2</sub>].**

Natrium-aquo-pentazyano-ferriat.

Einwaage  $\frac{1}{2} \cdot \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .  $t = 5^\circ \text{C}$ .

$v =$	32	64	128	256	512	1024	2048	
$\lambda_v =$	45.5	50.3	53.1	59.3	68.3	75.3	86.0	rez. Ohm.
$\lambda_\infty =$	56.7	57.6	59.5	64.4	72.4	76.4	88.0	„

Die  $\lambda_\infty$ -Werte, die sich aus den einzelnen  $\lambda_v$ -Werten ergeben, weichen voneinander ab und zeigen in Übereinstimmung mit früheren eigenen Messungen<sup>5</sup> mit zunehmender Verdünnung einen fortschreitenden Anstieg. Mithin ist die Annahme der Dissoziation des Salzes in drei Ionen, die der  $\lambda_\infty$ -Berechnung zugrunde liegt, als unberechtigt zu bezeichnen.

Der Anstieg der  $\lambda_\infty$ -Werte mit steigender Verdünnung läßt, was die oben angeführte Titration bestätigt, auf eine Abspaltung von leichtbeweglichem Wasserstoffion schließen. Daher wurden die wässerigen Lösungen des Salzes  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2] = \text{Na}_2\text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}]$  entsprechend der Gleichung



mit Natronlauge versetzt und hierauf konduktometrisch untersucht. Bei der  $\lambda_\infty$ -Ermittlung wurde  $n_1 = 1$  und  $n_2 = 3$  gesetzt. Die Resultate bringt die

<sup>4</sup> P. Walden, Leitvermögen der Lösungen, III. Teil, 1924, S. 37. <sup>5</sup> F. Hölzl, Monatsh. Chem. 53, 1930, S. 89, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 359.

Tabelle 2.

 $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}]$ .

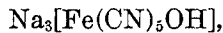
Natrium-hydroxo-pentazyano-ferriat.

Einwaage:  $\frac{1}{3} \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{3} \text{NaOH}$ .  $t = 5^\circ \text{C}$ .

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	78·6	85·2	90·6	95·4	99·4	103
$\lambda_\infty =$	107·4	107·3	107·2	107·7	108·5	(110·2)

*Im Mittel  $\lambda_\infty = 107·6$  rez. Ohm.*

Die gute Übereinstimmung der bei den verschiedenen Verdünnungen ermittelten  $\lambda_\infty$ -Werte belegt die Richtigkeit der Voraussetzungen. Es besteht somit in alkalischer Lösung das tertiäre Salz Natrium-hydroxo-pentazyano-ferriat



das sich auf Laugezusatz aus dem Sekundärsalz  $\text{Na}_2\text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}]$  bildet.

Aus der nächsten Tabelle geht hervor, daß die gleichen Verhältnisse auch bei  $25^\circ \text{C}$  vorliegen.

Tabelle 3.

 $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}]$ .

Natrium-hydro-pentazyano-ferriat.

Einwaage:  $\frac{1}{3} \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{3} \text{NaOH}$ .  $t = 25^\circ \text{C}$ .

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	138	150	159	166	146	152
$\lambda_\infty =$	188	189	187	188	(160)	(158)

*Im Mittel  $\lambda_\infty = 188$  .. rez. Ohm.*

Die Konstanz von  $\lambda_\infty$  von  $v=32$  bis 256 spricht für das Vorliegen von  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}]$  bei  $25^\circ$ . Bei  $v \geq 512$  tritt eine Umwandlung (erhöhte Hydratation ? usw.) ein, die mit einem Abfall der Leitfähigkeit begleitet ist.

Auffallend ist in beiden Fällen ( $5^\circ$  und  $25^\circ$ ) die hohe Grenzleitfähigkeit, da sich hieraus für das komplexe Anion  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}]^{=}$  = Beweglichkeiten ( $l_{An}^{5^\circ}$  und  $l_{An}^{25^\circ}$ ) berechnen, die in beiden Fällen die Beweglichkeit des vollständig symmetrisch gebauten Hexazyano-ferriations übertreffen:

$\lambda_{An}^{20} = 107 \cdot 6 - 30 \cdot 5^6 = 77 \cdot 1$  rez. Ohm. gegen  $\lambda_{FeC_4}^{50} = 61$  rez. Ohm.  
 $\lambda_{An}^{250} = 188 - 50 \cdot 7^7 = 131$  " " "  $\lambda_{FeC_4}^{250} = 98$  " "

Möglicherweise werden diese hohen Werte durch eine teilweise Hydrolyse, die leichtbewegliches Hydroxylion liefert, mitverursacht.

4. Die Leitfähigkeitsmessungen der Lösungen des komplexen Salzes  $Na_3[Fe(CN)_5OH_2]$  führen zu ähnlichen Ergebnissen, die für reinwässrige Systeme aus der Tabelle 4 zu ersehen sind.

Tabelle 4.

 **$Na_3[Fe(CN)_5OH_2]$ .**

Natrium-aquo-pentazyano-ferroat.

Einwaage:  $\frac{1}{3} Na_3[Fe(CN)_5OH_2] \cdot H_2O$ .  $t = 5^\circ C$ .

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	45·6	52·4	59·9	69·7	75·6	81·6
$\lambda_\infty =$	62·3	66·0	70·9	78·7	82·5	86·9

Die  $\lambda_\infty$ -Werte zeigen einen ganz ähnlichen Verlauf wie im System  $Na_2[Fe(CN)_5OH_2]$  und  $H_2O$ . (Tabelle 1.) Ihre Berechnung erfolgte aus  $\lambda_v$  unter Einsatz von  $n_1 = 1$  und  $n_2 = 3$ . Die Messungen zeigen aber, daß andere Dissoziationsverhältnisse vorliegen.

Es wurde deshalb die nächste Versuchsreihe mit dem System  $Na_3[Fe(CN)_5OH_2]$  und  $NaOH$  in wässriger Lösung ausgeführt und bei der folgenden Berechnung vorausgesetzt, daß sich hierbei  $Na_4[Fe(CN)_5OH]$  bildet. Dann wird  $n_1 = 1$  und  $n_2 = 4$ .

Tabelle 5.

 **$Na_4[Fe(CN)_5OH]$ .**

Natrium-hydroxo-pentazyano-ferroat.

Einwaage:  $\frac{1}{4} Na_3[Fe(CN)_5OH_2] \cdot H_2O + \frac{1}{4} NaOH$ .  $t = 5^\circ C$ .

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	68·5	72·3	74·9	77·2	80·1	82·9
$\lambda_\infty =$	(99·2)	96·0	93·4	91·2	89·7	89·7

Die  $\lambda_\infty$ -Werte ändern sich hier weniger als die der Tabelle 4. Aus ihrem Verlauf aber geht hervor, daß das System mit fortschreitender Verdünnung Umwandlungen erleidet, die mit einem Rückgang der Leitfähigkeit verbunden sind.

Dasselbe Bild zeigen die Messungen der laugehaltigen Salzlösungen bei  $25^\circ C$ :

<sup>6</sup> F. Hölzl, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 86, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), 139, 1930, S. 356. <sup>7</sup> P. Walden, Z. anorg. Chem. 23, S. 375.

Tabelle 6.

**Na<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>OH].**

Natrium-hydroxo-pentazyano-ferroat.

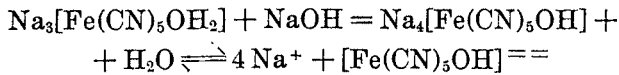
Einwaage:  $\frac{1}{4}$  Na<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>OH<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O +  $\frac{1}{4}$  NaOH.  $t = 25^\circ$  C.

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	97	101	106	108	111	113
$\lambda_\infty =$	(140)	133	133	127	125	125

Die  $\lambda_\infty$ -Werte zeigen auch hier — besonders bei Zunahme der Verdünnung — Neigung zur Konstanz, ohne sie zu erreichen.

Die nächsten Messungen wurden bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge ausgeführt. Dieser Überschuß betrug stets die Hälfte der in Äquivalenten ausgedrückten Konzentration des komplexen Salzes.

Von den so gefundenen  $\kappa_2$ -Werten wurde der dem Laugeüberschuß entsprechende Anteil der spezifischen Leitfähigkeit  $\kappa_{\text{NaOH}}$  abgezogen und aus  $\kappa = \kappa_2 - \kappa_{\text{NaOH}}$  die Äquivalentleitfähigkeit bestimmt. Bei der folgenden Berechnung von  $\lambda_\infty$  wurde für  $n_1 = 1$  und für  $n_2 = 4$  gesetzt. Somit liegt dieser Bestimmung gleichfalls die Voraussetzung der Dissoziation des Salzes nach dem Schema



zugrunde.

Tabelle 7.

**Na<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>OH].**

Natrium-hydroxo-pentazyano-ferroat.

Einwaage:  $\frac{1}{3}$  Na<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>OH<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O + 1 NaOH.  $t = 5^\circ$  C.

$v_1^8$	24	48	96	192	384	768
$v_2^8$	48	96	192	384	768	1536
$\kappa_2$	5.40	2.78	1.45	0.74	0.382	0.200
$\kappa_{\text{NaOH}}$	3.24	1.66	0.85	0.43	0.220	0.116
$\kappa$	2.16	1.12	0.60	0.31	0.162	0.084
$\lambda_v$		53.7	57.5	60.8	62.2	64.5
$\lambda_\infty$		75.3	73.7	72.9	71.2	71.0

Die  $\lambda_\infty$ -Werte zeigen eine deutliche Neigung zur Konstanz, sinken aber immerhin mit zunehmendem  $v$  etwas ab.

<sup>8</sup>  $v_1$  = Verdünnung des Komplexsalzes  $\frac{1}{4}$  Na<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>OH] und  $v_2$  = Verdünnung des NaOH-Überschusses.

Der Durchschnittswert von  $\lambda_{\infty}$  liegt jedoch hier bei etwa 73 gegen ungefähr 90 der Tabelle 5. Die geringere Leitfähigkeit kann durch Rückdrängung der Hydrolyse des quartärnären Salzes  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}]$  verursacht werden.

Den in allen NaOH-haltigen Lösungen von  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]$  beobachteten Rückgang von  $\lambda_{\infty}$  mit steigendem  $v$  muß jedoch eine andere Ursache (Assoziation, steigende Hydratation, Umwandlung usw.) zugrunde liegen, falls ansonsten die Walden'sche Formel zur  $\lambda_{\infty}$ -Berechnung auf Salze, die in fünf Ionen zerfallen, angewendet werden darf.

5. Die beiden Komplexsalze verhalten sich wie schwache einbasische Säuren und enthalten je ein Molekül Wasser, welches unter Wahrung der Koordinationszahl Sechs nicht in der Koordinationssphäre untergebracht werden kann. Bisher konnte ihm nur die Rolle von „Kristallwasser“ zugeschrieben werden.

Der saure Charakter der Salze erklärt die Bindung des nichtkoordinierten Wassers durch die Bildung von Hydroxoniumion  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}^+$ , das aus dem Wasserstoffion und dem zweiten Molekül Wasser der Salze entsteht.

Mithin liegen in den beiden Salzen keine Aquo-, sondern Hydroxokomplexe vor, die sich aus Natrium- und Hydroxoniumion und dem Anion der Hydroxo-pentazyaneisen(2)- bzw. -eisen(3)-säure aufbauen.

Die Komplexionen bestehen bereits in festem Zustand und in der wässrigen Lösung der Salze, da weder beim Lösen in Wasser noch auf Zusatz von geringen Laugemengen (Titration) eine sofort sichtbare Farbenänderung auftritt.

Mit der Bildung von Hydroxoniumion in festem Zustand stimmt auch das Verhalten der wasserhaltigen Salze beim Erwärmen überein, denn die Wasserabgabe erfolgt hiebei leichter beim gelben Eisen(2)derivat<sup>9</sup>, was dem schwächer ausgeprägten Säurecharakter dieses Salzes entspricht.

6. Es ist titrimetrisch erwiesen, daß beide Komplexe mit Fe(2) und Fe(3) in Lösung ohne Laugezusatz eine merkliche Solvolyse erleiden. Die große Beweglichkeit des hiebei auftretenden OH-Ions bedingt z.T. die hohen Leitfähigkeitswerte der Systeme. (Vgl. Tabelle 2!)

Aus diesem Grunde ist es nicht zulässig, die Äquivalentbeweglichkeit  $l_{An}$  der komplexen Anionen  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]^-$  und  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]^{2-}$ , bzw.  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}]^{2-}$  und  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}]^{3-}$  aus den vorliegenden Messungen ohne weiteres nach

$$l_{An} = \lambda_{\infty} - l_{Kat}$$

unter Einsatz der bekannten Beweglichkeit des Kations  $l_{Kat}$  zu ermitteln.

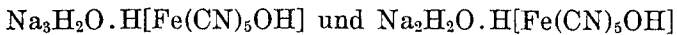
Es unterbleibt daher vorläufig diese Auswertung und der Vergleich der scheinbaren Größe der Iondurchmesser mit der von anderen ähnlich gebauten Komplexen.

<sup>9</sup> K. A. Hofmann, Liebigs Ann. 322, S. 14.

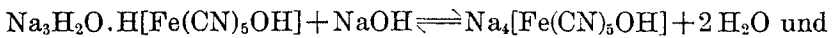
7. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sowohl die Titrations als auch die konduktometrischen Untersuchungen für den sauren Charakter der komplexen Salze  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]\text{H}_2\text{O}$  sprechen.

Sie verhalten sich wie einbasische Säuren und enthalten ein nicht koordinativ gebundenes Molekül Wasser. Dieses bildet mit dem Wasserstoffion der sauren Salze Hydroxoniumion.

Somit werden die von K. A. Hofmann hergestellten oben besprochenen Komplexe am besten durch die Formeln



zum Ausdruck gebracht und der Neutralisationsvorgang durch die Gleichgewichte



dargestellt.

Die Werner-Pfeiffersche Theorie der Basen und Säuren erfährt durch das Verhalten dieser Körpergruppe eine Bestätigung.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Anton Skrabal für die Förderung dieser Arbeit durch Überlassung von Arbeitsräumen und Erteilung wertvoller Ratschläge den aufrichtigsten Dank auszusprechen.