

# Die Beweglichkeit einiger eisenhaltiger Ionen

(II. Mitteilung)

## Über den Einfluß der Ligandensubstitution auf die Beweglichkeit komplexer Eisenionen

Von

Franz Hölzl

Nach Versuchen mit Karl Rokitansky

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität  
in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Mai 1930)

### 1. Einleitung.

In einer vorausgegangenen Mitteilung<sup>1</sup> wurde unter anderen aus der Grenzleitfähigkeit der Hexazyanoferrialsalze die Beweglichkeit des Hexazyanoferriations ermittelt und mit der in analoger Weise gefundenen Beweglichkeit des Hexazyanoferroat- und des Nitrosopentazyanoferriat-Anions verglichen.

Es zeigte sich, daß der Wertigkeitswechsel des Zentralatoms der beiden Hexazyanoeeisenanionen bei der Versuchstemperatur  $t = 25^\circ \text{C}$  keinen wesentlichen Einfluß auf ihre auffallend hohe Äquivalentbeweglichkeit ausübt. Hingegen war die Substitution einer Zyano- durch eine Nitrosogruppe mit einem Beweglichkeitsrückgang von etwa 30 v. H. verbunden.

Da das Stokessche Gesetz, das den Radius eines in einer viskosen Flüssigkeit suspendierten kugelförmigen Teilchens seiner inneren Reibung proportional setzt, mit angenäherter Gültigkeit auch auf die Reibung bzw. Beweglichkeit der Ionen angewendet werden darf<sup>2</sup>, wurde aus der Verringerung der Beweglichkeit auf eine reziproke Vergrößerung des Ionenradius geschlossen. Diese Vergrößerung kann durch eine Lockerung der koordinativen Bindung und eine damit verbundene Zunahme des Abstandes der Liganden vom Zentralatom oder durch eine Erhöhung der Hydratation hervorgerufen werden. Im ersten Fall liegt eine Vergrößerung des wirklichen Ionenradius vor, während die Anlagerung von Wassermolekülen zu einer Vergrößerung des scheinbaren Ionenradius führt. Die mit der Einlagerung eines voluminösen Liganden

<sup>1</sup> F. Hölzl, *Monatsh. Chem.* 55, 1930, S. 132–143, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 139, 1930, S. 48–59.    <sup>2</sup> Ulich, *Fortschr. d. Chem., Phys. usw.* 13, 1925, Heft 10, S. 9 ff.

in die Koordinationssphäre verknüpfte Volumvergrößerung des komplexen Ions reicht im vorliegenden Beispiel für sich allein zur Begründung der beobachteten Zunahme des Ionenradius nicht hin, da diese Zunahme in einem viel zu weiten Verhältnis (etwa 2 : 3) erfolgt.

Wird aber die Vergrößerung des Ionenradius durch eine erhöhte Hydratation verursacht, so fragt es sich, ob die Einführung eines beliebigen Substituenten, durch welchen die Symmetrie des Komplexes verringert wird, eine Steigerung der Hydratation verursacht, oder ob dies — um im Beispiele zu bleiben — eine spezifische Eigenschaft der Nitrosogruppe darstellt.

Die Nitrosogruppe neigt in hohem Maße zur Bildung von Additionsverbindungen mit Atomen und gesättigten Molekülen, und man könnte geneigt sein, diese Fähigkeit auf die Moleküle des Solvens zu erstrecken und in der Bildung von  $\text{NO} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ -Additionsprodukten die Ursache der beobachteten Volumsvergrößerung zu erblicken. In diesem Fall darf die Substitution einer Zyanogruppe durch einen anderen Liganden keine oder nur dann eine Beweglichkeitsverringern hervorgerufen, wenn der eingeführte Substituent einen ebenso ungesättigten Charakter wie die Nitrosogruppe aufweist, so daß auch hier analoge Additionsprodukte zwischen dem Liganden und den Molekülen des Lösungsmittels gebildet werden können.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß die Komplexbeständigkeit einer Reihe von Eisenverbindungen höherer Ordnung, wie bereits an anderer Stelle<sup>3</sup> ausgeführt wurde, ihrem Ionvolumen angenähert umgekehrt proportional ist. Demnach kann die Zunahme der Hydratation durch eine Abnahme der Komplexität hervorgerufen werden. Aber diese Abnahme der Komplexfestigkeit muß durchaus nicht immer mit einer Lockerung der koordinativen Bindung verknüpft sein. Es hat sich vielmehr gezeigt, daß eine Reihe von Komplexen, die z. B. Isonitril im Koordinationsraum enthalten, erst infolge einer unter bestimmten Umständen eintretenden stufenweisen Verseifung der Isonitrilmoleküle zerfallen oder sich in andere umwandeln<sup>4</sup>. In diesen und ähnlichen Fällen erscheint die Komplexbeständigkeit angenähert als lineare Funktion der Stabilität der koordinierten Liganden.

Diese Umstände sind unter anderen bei der Begründung der infolge einer Zyanrestsubstitution durch eine Nitrosogruppe auftretenden Beweglichkeitsverringern zu beachten. Um der Lösung dieses Problems näher zu kommen, wurde eine Reihe von Pentazyanoferrisalzen, die als sechsten Liganden fallweise eine  $\text{NO}$ -,  $\text{NH}_3$ -,  $\text{H}_2\text{O}$ - oder  $\text{NO}_2$ -Gruppe enthalten, sowie Penta-

<sup>3</sup> F. Hölzl, *Monatsh. Chem.* 55, 1930, S. 132, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* 130, 1930, S. 48. <sup>4</sup> F. Hölzl, *Monatsh. Chem.* 48, 1927, S. 691, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* 136, 1927, S. 691 und *Monatsh. Chem.* 51, 1929, S. 1, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* 137, 1928, S. 953 ff.

zyanoferrosalze mit einer  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{AsO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{NH}_3^-$  oder einer CO-Gruppe als sechstem Liganden hergestellt und ihre Leitfähigkeit in wässriger Lösung gemessen. Die verhältnismäßig geringe Beständigkeit dieser Komplexe gestattete die Ausführung der Versuche nur bei tieferer Temperatur. Die Messungen wurden daher bei  $5^\circ \text{C}$  vorgenommen. Sie bestätigen unter anderem auch die Gültigkeit der eingangs erwähnten, bei  $25^\circ$  gemachten Beobachtungen für das tiefere Temperaturgebiet.

Zur Ermittlung der Grenzleitfähigkeit  $\lambda_\infty$  wurde die von P. Walden angegebene Näherungsformel<sup>5</sup>

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

verwendet, in welcher  $v$  die Verdünnung,  $n_1$  und  $n_2$  die Wertigkeiten der Ionen des untersuchten Salzes bedeuten.

Die Beweglichkeit des (in der vorliegenden Abhandlung stets komplexen) Anions  $l_{An}$  folgt aus

$$\lambda_\infty = l_{Kat} + l_{An},$$

sobald die Beweglichkeit des Kations  $l_{Kat}$  bekannt ist.

Ist in der Literatur die Beweglichkeit eines Ions bei  $18^\circ$  gegeben, so kann sie für andere Temperaturen mit einer für die vorliegenden Zwecke hinlänglichen Genauigkeit mit Hilfe der Kohlrauschschen Formel<sup>6</sup>

$$l_t = l_{18} [1 + \alpha (t - 18) + \beta (t - 18)^2]$$

berechnet werden, in welcher  $l_{18}$  und  $l_t$  die Beweglichkeit des Ions bei  $18^\circ$  bzw. bei  $t^\circ$  und  $\alpha$  und  $\beta$  Temperaturkoeffizienten bedeuten.

Mit der Gegenüberstellung der auf diesem Wege ermittelten Beweglichkeiten wurde auf Grund der Stokes'schen Formel ein Vergleich der (scheinbaren) Ionenradien verknüpft und hierbei der wechselnden Hydratation als Quelle der Abweichungen im besonderen gedacht. Vor allem aber wurden die verschiedenen Substituenten in ihrer Auswirkung auf Beweglichkeit und Ionengröße (Hydratation) studiert.

Hiedurch sowie durch Einbeziehung einiger Eisensalze mit mehreren koordinierten Nitrosogruppen in die Untersuchung erstrebt die vorliegende Arbeit in erster Linie die Ursache der Beweglichkeitsverringerung des Ligandensubstituenten NO zu ergründen.

## 2. Das Versuchsmaterial.

Für die vorliegenden Messungen wurden reinste Substanzen verwendet, die wie z. B.  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  durch sorgfältiges Umkristallisieren der käuflichen Ware in analysenreinem Zustand erhalten wurden.

<sup>5</sup> P. Walden, Leitvermögen der Lösungen, III. Teil, 1924, S. 37. <sup>6</sup> Le Blanc, Lehrb. d. Elektrochemie, XII. Aufl., S. 126.

$\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  wurde aus  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  über die freie Säure gewonnen. Aus dieser wurde durch Einwirkung von aufgeschlämmten  $\text{BaCO}_3$  das Bariumsalz hergestellt, welches durch doppelten Umsatz mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in Natriumferrozyanid umgewandelt wurde.

Ganz analog wurde  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  aus  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  erhalten.

Die Eisenpentazyanoverbindungen wurden im allgemeinen nach K. A. Hofmann<sup>7</sup> mit gelegentlichen, meist geringfügigen Abänderungen in der Darstellungsweise gewonnen. Zur Charakterisierung der erhaltenen Produkte und ihrer Darstellungsmethoden seien diese kurz angeführt.

$\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$  wurde nach dem Vorgange von K. A. Hofmann hergestellt und gereinigt. Auf Grund der Analyse entfallen auf ein Molekül des Salzes 2·5 Moleküle Kristallwasser.

$\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$ . 20 g Natriumnitrit in 50 cm<sup>3</sup> Eiswasser und 20 cm<sup>3</sup> 30%iger Essigsäure wurden mit 30 g  $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$  versetzt; aus dieser Lösung wurde mit Äthylalkohol-Äther (1:1) zuerst das einer Nebenreaktion entstammende Aquopentazyanoferriat und nach einer Stunde durch weiteren Ätheralkoholzusatz das gesuchte Amminopentazyanoferriat ausgeschieden. Durch Waschen mit wässrigem Methylalkohol wurde noch beigemengtes Aquosalz entfernt und durch wiederholtes Umfällen aus Wasser mit Äthylalkohol die reine Natriumamminopentazyanoferriverbindung als dunkelgelbes Pulver gewonnen. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz enthält laut Analyse zwei Moleküle Kristallwasser.

$\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]$  wurde nach Hofmann hergestellt, jedoch nicht in der für Meßzwecke geforderten Reinheit isoliert. Es diente zur Herstellung von  $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]$ . Um das Zentralatom in die dreiwertige Stufe zu oxydieren wurde ein Teil gesättigtes Bromwasser mit 10 Teilen Wasser verdünnt, so lange zur Lösung von  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]$  zugesetzt, bis beim Umschwenken der Geruch nach Brom nicht mehr verschwindet. Hierauf wurde das Oxydationsprodukt mit dem dreifachen Volumen Ätheralkohol (1:1) aus der violetten Lösung in Form einer öligen Schicht abgeschieden. Nach ihrer Abtrennung im Scheidetrichter wurde sie in Methylalkohol gelöst und hieraus das Salz mit Äther gefällt. Der blauviolette Niederschlag wurde in dieser Art durch zweimaliges Umfällen gereinigt und von anhaftendem Wasser durch Waschen mit absolutem Methylalkohol befreit. Die Analyse ergab  $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]$  mit einem Molekül Kristallwasser.

$\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$ . Von K. A. Hofmann<sup>8</sup> wurde das analoge unbeständige Kalium-Natriumsalz  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]\text{K}_2\text{Na}$  hergestellt. Das reine Natriumsalz ist dunkelrotbraun gefärbt und viel beständiger als das Hofmannsche Produkt. Dies zeigt sich z. B. im Verhalten beim Erwärmen mit wässrigem

<sup>7</sup> K. A. Hofmann, Ann. 372, S. 1 ff.; Z. anorg. Chem. 11, S. 278; 12, S. 146.

<sup>8</sup> K. A. Hofmann, Ann. 372, S. 10.

Ammoniak. Das K-Na-Salz gibt hierbei in kurzer Zeit die charakteristische Gelbfärbung, die beim kaliumfreien Natriumsalz erst nach längerem Zuwarten auftritt. — Zur Darstellung wurden 20 g  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , 10 g  $\text{NaMnO}_4$ , 2.5 g  $\text{NaOH}$  in 100  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, unter öfterem Umschütteln bei 0° stehen gelassen. Hierauf folgte die Reduktion des überschüssigen Permanganats mit etwa 30  $\text{cm}^3$  Äthylalkohol. Nach ungefähr einständigem Stehen wurde der braune Reduktionsschlamm abfiltriert und das Filtrat mit Essigsäure schwach angesäuert. Auf Zusatz von viel Alkoholäther (1 : 1) scheidet sich eine tiefrot gefärbte konzentrierte wässrige Lösung des gesuchten Nitritkörpers ab. Nach fünfmaligem Lösen in Wasser und Ausfällen mit Alkohol erwies sich die Substanz als rein. Sie enthält 2 Moleküle Kristallwasser.

$\text{Na}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$  wurde nach Hofmann durch Einwirkung von Natronlauge auf eine hochkonzentrierte Lösung von  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  und Ausfällen mit Alkohol in rohem Zustande als gelbrotes Öl gewonnen. Aus diesem kristallisierte der Körper beim Einbringen in eine Eis-Kochsalzkältemischung aus. Reinigung durch Kristallisation.

$\text{Na}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{AsO}_2]$  wurde nach Hofmann hergestellt und durch wiederholtes Umfällen mit Alkohol aus Wasser als gelbes Öl abgeschieden und gereinigt. Die Analyse der hieraus im Vakuum über Schwefelsäure kristallisierenden gelben Körner ergab vier Moleküle Kristallwasser.

$\text{Na}_5[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{SO}_3]$  ist nach K. A. Hofmann<sup>9</sup> das beständigste der Pentazyaneisensalze und wurde nach dessen Angaben gewonnen und durch fünfmaliges Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Auf Grund der Analyse enthält es 4 Kristallwasser im Molekül.

$\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{CO}]$  wurde — abgesehen von einigen Abänderungen, die sich teils auf die angewandten Mengenverhältnisse, teils auf die Isolierung beziehen — nach der Methode, die Woringer<sup>10</sup> zur Darstellung des Kaliumsalzes verwandte, hergestellt: 160 g  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  wurden mit 500  $\text{cm}^3$  Schwefelsäure im Ölbad zur Einleitung der Reaktion auf 180° erhitzt. Sobald die Blausäureentwicklung stark einsetzt, wird die Reaktion durch Temperaturerniedrigung auf 160° gemäßigt. Nach einer halben Stunde läßt man erkalten und gießt die Masse in die fünffache Menge kalten Wassers. Mittels Eisenchloridlösung wird unverändertes Hexazyanoferroat gemeinsam mit dem Karbonylpentazyanoferroat als blauviolette Masse gefällt. Diese wird mit einer gerade hinreichenden Menge Natronlauge zersetzt. Das hiebei entstandene Eisenhydroxyd wird abfiltriert und das Filtrat mit Essigsäure angesäuert. Aus diesem wird mit Bleiazetat das unveränderte Hexazyanoferroat abgeschieden und hierauf der Bleiionüberschuß mit Schwefel-

<sup>9</sup> K. A. Hofmann, Ann. 372, S. 4.

<sup>10</sup> E. Müller, Das Eisen, 1917, S. 360.

Woringer, Inaug. Diss., Würzburg 1913.

wasserstoff ausgefällt. Das Filtrat hievon wird mit viel konzentrierter Salzsäure versetzt und neuerdings mit Eisenchlorid das Eisensalz der Karbonylpentazyano-eisensäure als rein violetter Niederschlag ausgeschieden. Er wird abfiltriert und mit möglichst wenig hochkonzentrierter Natronlauge zersetzt. Das Eisenhydroxyd wird abermals abfiltriert und aus der klaren Lösung das Natriumkarbonylpentazyanoferroat durch Alkohol vorerst als schweres gelbes Öl abgeschieden. Durch Wiederlösen in Wasser und Fällen mit Alkohol wurde es in festem Zustand erhalten und gereinigt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]\text{Na}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . (An Stelle von  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  kann auch von  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ausgegangen werden, da das Natriumsalz nach der Zersetzung der schwerlöslichen Eisenverbindung durch Natronlauge neu gebildet und isoliert wird.)

$\text{K}[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde nach Hofmann<sup>11</sup> und  $\text{K}[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  nach Pawel<sup>12</sup> hergestellt.

$\text{H}_2\text{O} = \text{Leitfähigkeitswasser}$ . Auf die Reinheit des Leitfähigkeitswassers wurde besonderes Gewicht gelegt und nur solches mit genau bekannter Eigenleitfähigkeit, die  $\kappa = 2 \cdot 10^{-6}$  rez. Ohm nicht übersteigen durfte, verwendet. (Die Eigenleitfähigkeit wurde in hohen Verdünnungen entsprechend in Abzug gebracht.) Die Reinigung geschah durch Destillation mit  $\text{KMnO}_4$  und hierauf mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Verwahrt wurde das Wasser in paraffinierten Glasflaschen doch stets nur kurze Zeit, da immer nur frische Destillate verwendet wurden.

### 3. Die Meßergebnisse.

Die Grenzleitfähigkeit von  $\frac{1}{3} \text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  beträgt nach früheren Untersuchungen<sup>13</sup> bei  $25^\circ \text{C}$   $\lambda_\infty = 173.6$  rez. Ohm, woraus für das komplexe Anion  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  die Äquivalentbeweglichkeit  $l_{An} = 98.9$  rez. Ohm folgt\*).

$\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$  unterscheidet sich in der Äquivalentleitfähigkeit, obwohl dessen Zentralatom Eisen zweiwertig ist, kaum von dem eben angeführten Kaliumhexazyanoferriat. Bei  $25^\circ \text{C}$  beträgt für  $\frac{1}{4} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-} = \lambda_\infty = 175.5$  rez. Ohm und mithin  $l_{An} = 100.8$  rez. Ohm<sup>14</sup>. Die Wertigkeitsänderung des Zentralatoms und die damit verbundene Ladungsänderung des Ions ist mithin ohne wesentlichen Einfluß auf die Äquivalentbeweglichkeit. Es hat demnach auch keine wesentliche Änderung des (scheinbaren) Ionvolumens stattgefunden.

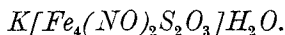
Wird hingegen im Kaliumhexazyanoferriat ein Zyanrest durch eine Nitrosogruppe ersetzt, so verringert sich das Äquivalentgrenzleitvermögen und mithin auch die Beweglichkeit

<sup>11</sup> K. A. Hofmann und O. F. Wiede, Z. anorg. Chem. 8, S. 318. <sup>12</sup> Pawel, Ber. D. ch. G. 22, S. 1407 und 1949; 15, S. 2600. <sup>13</sup> F. Hölzl, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 137, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 53. <sup>14</sup> F. Hölzl, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 136, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 52.

\* In der vorausgegangenen Mitteilung (Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 137 und 142, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 53 und 58) hat es richtig zu heißen:  $l_{An}$  für  $\frac{1}{3} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 98.9$  rez. Ohm. statt 97.3 rez. Ohm.

des Ions in augenfälliger Weise. Für  $\frac{1}{2}$   $K_2[Fe(CN)_5NO]$  beträgt bei 25° C  $\lambda_\infty = 146$  rez. Ohm und  $l_{An} = 71$  rez. Ohm<sup>15</sup>.

Das Salz  $K[Fe(NO)_2S_2O_3]$  besitzt 2 NO-Gruppen koordinativ gebunden, so daß deren Einfluß noch stärker als im Nitroprussidion zutage treten sollte. Die Leitfähigkeit wurde in den unten angegebenen Verdünnungen bei 25° C gemessen, um hieraus die Beweglichkeit des komplexen Ions zu ermitteln:

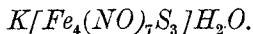


$$t = 25^\circ$$

$v =$	64	128	256	512	1024	2048
$\lambda_v =$	132	151	181	231	290	367

Die  $\lambda_v$ -Werte lassen erkennen, daß eine mit der Verdünnung rasch zunehmende Zersetzung des Komplexes stattfindet. Da die Schwerlöslichkeit der Verbindung ein Arbeiten in höheren Konzentrationen nicht zuläßt, ist es unmöglich, aus den vorliegenden Zahlen die Grenzleitfähigkeit oder die Anionbeweglichkeit abzuleiten. Auch mit Hilfe der Ostwald-Walden-Bredig-Regel, welche aus  $\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32}$  auf die Anzahl der Ionen, in die sich ein Salz spaltet, schließen läßt, kann in diesem Fall kein Einblick in die Konstitution der Verbindung gewonnen werden.

Es wurde daher eine beständigere Verbindung mit mehreren NO-Gruppen im Molekül konduktometrisch untersucht, die jedoch nicht mehr wie das oben angeführte Kaliumsalz den Vorzug der Einkernigkeit des komplexen Ions aufweist. Es ist dies das nach Hofmann vierkernige Komplexsalz



$$t = 25^\circ$$

$v =$	64	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	90·4	92·6	94·3	97·0	100
$\lambda_\infty =$	98·3	98·3	98·4	100	103

Auch diese Messungen konnten wegen der geringen Löslichkeit nur in Verdünnungen  $v \geq 64$  vorgenommen werden und lassen erkennen, daß die Verbindung besonders in starker Verdünnung einer zunehmenden Hydrolyse unterworfen ist. Dennoch lassen die Zahlen mit Sicherheit auf Grund der O.-W.-B.-Regel in der Verbindung ein ein-einwertiges Salz erkennen.

Ebenso läßt sich ein angenäherter Grenzwert der Leitfähigkeit bestimmen. Er beträgt im Mittel

$$\lambda_\infty \approx 99 \cdot \text{rez. Ohm.}$$

Hieraus folgt die Beweglichkeit des Anions

$$l_{An} = 99 \cdot - 74 \cdot 8 = 24 \cdot \text{rez. Ohm.}$$

Diese außerordentlich geringe Beweglichkeit kann durch die Anwesenheit von 7 NO-Gruppen mitverursacht werden.

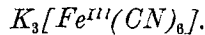
<sup>15</sup> F. Höglz l, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 139, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 55.

Allein die Schwere des komplexen Ions, das bereits 4 Eisen- und 3 Schwefelatome neben den erwähnten 7 NO-Liganden enthält, läßt schon auf ein großes Ionvolumen und mithin auf eine geringe Beweglichkeit schließen.

Außerdem ist ein Vergleich dieses komplexen Ions mit dem Nitroprussidion schwer durchzuführen, da im ersten Fall die NO-Gruppen offensichtlich als negative, im zweiten jedoch als neutrale Liganden (Neutralteile) koordinativ gebunden sind.

Aus diesen Gründen wurden auch die Messungen mit diesen sogenannten Roussinschen Salzen nicht weiter ausgeführt und die Ermittlung der Beweglichkeit auf Komplexionen ein und desselben Types  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{X}]$  beschränkt, in welchem Eisen sowohl zwei- als auch dreiwertig sein kann und X ein ein- oder zweiwertiges Ion ( $\text{CN}'$ ,  $\text{NO}_2'$ ,  $\text{AsO}_2'$ ,  $\text{SO}_3''$ ) oder einen Neutralteil ( $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{NH}_3$ ) bedeutet. Die Ladung des komplexen Ions beträgt demnach zwei bis fünf Äquivalente.

Wegen der geringen Beständigkeit eines Teiles dieser Salze wurden die Messungen bei  $5^\circ \text{C}$  ausgeführt.



*Kaliumhexazyanoferriat.*

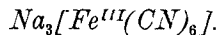
Einwaage  $\frac{1}{3} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	81·0	86·5	91·2	96·0	99·3	102
$\lambda_\infty =$	111	109	108	109	108	109

*Im Mittel  $\lambda_\infty = 109$  rez. Ohm.*

Die Beweglichkeit des Anions errechnet sich daraus zu 109—47·1 (nach Kohlrausch für  $l_{\text{K}}$  und  $18^\circ$  extrapoliert) =

$$\underline{l_{\text{An}} = 61·9 \text{ rez. Ohm.}}$$



*Natriumhexazyanoferriat.*

Einwaage  $\frac{1}{3} \text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	67·3	72·8	77·5	81·4	84·2	86·9
$\lambda_\infty =$	92·0	91·7	91·8	92·0	92·1	92·5

*Im Mittel  $\lambda_\infty = 92 \dots$  rez. Ohm.*

Nach der Kohlrauschschen Formel berechnet sich die Beweglichkeit des Natriumions bei  $5^\circ$  zu  $l_{\text{Na}^+} = 30·5$  rez. Ohm. Mithin folgt für das Anion aus den Messungen mit den Lösungen des komplexen Natriumsalzes



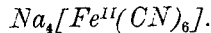
$$\underline{l_{An} = 92 \cdot \dots - 30 \cdot 5 = 61 \cdot 5 \text{ rez. Ohm.}}$$

Die Übereinstimmung mit der Beweglichkeit dieses Anions, die sich aus den Messungen des Kaliumsalzes ergibt, ist eine ausgezeichnete. Hierin liegt eine Bestätigung der Kohlrauschschen Extrapolationsformel.

Für die Beweglichkeit des Hexazyanoferriations bei 5° C kann mithin der mittlere Äquivalentwert

$$\underline{l_{An} = 61 \cdot 7 \text{ rez. Ohm}}$$

als in weitgehender Annäherung richtig angenommen werden. Ebenso genügt es, auf Grund der beiden vorliegenden Messungen bei 5° im folgenden allgemein nur mehr ein Salz konduktometrisch zu untersuchen.



*Natriumhexazyanoferroat.*

Einwaage  $\frac{1}{4} [Fe(CN)_6]Na_4 + 0 \cdot 5 H_2O.$

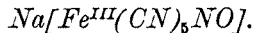
$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	62·2	68·1	73·8	79·2	83·9	87·6
$\lambda_\infty =$	92·6	91·6	91·9	92·9	94·1	—

*Im Mittel  $\lambda_\infty = 93 \cdot \dots \text{ rez. Ohm.}$*

Hieraus folgt für die Beweglichkeit des Anions der Wert 93 — 30·5 =

$$\underline{l_{An} = 62 \cdot 5 \text{ rez. Ohm.}}$$

Wie bei 25° C zeigt es sich auch bei 5° C, daß die Änderung der Wertigkeit des Zentralatoms ohne sonderlichen Einfluß auf die Äquivalentleitfähigkeit und Beweglichkeit des komplexen Ions ist. In beiden Fällen hat der Übergang der Ferri- in die Ferroform eine geringfügige Beweglichkeitserhöhung zur Folge. Sie beträgt bei 25° (vgl. S. 84) 2·0 v. H. und bei 5° (s. oben) 1·3 v. H. Daß die beiden Änderungen einander nicht vollständig gleich sind, ist in erster Linie wohl der Ausdruck einer nicht völlig gleichen Temperaturabhängigkeit der Hydratation des Hexazyano-Ferriat- und Ferroat-Ions.



*Natrium-nitroso-pentazyano-ferriat.*

Einwaage  $\frac{1}{2} [Fe(CN)_5NO]Na_2 \cdot 2 H_2O.$

$v =$	16	32	64	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	55·7	58·7	61·5	63·9	66	68	69·7
$\lambda_\infty =$	—	73·0	72·1	71·7	71·7	72·1	72·7

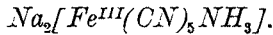
*Im Mittel  $\lambda_\infty = 71 \cdot 9 \text{ rez. Ohm.}$*

Die Beweglichkeit des Anions errechnet sich hieraus zu 71·9 — 30·5 = 41·4.

$$\underline{l_{An} = 41.4 \text{ rez. Ohm.}}$$

Die Substitution eines Zyanrestes durch die Nitrosogruppe verringert die Beweglichkeit des Ions — wie erwähnt — beträchtlich. Die Verringerung des Beweglichkeitswertes beträgt bei 5° C 32.8 v. H. gegen 26.8 v. H. bei 25°. Diese Differenz kann dahin gedeutet werden, daß bei niedrigerer Temperatur die Hydratation infolge des Substitutionsvorganges stärker ansteigt als bei höherer.

Wird in  $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  ein Zyanrest durch die  $\text{NH}_3$ -Gruppe ersetzt, so erhält man



*Natrium-ammino-pentazyano-ferriat.*

Einwaage  $\frac{1}{2} \text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

$v =$	16	32	64	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	54.4	57.8	60.8	63.6	66	67.7	69.2
$\lambda_\infty =$	—	71.9	71.3	71.3	71.7	71.8	72.2

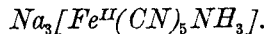
*Im Mittel  $\lambda_\infty = 71.6 \text{ rez. Ohm.}$*

Hieraus folgt für die Beweglichkeit des Anions 71.6 — 30.5 =

$$\underline{l_{An} = 41.1 \text{ rez. Ohm.}}$$

Die Substitution eines Zyanrestes im Hexazyanoferriation durch ein Molekül Ammoniak ist mit einer Verringerung der Anionenbeweglichkeit um 33.4 v. H. verbunden. Sie stimmt in auffallender Weise mit dem Beweglichkeitsrückgang überein, den das angegebene Komplexion bei Einführung einer NO-Gruppe an Stelle des sechsten Zyanrestes erleidet und der, wie oben ausgeführt, 32.8 v. H. beträgt.

Diese Übereinstimmung ist um so beachtenswerter, als in dem einen Fall der Ligand  $\text{CN}^-$  durch die stark ungesättigte Stickoxydgruppe, in dem anderen Fall durch das in seinen Hauptvalenzen vollkommen abgesättigte Ammoniakmolekül ersetzt wird. Somit kann schon dieser Befund dahin gedeutet werden, daß der Rückgang in der Ionbeweglichkeit bei der Substitution eines Zyanrestes durch eine Nitrosogruppe nicht oder nur in untergeordnetem Maße auf dem ungesättigten Charakter der letzteren beruht.



*Natrium-ammino-pentazyano-ferroat.*

Einwaage  $\frac{1}{3} \text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ .

$v =$	16	32	64	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	50.4	55.6	60.6	65.1	69.3	73.2	76.6
$\lambda_\infty =$	76.5	76.0	76.3	77.0	78.3	79.9	81.5

Die Messungen zeigen, daß dieses Salz in weitgehender Verdünnung einer steigenden hydrolytischen Spaltung unterworfen ist. Die Leitfähigkeitswerte ändern sich aber auch langsam mit der Zeit. Dieser Vorgang wird offenbar durch einen allmählichen Austausch des Ammoniakliganden gegen ein Molekül Wasser hervorgerufen, was der von K. A. Hofmann beobachteten geringen Haftfestigkeit der  $\text{NH}_3$ -Gruppe in diesem Komplex entspricht<sup>16</sup>.

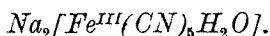
Aus diesem Grunde wurden nur frisch bereitete Lösungen verwendet und bei der Mittelwertbildung allein die Meßresultate für  $\nu < 128$  berücksichtigt.

$$\text{Im Mittel } \lambda_{\infty} = 76 \cdot 3 \text{ rez. Ohm.}$$

Hieraus folgt für die Äquivalentleitfähigkeit des Amminopentazyanoferroations

$$\underline{\underline{\lambda_{An} = 76 \cdot 3 - 30 \cdot 5 = 45 \cdot 8 \text{ rez. Ohm.}}}$$

Auch diese Beweglichkeit kommt der des Nitroprussidions nahe und erweist sich als bedeutend, d. h. um 26·8% geringer als jene des Hexazyanoferroations. Die Änderung der Wertigkeit des Zentralatoms beim Übergang von  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{--}$  in  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{--}$  hat wie in anderen Fällen eine geringfügige Erhöhung der Beweglichkeit zur Folge.

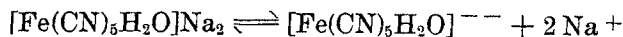


*Natrium-aquo-pentazyano-ferriat.*

Einwaage  $\frac{1}{2} \text{ Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

$\nu =$	16	32	64	128	256	512	1024
$\lambda_{\nu} =$	41·2	45·5	51	57·4	64·9	72·8	80·8
$\lambda_{\infty} =$	56·5	56·6	59·9	64·4	70·5	77·2	84·3

Die aus den Messungen der einzelnen Verdünnungen unter der Annahme der elektrolytischen Dissoziation des Salzes in drei Ionen abgeleiteten  $\lambda_{\infty}$ -Werte lassen auf den tatsächlichen Betrag dieser Größe keinen Schluß zu. Offensichtlich erleidet die Verbindung mit der Verdünnung eine weitgehende Veränderung. Als solche kommt neben der Hydrolyse und vielleicht einer durch irgendwelche Vorgänge verursachten abnormalen Hydratation in erster Linie eine Dissoziation des Aquoliganden in Betracht, so daß das Komplexsalz nicht nach dem Schema



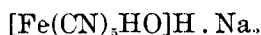
in drei Ionen, sondern nach der Gleichgewichtsformel



in deren vier zerfallen würde. Eine solche Dissoziation ist

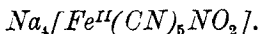
<sup>16</sup> K. A. Hofmann, Ann. 312, S. 23.

grundsätzlich möglich und verleiht nach Werner-Pfeiffer vielen Aquokomplexen den Charakter einer Säure. Daß im vorliegenden Falle die sauren Eigenschaften der Verbindung nur mäßig ausgeprägt und ohne Wirkung gegen blaues Lackmus sind, ergibt sich aus der Auffassung des Stoffes als sekundäres Salz der Formel



Für den Zerfall der Verbindung in wässriger Lösung in mehr als drei Ionen spricht nach der Ostwald-Walden-Bredig-Regel auch der große Betrag von  $\Delta = v_{1024} - v_{32} = 80.8 - 45.5 = 35.3$ .

Zur Ermittlung der Grenzleitfähigkeit schwacher Säuren eignet sich die Waldensche Extrapolationsformel nicht. Es soll daher später versucht werden, diesen Wert für das angegebene Salz nach dem Ostwaldschen Verfahren<sup>17</sup> zu bestimmen.



*Natrium-nitrito-pentazyano-ferroat.*

Einwaage  $\frac{1}{4}$   $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2] \cdot 9 \text{HO}_2$ .

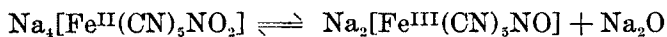
$v =$	16	32	64	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	64.4	72.8	83.2	89.6	92.6	91.6	87.6
$\lambda_\infty =$	109	108	112	111	109	104	(96)

*Im Mittel  $\lambda_\infty \sim 109$  rez. Ohm.*

Der auffallend hohe  $\lambda_\infty$ -Wert würde auf eine Äquivalentbeweglichkeit des Anions von etwa

$$l_{\text{An}} \sim 78 \text{ rez. Ohm}$$

schließen lassen. Dieser Wert würde selbst den des vollkommen symmetrisch gebauten und sehr komplexfesten Hexazyanoferroations überschreiten und wird zweifellos durch einen Zerfall der Verbindung hervorgerufen. Die angenäherte Konstanz von  $\lambda_\infty$  schließt jedoch eine von der Verdünnung stark abhängige Spaltungsreaktion (etwa die Hydrolyse) aus. Das ungewöhnlich hohe Leitvermögen ist meines Erachtens durch das Auftreten eines sehr beweglichen Ions verursacht. Als solches kommt in diesem Fall Hydroxylion in Betracht, da, wie die Darstellungsmethode von  $\text{Na}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$  zeigt, für wässrige Lösungen die Gleichgewichtsgleichung

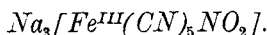


zu Recht besteht und beim Auflösen des unbeständigen Salzes in Wasser die Bildung erheblicher Mengen von Hydroxylion fordert.

Aus diesen Gründen eignet sich Natriumnitritopentazyanoferroat, dessen frisch bereitete Lösungen übrigens eine zeitlich

<sup>17</sup> Ostwald, Z. physikal. Chem. 2, S. 843.

veränderliche Leitfähigkeit besitzen, nicht für die beabsichtigten Vergleichszwecke.



*Natrium-nitrito-pentazyano-ferriat.*

Einwaage  $\frac{1}{3} \text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

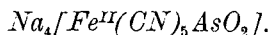
$v =$	16	32	64	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	55.9	60.5	65.4	69.3	72.2	74.9	76.8
$\lambda_\infty =$	—	82.7	82.4	82.1	81.6	81.8	81.9

*Im Mittel  $\lambda_\infty = 82.1$  rez. Ohm.*

Die Beweglichkeit des Anions  $l_{\text{An}}$  berechnet sich daraus zu

$$\underline{l_{\text{An}} = 51.6 \text{ rez. Ohm}}$$

Die Substitution eines Zyanions im Koordinationsraum des Hexazyanoferriatkomplexes durch das Anion der salpeterigen Säure bedingt gleichfalls einen Rückgang der Beweglichkeit, u. zw. um 16.1 v. H. Die Beweglichkeit von  $\frac{1}{3} [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{--}$  steht genau in der Mitte der Beweglichkeiten von  $\frac{1}{3} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--}$  und  $\frac{1}{2} [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^=$ . Die Einführung der neutralen NO-Gruppe an Stelle eines negativen CN-Restes erniedrigt daher die Beweglichkeit bzw. erhöht den Iondurchmesser zweimal mehr als die Substitution durch die negative Nitritogruppe.



*Natrium-arsenito-pentazyano-ferroat.*

Einwaage  $\frac{1}{4} \text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{AsO}_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

$v =$	16	32	64	128	256	512	1024	2048
$\lambda_v =$	48.5	53.2	57.9	62.2	66.4	68.6	69.9	70.5
$\lambda_\infty =$	(82)	79.2	77.9	77.5	77.9	76.9	(75.9)	(74.8)

*Im Mittel  $\lambda_\infty = 77.9$  rez. Ohm.*

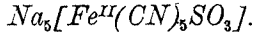
Die Äquivalentbeweglichkeit des komplexen Anions berechnet sich daraus zu

$$\underline{l_{\text{An}} = 47.4 \text{ rez. Ohm.}}$$

Der Einfluß der Zyanosubstitution im Hexazyanoferroat durch die Arsinitogruppe auf die Ionbeweglichkeit ist um 50 v. H. größer als beim Zyanrestersatz durch die  $\text{NO}_2$ -Gruppe. Die Verringerung der Beweglichkeit ist mithin recht beträchtlich und beträgt 24.2 v. H.

Die oben angegebenen Leitfähigkeitswerte für unendliche Verdünnung zeigen von  $v = 16$  bis  $v = 2048$  einen nicht unbedeutenden Abfall. Es scheint auch hier ein Umsatz mit dem

Lösungsmittel Wasser vorzuliegen, der mit fortschreitender Verdünnung zunimmt und Reaktionsprodukte geringerer Leitfähigkeit liefert.



*Natrium-sulfito-pentazyano-ferroat.*

Einwaage  $\frac{1}{5} \text{Na}_5[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

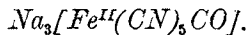
$v =$	16	32	64	128	256	512	1024	2048
$\lambda_v =$	44.7	51.4	58.7	66.5	73.6	80.1	84.4	87.1
$\lambda_\infty =$	81.5	82.8	84.2	86.9	89.5	92.4	93.4	93.5

Die aus den verschiedenen  $\lambda_v$ -Werten abgeleiteten Zahlen für  $\lambda_\infty$  zeigen einen deutlich erkennbaren Gang. Erst mäßig und dann rasch ansteigend gehen sie durch einen Wendepunkt und werden in den Verdünnungen  $v = 1024$  und  $v = 2048$  konstant. Dieser Verlauf deutet offenbar auf einen Zerfall des Komplexes in leitende Komponenten der bei  $v = 1024$  vollständig wird. Es erscheint daher zweckentsprechend, zur Ermittlung der Äquivalent-Ionbeweglichkeit nur die von der Hydrolyse am wenigsten beeinflussten Werte zu berücksichtigen.

Aus dem aus  $\lambda_{16}$  abgeleiteten Betrag für  $\lambda_\infty$  folgt:

$$\underline{l_{An} \approx 51 \text{ rez. Ohm.}}$$

Der Austausch einer Zyano- gegen eine Sulfitogruppe im Hexazyanoferroat ist von einer Beweglichkeitsabnahme um 18.4 v. H. begleitet. Diese Verringerung ist kleiner als jene, welche die Substitution durch eine  $\text{AsO}_2$ -Gruppe verursacht, aber größer als die, welche mit der Einführung einer  $\text{NO}_2$ -Gruppe Hand in Hand geht.



*Natrium-karbonyl-pentazyano-ferroat.*

Einwaage  $\frac{1}{5} \text{Na}_5[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	68.1	73.1	77.9	81.7	84.8	87.5
$\lambda_\infty =$	93.0	92.1	92.2	92.3	92.6	93.2

*Im Mittel  $\lambda_\infty = 92.6 \text{ rez. Ohm.}$*

Die Äquivalentbeweglichkeit des komplexen Anions ermittelt sich daraus zu

$$\underline{l_{An} = 92.6 - 30.5 = 62.1 \text{ rez. Ohm.}}$$

Die Einführung des Neutralteiles CO an Stelle des negativen Restes  $\text{CN}^-$  in  $[\text{Fe}(\text{CN})_5]\text{Na}_4$  führt zu dem überraschenden Ergebnis, daß durch diesen Vorgang die Äquivalentleitfähigkeit des Salzes keine Änderung erfährt.

## 4. Zusammenfassung und Vergleich der Resultate.

Der Einfluß koordinativ gebundener Nitrosogruppen auf das Ionvolumen kann, wie unsere Versuchsergebnisse zeigen, durch die Bestimmung des Leitvermögens von Komplexen, die diese Gruppe in größerer Zahl enthalten und allgemeiner bekannt sind, nicht festgestellt werden. Deshalb kommen für den Vergleich der Beweglichkeiten bzw. der scheinbaren Ionvolumina nur Nitroprussid und diesem analoge Pentazyaneisenverbindungen in Betracht, die einen sechsten, im Einzelfall wechselnden neutralen oder elektronegativen Liganden enthalten.

In der folgenden Tabelle sind nur die mit hinlänglicher Genauigkeit bei 5° C bestimmten Beweglichkeiten nach fallenden Werten für die Komplexe mit Eisen (2) und Eisen (3) als Zentralatom in getrennten Kolonnen angeordnet. Die relativen scheinbaren Ionradien sind in der letzten Vertikalreihe angegeben, wobei der Radius von  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  mit 100 angenommen wurde.

Übersichts-Tabelle I.

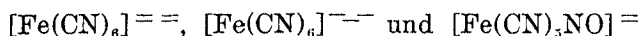
Formel	Beweglichkeit des Komplexions		Scheinbarer Ionradius
	mit Fe(2)	mit Fe(3)	
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CN}]^{4-}$	62·5	—	100
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]^{3-}$	62·1	—	101
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CN}]^{3-}$	—	61·7	101
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{3-}$	—	51·6	122
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3]^{3-}$	51·0	—	123
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{AsO}_2]^{3-}$	47·4	—	134
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$	45·8	—	136
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$	—	41·4	151
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{2-}$	—	41·1	152

Die Resultate der bei 25° C vorgenommenen Messungen sind in ähnlicher Anordnung in der nächsten Tabelle zusammengestellt.

Übersichts-Tabelle II.

Formel	Äquivalentbeweglichkeit	Scheinbarer Ionradius
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$	100·8	100
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$	98·9	102
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$	71·	142
$[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{NO})_7\text{S}_3]^{3-}$	24·	418

Der Vergleich beider Tabellen zeigt, daß die Änderung der Beweglichkeiten bzw. der scheinbaren Ionradien mit der Temperatur bei allen Salzen nicht gleichmäßig vor sich geht. So stehen die Radien von



bei 25° im Verhältnis von 100 : 102 : 142, bei 5° jedoch von 100 : 101 : 151. Die Ursache hievon ist offenbar vor allem in der Hydratation gelegen, die sich bei den einzelnen Ionarten nach verschiedenen Temperaturkoeffizienten ändert.

Weiters ist aus den Zusammenstellungen zu ersehen, daß den vollkommen symmetrischen Hexazyaneisenionen die höchste Äquivalentbeweglichkeit zukommt und daß die Änderung der Wertigkeit des Zentralatoms ohne wesentlichen Einfluß auf diese Größe ist.

Die Tabelle 1 gibt zunächst an, daß die Substitution eines Zyanrestes durch eine Karbonylgruppe die Beweglichkeit und das scheinbare Ionvolumen nicht ändert. Es erweist sich unter Ausschluß des wenig wahrscheinlichen Falles einer vollständigen Kompensation aller die Beweglichkeit bestimmenden Faktoren in den besprochenen Komplexen die Karbonylgruppe als deren Baustein einem Zyanrest als gleichwertig.

Diese Gleichwertigkeit läßt sich durch eine gewisse Analogie der beiden Liganden erklären, die sich bereits auf Grund der klassischen Valenzlehre unter Ableitung des Zyanrestes von der Isoblausäure aufstellen läßt. Sie besteht darin, daß jede der beiden biatomaren Gruppen ein zweiwertiges Kohlenstoffatom besitzt und sich nur aus zwei im periodischen System nahestehenden Elementen aufbaut.

Die neueren Anschauungen über den Atom- und Molekülbau leiten über diese Analogie zu einer Gleichheit im äußeren Bau der beiden Atomgruppen. Durch die Aufnahme eines Elektrons wird der Zyanrest zum Ion bzw. zur elektronegativen Gruppe  $\text{CN}^-$  und gleichzeitig dem Neutralteil  $\text{CO}$  isoster<sup>18</sup>.

Da beiden Gruppen somit eine vollständig gleiche äußere Elektronenhülle zukommt, darf geschlossen werden, daß sie trotz ihrer verschiedenen elektrischen Ladung in koordinativer Sphäre gleichartig gebunden werden. Die Bindung kann in beiden Fällen durch Elektronenaustausch oder Verzerrung von deren Bahnen und naheliegend mittels des Kohlenstoff(2)atoms hergestellt und durch elektrostatische Anziehung mehr oder weniger verstärkt werden. — Für die Bindung des Zyanoliganden durch den zweiwertigen Kohlenstoff an das Zentralatom und mithin für die Ableitung der koordinierten Zyanreste von

<sup>18</sup> R. Müller, Aufbau d. chem. Verbindungen, Sammlung chem. u. techn. Vorträge XXX, 1927.



der Isoblausäure sprechen auch frühere Beobachtungen<sup>19</sup>, die durch die beschriebene Gleichartigkeit der  $\text{CN}^-$ - und der  $\text{CO}$ -Gruppe weiter gestützt werden.

Die ersten drei Ionarten der Tabelle 1 besitzen eine fast identische Äquivalentbeweglichkeit und den kleinsten scheinbaren Radius. Somit kann sowohl die Änderung der Wertigkeit des Zentralatoms als auch die Einführung eines Neutralteiles an Stelle einer negativen Gruppe ohne Einfluß auf das scheinbare Volumen des komplexen Ions sein.

Die beiden Ionen  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{--}$  (mit Fe[3]) und  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3]^{---}$  (mit Fe[2]) sind in bezug auf ihre Äquivalentbeweglichkeit gleichwertig (Tab. 1). Sie enthalten in innerer Sphäre nur negativierende Gruppen. Die verschiedene Wertigkeit des Zentralatoms und die verschiedene elektrische Ladung der Liganden  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{SO}_3^-$  sind auf das scheinbare Volumen des komplexen Ions in wässriger Lösung ohne Einfluß.

Die Ionen  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{AsO}_2]^{--}$  und  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{--}$  besitzen abermals eine annähernd gleiche Äquivalentbeweglichkeit. In beiden Fällen liegt Eisen (2) als Zentralatom vor. Im ersten Komplex ist der sechste Ligand eine negativierende, im zweiten eine neutrale Gruppe. Die Einführung einer der beiden Gruppen an Stelle eines Zyanrestes des Hexazyanoferroations ist von einer gleichen scheinbaren Volumsvergrößerung begleitet.

Eine maximale Verringerung der Äquivalentbeweglichkeit bringt die Substitution einer Zyanogruppe des Hexazyanoferriations durch die neutrale Nitroso- bzw. Amminogruppe mit sich (Tab. 1). Der Nitrosogruppe kommt somit in ihrer Auswirkung auf das Volumen eines komplexen Ions keine Ausnahmestellung zu. Da das gesättigte Ammoniak auf die Leitfähigkeit der hier besprochenen Salze qualitativ und quantitativ vom selben Einfluß wie die ungesättigte Nitrosogruppe ist, kommt dem Sättigungsgrad der Liganden nur eine untergeordnete Rolle zu. Die abnorme Zunahme der scheinbaren Ionradien scheint vielmehr durch eine Störung der Symmetrie bei lockerer Anlagerung der Liganden und eine damit verbundene erhöhte Hydratation<sup>20</sup> hervorgerufen zu werden.

In den beiden letzten Fällen liegt eine Neutralteilanlagerung an das Zentralatom vor, wobei die Bindung offenbar durch das Stickstoffatom hergestellt wird. Auf Grund der vorliegenden Daten reduziert die Zyansubstitution durch derartige Liganden die Ionbeweglichkeit im höchsten Maße. Dieser Beobachtung schließen sich auch die Meßergebnisse mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{--}$  befriedigend an. Auch in diesem Beispiel wird durch den Austausch einer  $\text{CN}$ -Gruppe gegen ein Molekül

<sup>19</sup> F. Hölzl, Th. Meier-Mohar und F. Viditz, Monatsh. Chem. 53 und 54, 1929, S. 253, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl. 1929, S. 253. <sup>20</sup> F. Hölzl, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 140, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 56.

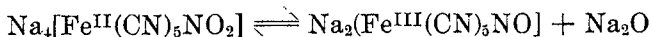
Ammoniak ein zwar etwas geringerer, aber doch sehr bedeutender Rückgang der Ionbeweglichkeit verursacht. Die Abnahme beträgt hier 27 v. H. gegen 33 v. H. im vorletzten Falle.

Über den Einfluß der Aquogruppe kann auf Grund dieser Untersuchung nichts ausgesagt werden, da die Messungen mit Natrium-aquo-pentazyano-ferriat in starker Verdünnung für eine elektrolytische Dissoziation nach



sprechen.

Ebenso konnte aus den Messungen mit Nitrito-pentazyano-ferroat über die Auswirkung einer Zyansubstitution durch die Nitritogruppe nichts Näheres ausgesagt werden, da in Lösung das Gleichgewicht



vorliegt.

In der Tabelle 2 fällt schließlich die vierkernige Verbindung  $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{Na}$  durch den großen Radius ihres Anions auf. Dieser übertrifft den des Hexazyanoferroations um mehr als das Vierfache. Dieses Multiplum kann vielleicht mit der Vierkernigkeit des Körpers in Verbindung gebracht werden. Starke Hydratation kommt hier als Ursache des großen Volumens nicht in Betracht.

Das bisher untersuchte Material läßt die Aufstellung einer allgemeinen Hypothese über die Einwirkung der verschiedenen Substituenten auf Beweglichkeit, Volumen und Hydratation der komplexen Ionen noch nicht zu. Der Wertigkeit des Zentralatoms scheint keine wesentliche Rolle zuzukommen. Hingegen dürfte die Isosterie der Liganden sowie das Atom, welches diese an das Zentralatom bindet, von bestimmendem Einfluß sein. Die lockere Bindung der Liganden ist anscheinend mit einer Vergrößerung des Volumens verknüpft, da, wie früher wahrscheinlich gemacht wurde<sup>20</sup>, in diesem Falle die elektrostatischen Kräfte des Zentralatoms durch dessen locker angelagerten Begleiter gegen das Solvens nur mäßig abgeschirmt werden und somit in wässriger Lösung eine erhöhte Hydratation verursachen.

---

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, dem Institutsvorstand, Herrn Professor Dr. Robert K r e m a n n, für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit durch Überlassung von Arbeitsräumen, Apparaturen und für manche wertvolle Ratschläge aufrichtigst zu danken.

---