

# Die Beweglichkeit einiger eisenhaltiger Ionen

(IV. Mitteilung)

## Nitroprussidion

Von

FRANZ HÖLZL und WALTHER STOCKMAIR

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1931)

In einer vorausgehenden Mitteilung<sup>1</sup> wurde unter anderem auch der Einfluß der Substitution eines Zyanrestes des Hexazyanoferriations durch andere Liganden auf die Beweglichkeit des komplexen Ions besprochen. Die Einführung einer NO-Gruppe ist mit einem maximalen Rückgang der Beweglichkeit verbunden<sup>2</sup>.

Zur quantitativen Feststellung dieser durch die Nitrosogruppe hervorgebrachten Wirkung ist die genaue Kenntnis der Beweglichkeit des Hexazyanoferriat- und des bei der Substitution entstehenden Nitroprussidions erforderlich. Für beide Ionen liegen einschlägige Messungen vor. Im Falle des Hexazyanoferriations spricht die Übereinstimmung der Resultate, die sich von einem Teil der Leitfähigkeitsmessungen<sup>3</sup> ableiten, für die Brauchbarkeit dieser Werte. Die Zahlen der Beweglichkeit des Nitroprussidions ergeben sich aus Bestimmungen des Grenzleitvermögens verschiedener Nitroprusside<sup>4</sup> und zeigen nur zum geringen Teil eine befriedigende Übereinstimmung. P. WALDEN<sup>5</sup> weist bereits auf

<sup>1</sup> F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 79, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 79.

<sup>2</sup> F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 132, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 48.

<sup>3</sup> P. WALDEN, Z. physikal. Chem. 1, 1887, S. 529; für  $\frac{1}{3} K_3[Fe(CN)_6]$   $\lambda_\infty = 172$  und  $l_{An} = 97 \cdot 3$ ; F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 142, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 58;  $l_{An} = 97 \cdot 3$ ; dagegen G. J. BURROWS, Journ. Chem. Soc. London 123, 1923, S. 2026; für  $K_3[Fe(CN)_6]$  bzw.  $\frac{1}{3} K_3[Fe(CN)_6]$   $\lambda_\infty = 468$  bzw. 156 und  $l_{An} = 156 - l_{Kat} = 81 \cdot 3$ .

<sup>4</sup> P. WALDEN, Z. anorg. Chem. 23, 1900, S. 375; für  $Na_2[Fe(CN)_5NO]$  ist  $\lambda_\infty = 121$  und  $l_{An} = 70 \cdot 3$ ; F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 142, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 58;  $l_{An} = 71$ . G. J. BURROWS und E. E. TURNER siehe Fußnote 6.

<sup>5</sup> P. WALDEN, Leitvermögen der Lösungen 1924, III. Teil, S. 205.

den Widerspruch in den Leitfähigkeitsangaben hin<sup>6</sup>, aus denen sich unter Einsatz der wahrscheinlichsten Zahlen für die Beweglichkeit der Kationen für das Nitroprussidanion Beweglichkeitswerte errechnen lassen, die für  $t = 25^\circ$  zwischen rund 54 und 72 rez. Ohm liegen. Diese weitgehende Abweichung könnte durch die Annahme wenig wahrscheinlicher Konstitutionsunterschiede des Nitroprussidions in seinen verschiedenen Salzen erklärt werden.

Diese Annahme besteht, wie die folgenden Messungen zeigen, nicht zu Recht.

Die vorliegend angeführten Untersuchungen gliedern sich in Grenzleitfähigkeitsmessungen und Überführungszahlbestimmungen und beweisen durch die Übereinstimmung der aus den Versuchen mit den verschiedenen Salzen abgeleiteten Beweglichkeit des Anions, daß die Konstitution des Nitroprussidions in den vorliegenden Fällen keine Funktion des begleitenden Kations ist.

### I. Leitfähigkeitsmessungen.

Die im folgenden angeführten Nitroprusside wurden aus Nitroprussidnatrium über die freie Nitroprussidwasserstoffsäure bzw. deren Ätherat durch Neutralisation mit der annähernd berechneten Menge eines Metallkarbonats und folgende wiederholte Kristallisation gewonnen. Das zu den Messungen verwendete Nitroprussidnatrium wurde vorerst sorgfältig umkristallisiert.

Die  $\lambda_\infty$ -Werte wurden nach P. WALDEN<sup>7</sup> durch

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

bestimmt. ( $n_1$  und  $n_2$  = Wertigkeiten der Ionen,  $v$  = Verdünnung in Litern,  $\lambda$  = Leitfähigkeit in rez. Ohm.)

#### *Nitroprussidnatrium.*

Einwaage  $\frac{1}{2}$  Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] · 2 H<sub>2</sub>O,  $t = 25^\circ$  C.

$v =$	32	64	128	256	512	1024	2048
$\lambda_v =$	97	101.5	106	110	113	116	119
$\lambda_\infty =$	121	120	119	120	119	121	(123)

*Im Mittel  $\lambda_\infty = 120$  rez. Ohm.*

<sup>6</sup> G. J. BURROWS und TURNER, Journ. Chem. Soc. London 115, 1919, S. 1429.

<sup>7</sup> P. WALDEN, Leitvermögen der Lösungen, 1924, III. Teil, S. 33.

Hieraus folgt für die Beweglichkeit des Anions

$$\underline{l_{An} = 120 \cdot 0 - 50 \cdot 7 = 69 \cdot 3 \text{ rez. Ohm.}}$$

*Nitroprussidkalium.*

Einwaage  $\frac{1}{2}$  K<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO],  $t = 25^\circ$  C.

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	114·7	122	127	132·6	135	140
$\lambda_\infty =$	143	143	143	144	143	146

*Im Mittel  $\lambda_\infty = 144$  rez. Ohm.*

Aus der Grenzleitfähigkeit des Nitroprussidkaliums folgt für die Beweglichkeit des Nitroprussidions bei  $25^\circ$  C

$$\underline{l_{An} = 144 - 74 \cdot 7 = 69 \cdot 3 \text{ rez. Ohm.}}$$

*Nitroprussidammonium.*

Einwaage  $\frac{1}{4}$  (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO]·H<sub>2</sub>O,  $t = 25^\circ$  C.

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	115	122	126·5	132	136	139
$\lambda_\infty =$	144	143	143	143	144	145

*Im Mittel  $\lambda_\infty = 144$  rez. Ohm.*

Aus den Leitfähigkeitsmessungen der Nitroprussidammoniumsalzlösungen folgt:

$$\underline{l_{An} = 144 - 74 \cdot 3 = 69 \cdot 7 \text{ rez. Ohm.}}$$

*Nitroprussidrubidium.*

Einwaage  $\frac{1}{2}$  Rb<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO]·H<sub>2</sub>O,  $t = 25^\circ$  C.

$v =$	16	32	64	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	112	119	125	130	134	138	141
$\lambda_\infty =$	(151)	148	147	146	146	146	147

*Im Mittel  $\lambda_\infty = 147$  rez. Ohm.*

Unter Einsatz von  $l_{Rb^+} = 77 \cdot 8$ <sup>s</sup> folgt nun aus dieser Meßreihe die Beweglichkeit des Nitroprussidions

$$\underline{l_{An} = 147 - 77 \cdot 8 = 69 \cdot 2 \text{ rez. Ohm.}}$$

<sup>s</sup> P. WALDEN, Leitvermögen II., S. 34.

*Nitroprussidbarium.*Einwaage  $\frac{1}{2}$  Ba[Fe(CN)<sub>5</sub>NO].6 H<sub>2</sub>O,  $t = 25^\circ$  C.

$v =$	32·5	64	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	89·5	98·8	106·6	114·9	119	123
$\lambda_\infty =$	133·2	133·0	132·6	133·4	133·4	133·8

*Im Mittel  $\lambda_\infty = 133·4$  rez. Ohm.*

$$\underline{l_{An} = 133·4 - 64·0 = 69·4 \text{ rez. Ohm.}}$$

Bei der Einwaage war zu beachten, daß das angeführte Salz Ba[Fe(CN)NO].6 H<sub>2</sub>O leicht verwittert. Trotzdem wurde dieses Hydrat als Wäageform bevorzugt, da Überprüfungen darauf schließen ließen, daß die anderen Hydrate (z. B. mit 3 H<sub>2</sub>O) schwieriger in reiner Form zu erhalten sind.

Die hier angegebenen Messungen von Nitroprussiden mit ein- und zweiwertigem Kation führen zu

$$\underline{l_{An} = 69·4 \text{ rez. Ohm}}$$

als Mittelwert der Beweglichkeit des Nitroprussidanions bei 25° in wässriger Lösung.

**II. Überführungen.**

Zur Ermittlung der Beweglichkeit eines Ions aus den Überführungszahlen eines seiner Salze ist die Angabe der Beweglichkeit des zweiten in diesem Salze enthaltenen Ions nicht erforderlich, wenn die Grenzleitfähigkeit dieses Salzes gegeben ist. Aus dem Grenzleitvermögen und den Überführungszahlen ist die Beweglichkeit des Anions  $l_{An}$  (bzw. des Kations  $l_{Kat}$ ) nach

$$l_{An} = n \cdot \lambda_\infty \text{ bzw. } l_{Kat} = v \cdot \lambda_\infty$$

zu bestimmen.

Von den oben angegebenen, auf ihre Leitfähigkeit untersuchten Salze wurden das Nitroprussidnatrium und das Nitroprussidbarium zu Überführungen verwendet. Die beiden Salze sind zwei typische Vertreter eines ein-zweiwertigen und eines zwei-zweiwertigen Elektrolyten.

Die bei diesen Versuchen erforderlichen Silberbestimmungen (Coulometer) erfolgten titrimetrisch mit Rhodanammionlösung.

Die während der Analyse vor sich gehende Veränderung im Überführungsgefäß wurde gleichfalls durch Titration festgestellt. Im Anodenraum und in der unveränderten Mittelschicht wurde

nach der Elektrolyse das Nitroprussidion durch Zusatz einer abgemessenen Menge 0·1 *n*-Silbernitratlösung im Überschuß gefällt und abfiltriert. Im Filtrat wurde der Silberionüberschuß durch Titration mit 0·1 *n*-Rhodanammon bestimmt.

*Nitroprussidnatrium.*

Einwaage 2·98 g  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  für 100  $\text{cm}^3$  wässrige Lösung.  
Konz. = 0·1 mol.,  $t = 25^\circ \text{C}$ .

Anodenschichte.

Vor dem Versuch 0·4001 g  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]''$   
Nach „ „ 0·4630 g  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]''$   
Zunahme 0·0629 g  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]''$

oder 0·000582 Äquivalente.

Silbercoulometer.

Verbrauch an 0·1 *n*-CNS'-Lösung 1·380  $\text{cm}^3$  oder 0·001380 Äquivalente.  
Die Überführungszahl *n* errechnet sich aus (1380—582):1380 zu

$$n = 0\cdot580$$

$$v = 0\cdot420$$

Mit Benützung des oben für das Grenzleitvermögen von Natriumnitroprussid angegebenen Wertes  $\lambda_\infty = 120$  rez. Ohm folgt für

$$\underline{l_{An} = 69\cdot6 \text{ rez. Ohm}} \text{ und für}$$

$$l_{Kat} = 50\cdot4 \text{ rez. Ohm.}$$

Beide Werte stimmen mit Literaturangaben bzw. mit den eigenen Meßresultaten gut überein.

*Nitroprussidbarium.*

Einwaage 4·605 g  $\text{Ba} [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  für 100  $\text{cm}^3$  wässrige Lösung.  
Konz. = 0·1 mol.,  $t = 25^\circ \text{C}$ .

Anodenschichte.

Vor dem Versuch 0·4038 g  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]''$   
Nach „ „ 0·4885 g  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]''$ .  
Zunahme 0·0817 g  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]''$

oder 0·000745 Äquivalente.

Silbercoulometer.

Verbrauch an 0·1 *n*-CNS'-Lösung 1·54  $\text{cm}^3$  oder 0·00154 Äquivalente.  
 $n = (1540 - 745) : 1540 = 0\cdot519$

$$v = 0\cdot481$$

Unter Benützung des für Nitroprussidbarium ermittelten Wertes  $\lambda_\infty = 133\cdot4$  rez. Ohm erhält man

$$\underline{l_{An} = 69.3 \text{ rez. Ohm}} \text{ und}$$

$$l_{Kat} = 64.1 \text{ rez. Ohm.}$$

Beide Werte stimmen mit der Literatur und den eigenen Messungen ausgezeichnet überein.

Die Mittelwertbildung der aus den Überführungs- und Leitfähigkeitsmessungen mit Nitroprussidbarium und Nitroprussidnatrium gefundenen Beweglichkeiten des Nitroprussidions ergibt

$$\underline{l_{An} = 69.45 \text{ rez. Ohm}}$$

und mithin einen Wert, der mit der vorne gemachten Angabe  $l_{An} = 69.4$  sehr gut übereinstimmt.

Dieser Wert liegt etwas niedriger als die in den vorausgegangenen Mitteilungen<sup>9</sup> vorläufig und angenähert mit  $l_{An} = 71 \dots$  rez. Ohm angegebene Beweglichkeit. Er kommt dem von P. WALDEN<sup>10</sup> aus dem Leitvermögen des Nitroprussidnatriums abgeleiteten Wert  $l_{An} = 70.3$  rez. Ohm befriedigend nahe.

Die Beweglichkeit des Hexazyanoferrations verhält sich mithin zur Beweglichkeit des Nitroprussidions bei 25° C wie 100.0 : 71.4.

Hervorzuheben ist, daß die Untersuchung aller hier vorgenommenen Nitroprusside zu Beweglichkeitswerten des Anions führt, die unter sich innerhalb der analytischen Fehlergrenzen übereinstimmen, so daß dem Nitroprussidanion in allen oben vorliegenden Salzen dieselbe Konstitution zuerkannt werden muß:  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]''$ <sup>11</sup>.

---

Es sei uns an dieser Stelle gestattet, dem Institutsvorstand Herrn Professor Dr. ANTON SKRABAL für die Förderung unserer Arbeiten durch Überlassung von Arbeitsräumen und Erteilung wertvoller Ratschläge aufrichtigst zu danken.

<sup>9</sup> F. HÖLZL, l. c.

<sup>10</sup> P. WALDEN, Z. anorg. Chem. 23, 1900, S. 375.

<sup>11</sup> K. A. HOFMANN, Liebigs Ann. 312, 1.

---