

Das komplexe Anion der Buffschen Körper und des Bunsensalzes

Von

FRANZ HÖLZL und WALTHER STOCKMAIR

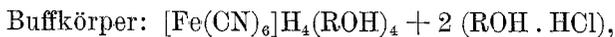
Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Oktober 1932)

§ 1. *Buffkörper und Bunsensalz sind analoge, salzartige Verbindungen, deren chemisches Verhalten in Lösung keinen Rückschluß auf ihre Konstitution zuläßt.*

Die unlängst, gemeinsam mit W. KHÜNL-BRADY durchgeführten Untersuchungen¹ zeigten, daß der beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in äthylalkoholische Hexazyanoferrosäurelösungen entstehende² Buffsche Körper $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{Cl}_2$ weder als Doppelerster der Chlorwasserstoff- und Hexazyanoferrosäure³ noch als salzsaurer Iminoäther der angeführten Komplexsäure⁴ aufgefaßt werden darf. Es liegt vielmehr eine salzartige Verbindung vor, die bereits A. v. BAEYER und V. VILIGER⁵ mit dem Bunsen-„Doppelsalz“ in Analogie brachten:



Die beiden Forscher sehen mithin im Buffschen Körper ein Oxoniumdoppelsalz von unbestimmter Konstitution und stützen ihre Ansicht auf das analoge Verhalten von Ammoniak und Alkohol gegen starke Säuren, welches häufig zur Bildung einander formal vollkommen entsprechender Salze führt.

¹ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 157, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1929, S. 1109.

² Beim Einleiten von Salzsäuregas in methyl- und propylalkoholische Lösungen der Hexazyanoferrosäure entstehen homologe Verbindungen, „die Buffschen Körper“. Sie unterscheiden sich untereinander jeweils um 6 CH_2 -Gruppen. Wird in der vorliegenden Mitteilung kurzweg vom Buffschen Körper oder Buffkörper gesprochen, so ist darunter die in äthylalkoholischer Lösung entstehende Verbindung zu verstehen.

³ H. L. BUFF, Ann. Chem. Pharm. 91, 1854, S. 253.

⁴ FREUND, Berl. Ber. 21, 1888, S. 931.

⁵ A. v. BAEYER und V. VILIGER, Berl. Ber. 35, 1902, S. 1202.

Die eigenen Versuche bestätigen diese Auffassung durch den Hinweis auf die Entstehung der Buffschen Verbindung beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Säurelösung, also bei einem Vorgang, der mit einer Vermehrung und Neubildung von Alkoxoniumion verbunden ist, sowie durch den Vergleich des Verhaltens verschiedener komplexer Zyanometallsäuren gegenüber Alkohol⁶. Die beiden Verbindungen besitzen als „Doppelsalze“ die gleichen Anionen und unterscheiden sich nur im Kation: so wie das Bunsensalz Ammoniumion in Lösung sendet, enthält der kristallisierte Buffkörper Alkoxoniumion.

Über die Konstitution der beiden „Doppelsalze“ konnte bisher nichts Näheres ausgesagt werden. Wie die eigenen Versuche zeigten, zerfallen das Bunsensalz und der Buffkörper in Wasser und der letztere selbst in Alkohol so weit, daß ihre Lösungen alle Reaktionen des Hexazyanoferroations, des Chlorions und des Ammonium- bzw. des Wasserstoffions qualitativ und quantitativ geben⁷. Die Komplexfestigkeit der Verbindungen ist mithin so gering, daß aus dem chemischen Verhalten der Lösungen nicht auf die Konstitution der beiden Doppelsalze geschlossen werden kann. Daher wurde, wie im folgenden berichtet wird, versucht, durch Anwendung physikalisch-chemischer Methoden eine Vorstellung über den inneren Aufbau der beiden analogen Verbindungen höherer Ordnung zu gewinnen.

§ 2. Das Leitvermögen der Systeme Ammoniumhexazyanoferroat—Ammoniumchlorid—Wasser und Hexazyankobaltisäure—Chlorwasserstoffsäure—Äthylalkohol weist auf die Bildung wenig komplexfester Verbindungen höherer Ordnung aus diesen Komponenten hin.

Es wurde zunächst das Leitvermögen von wässrigen Lösungen bestimmt, die die Komponenten des Bunsensalzes (Ammoniumhexazyanoferroat und Ammoniumchlorid) in verschiedenem molaren Verhältnis enthielten. Es wurden gleichmolare Lösungen der beiden Ammoniumsalze bereitet, die in verschie-

⁶ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 163; 58, 1931, S. 32, § 5, und S. 251, § 3, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 1115; 140, 1931, S. 32, § 5, und S. 251, § 3; F. HÖLZL, Th. MEIER-MOHAR und F. VIDITZ, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 73, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 241.

⁷ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 157, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1929, S. 1109.

denem Verhältnis vereinigt, vollständig durchmischt und hierauf bei konstanter Temperatur konduktometrisch untersucht wurden.

Das Leitvermögen dieser Lösungen bleibt in den konzentrierteren Systemen beträchtlich hinter dem Additiv aus der Leitfähigkeit der in Wasser gelösten Komponenten zurück. Hieraus ist auf die Bildung einer oder mehrerer Verbindungen zu schließen: die frei beweglichen Ionen vereinigen sich zu höheren Komplexen mit geringerer Beweglichkeit.

Hingegen ist es nicht möglich, aus diesen Messungen die Zusammensetzung der neugebildeten Verbindungen oder das Verbindungsverhältnis der Ionen abzuleiten, denn die als Funktion des molaren Mischungsverhältnisses der Komponenten aufgetragenen Meßresultate ergeben einen völlig steten und flach abgerundeten Kurvenzug (Fig. 1).

Die Stetigkeit der Leitfähigkeits-Molbruchkurven weist auf einen Gleichgewichtszustand höher komplexer Ionen des Ammoniumchlorids und Ammoniumhexazyanoferroats mit den Ionen dieser Salze hin. Offenbar haben wir es hier mit einem Gleichgewicht zwischen den Ionen des Bunsensalzes und den Ionen der beiden angeführten Ammoniumsalze zu tun.

Die Messungen wurden bei 25° ausgeführt. Die Resultate bringt die Tabelle 1, in der das Leitvermögen der 0·01 bis 0·1 molaren Systeme in Tausendstel rez. Ohm eingetragen wurde. Der Kurvenverlauf wird durch die Fig. 1 dargestellt.

Tabelle 1.

$(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und NH_4Cl in Wasser.

Molbruch $\frac{[(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]}$	0·1 mol.		0·05 mol.		0·02 mol.		0·01 mol.	
	$t = 0^h$	$t = 18^h$	$t = 0^h$	$t = 3^h$	$t = 0^h$	$t = 3^h$	$t = 0^h$	$t = 3^h$
10:0	31·2	31·2	18·3	18·3	8·1	8·1	4·2	4·2
9:1	24·9	28·7	16·1	16·1	6·9	7·3	4·1	4·1
8:2	23·3	26·3	14·5	14·8	6·3	6·7	3·7	3·7
7:3	22·1	24·8	13·3	13·5	6·1	6·3	3·5	3·5
6:4	20·3	22·6	12·6	12·9	5·9	6·1	3·2	3·3
5:5	19·0	21·0	11·6	12·1	5·6	5·8	2·9	2·9
4:6	17·8	19·4	11·0	11·2	5·3	5·6	2·7	2·7
3:7	16·7	18·1	10·3	10·3	5·1	5·3	2·5	2·5
2:8	16·1	17·1	9·7	9·7	4·6	4·6	2·2	2·2
1:9	15·1	16·1	9·2	9·2	4·0	4·0	1·9	1·9
0:10	14·3	14·3	8·7	8·7	3·6	3·6	1·6	1·6

Die Eintragung der in der Tab. 1 angeführten Werte (Fig. 1), läßt deutlich das von der Additivität abweichende Verhalten der Systeme erkennen. Dies gilt besonders für die 0·1 mol. Lösungen. Die verdünnteren Systeme zeigen nur mehr ein geringeres und die 0·01 mol. Lösungen überhaupt kein von der Additivität abweichendes Verhalten. Diese Beobachtung entspricht vollkommen dem oben angenommenen Zerfallsgleichgewicht des Bunsensalzes mit dessen Komponenten in wässriger Lösung: Der Zerfall schreitet mit zunehmender Verdünnung fort und wird bereits in 0·01 mol. Lösung (bei 25°) vollständig.

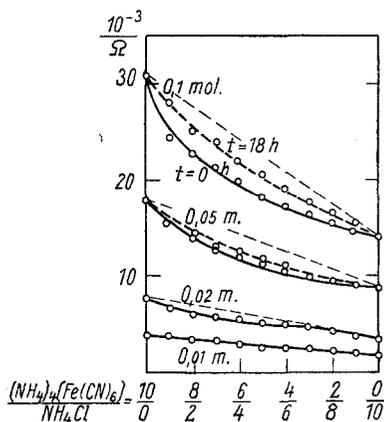


Fig. 1.

Aus der Tabelle ergibt sich aber auch ein allmählicher zeitlicher Zerfall der aus Ammoniumchlorid und Hexacyanoferrat entstandenen höher komplexen Verbindung. Der Bildung dieses Komplexes, die relativ rasch vor sich geht, folgt ein Abbau in Produkte, die von dessen Komponenten (Ionen der angeführten Ammoniumsalze) verschieden sind, worauf auch das Grünlichwerden der Lösungen, das mit der Zeit eintritt, schließen läßt.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse in den alkoholischen Lösungen, die Chlorwasserstoff- und Hexacyanoferrösäure (d. h. die Komponenten des Buffkörpers) in verschiedenen Molbrüchen enthalten.

Zur Herstellung dieser Systeme wurde wasserfreier (über Kalk getrockneter) Äthylalkohol verwendet. Die Säurelösungen wurden durch Einleiten von getrocknetem Chlorwasserstoffgas bzw. durch Auflösen abgewogener Mengen fester Hexacyanoferrösäure hergestellt. Die Salzsäurelösungen wurden titrimetrisch auf die gewünschte Molarität eingestellt. Die Reinheit der Hexacyanoferrösäure wurde durch Titrationsen mit 0·1 n. Natronlauge gegen Phenolphthalein geprüft.

Da die alkoholischen Lösungen starker Säuren mit den Lösungen ihrer Alkoxoniumsalze identisch sind⁸, enthalten die

⁸ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 73, 58, 1931, S. 29 und S. 249, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 241, 140, 1931, S. 29 und S. 249.

äthylalkoholischen Lösungen der Hexazyanoferro- und Chlorwasserstoffsäure die Komponenten des Buffschen Körpers, des „Doppelsalzes“ 1 Äthoxoniumhexazyanoferroat + 2 Äthoxoniumchlorid.

Die Leitfähigkeitsmessungen führen zu Resultaten, die den für die Systeme der Ammonsalze ermittelten Ergebnissen vollständig analog sind. Die Leitfähigkeits-Molbruchkurve verläuft auch hier ohne Unstetigkeit. Die Werte bleiben für alle Zusammensetzungen und untersuchten Konzentrationen unter den additiv errechneten. Mithin bilden Äthoxoniumchlorid und Äthoxoniumhexazyanoferroat höher komplexe Verbindungen, deren Verbindungsverhältnis aus den vorliegenden nicht abgeleitet werden kann. Der höhere Komplex ist mit dem Buffkörper identisch. Er steht in alkoholischer Lösung mit seinen Komponenten, d. s. die angeführten Äthoxoniumverbindungen im Gleichgewicht. Fortschreitende Verdünnung begünstigt den Zerfall, der jedoch selbst in 0·01 mol. Lösung bei 25° kaum vollständig ist.

Die Resultate der bei 25° C vorgenommenen Messungen bringt die Tabelle 2. Da sich die Lösungen sehr leicht und rasch blau färben, also eine sichtbare, für unsere Zwecke aber belanglose Veränderung (Zerfall unter Eisenionentbindung und dessen Oxydation zu Ferriion usw.) erleiden, wurde von der Feststellung der Änderung des Leitvermögens der alkoholischen Systeme Abstand genommen. In der Tabelle sind die κ -Werte in Tausendstel rez. Ohm angegeben.

Tabelle 2.
(C₂H₅OH₂)₄[Fe(CN)₆] und C₂H₅OH₂Cl in C₂H₅OH.

$\frac{H_4[Fe(CN)_6]}{HCl}$	0·1 mol.	0·05 mol.	0·02 mol.	0·01 mol.
10:0	0·16	0·08	0·04	0·03
9:1	0·39	0·21	0·11	0·06
8:2	0·59	0·36	0·18	0·13
7:3	0·81	0·51	0·25	0·15
6:4	1·06	0·65	0·33	0·19
5:5	1·38	0·81	0·42	0·24
4:6	1·68	0·99	0·52	0·28
3:7	2·01	1·17	0·61	0·34
2:8	2·37	1·34	0·69	0·39
1:9	2·64	1·53	0·78	0·44
0:10	2·95	1·72	0·88	0·48

Der durch den Kurvenverlauf zum Ausdruck gebrachte Zerfall der komplexen Verbindung aus Äthoxoniumchlorid und Hexacyanoferrat ist bereits in alkoholischer Lösung ein weitgehender, so daß wässrige Lösungen dieser Komponenten für Meßzwecke nicht mehr in Betracht kommen; Äthoxoniumsalze zerfallen in Wasser in Alkohol und freie Säure.

Die Tabellen 1 u. 2 und die zugehörigen Kurvenzüge (Fig. 1 u. 2) zeigen, daß eine Konstitutionsermittlung auf dem durchgeführten konduktometrischen Wege nicht möglich ist. In beiden Fällen geht aber aus den Messungen hervor, daß die zu Systemen vereinigten Komponenten sich zu Verbindungen höherer Ordnung vereinigen, die in Lösung mit ihren Bausteinen im Gleichgewicht stehen.

Im folgenden wurde versucht, das Verhältniß mit Hilfe der OSTWALD-WALDEN-BREDIG-Regel und aus der Ermittlung des Grenzleitvermögens annähernd zu bestimmen.

§ 3. Die Ermittlung des Grenzleitvermögens und die Anwendung der OSTWALD-WALDEN-BREDIG-Regel führt zum Nachweis, daß das Bunsensalz in wässriger Lösung zum Teil in seiner höher komplexen Form besteht, die unter den gegebenen Bedingungen in Ammoniumchlorid und Ammoniumhexacyanoferrat zerfällt.

Die folgende Tabelle 3 bringt die Leitfähigkeitswerte des Bunsensalzes in wässriger Lösung in Abhängigkeit von der Verdünnung v bei 25° in rez. Ohm.

Tabelle 3.

*Bunsensalz.*Eingewogen als $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cl}_2(\text{NH}_4)_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $t = 25^\circ \text{C}$.

$v =$	32	64	128	256	512	1024	2048
$\lambda_v =$	143·0	150·0	158·9	170·0	177·2	184·5	190·3
$\lambda_\infty =$	—	228·0	217·2	214·0	209·9	208·2	208·0

λ_∞ wurde nach der Näherungsformel von P. WALDEN⁹

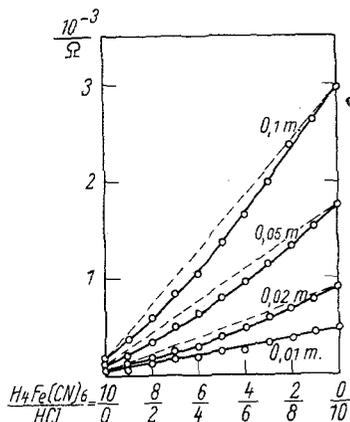


Fig. 2.

⁹ P. WALDEN, Leitvermögen der Lösungen III, 1924, S. 37.

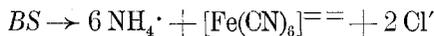
$$\lambda_{\infty} = \lambda_v \left(1 + \frac{n_1 n_2 \cdot 0.692}{v^{0.5}} \right)$$

unter Einsatz der Ionenwertigkeit $n_1 = 1$ und $n_2 = 6$, also unter Annahme der Dissoziation des Bunsensalzes in ein einwertiges Kation und in ein sechswertiges Anion, berechnet. Die hierbei erzielte Konstanz des Wertes λ_{∞} ist keine ausgezeichnete, wodurch die der Berechnung zugrunde gelegte Annahme nur zum Teil als zutreffend charakterisiert wird. Immerhin widersprechen Messungen und Berechnung nicht der Annahme eines sechswertigen Ions im Bunsensalz, das in wässriger Lösung teilweise weiter zerfällt.

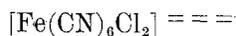
Die Anwendung der OSTWALD-WALDEN-BREDIG-Regel führt zu einem ähnlichen Resultat. Sie läßt in einfacher Weise einen Rückschluß auf die Wertigkeit des Bunsensalzanions n_2 bzw. auf die durchschnittliche Anionenwertigkeit \bar{n}_2 in einer wässrigen Bunsensalzlösung zu, da dieses Salz nur einwertiges Ammonium als Kation ($n_1 = 1$) in wässriger Lösung abzuspalten imstande ist. Aus $\Delta = v_{1.024} - v_{3.2}$ ergibt sich sodann nach der O.-W.-B.-Regel die Wertigkeit des zugehörigen Anions n_2 bzw. die durchschnittliche Wertigkeit der in Lösung befindlichen Anionen \bar{n}_2 zu

$$\bar{n}_2 = \Delta / 10 n_1 = 41.5 / 10 = 4.15.$$

Bei einem vollständigen Zerfall des Bunsensalzes (BS) nach



würde die durchschnittliche Wertigkeit der Anionen $\bar{n}_2 = 2$ betragen. Wird angenommen, das Bunsensalz dissoziiere primär in Ammoniumion und in das sechswertige Anion $[\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{Cl}_2]^{= = =}$, was die Messungen der Tabelle 3 zulassen, so folgt aus dem gefundenen Werte $\bar{n}_2 = 4.15$ ein etwa 22%iger Zerfall dieses Anions in Hexazyanoferroat und Chlorion. Da sich diese Zahl aus einem weiten Verdünnungsbereich ableitet, innerhalb dessen der Komplexzerfall nicht als gleichbleibend angenommen werden darf und die O.-W.-B.-Regel nur angenähert gilt, kommt dem errechneten Wert nur eine orientierende Bedeutung (Angabe der Größenordnung des sekundären Zerfalls) zu. Immerhin weist auch die O.-W.-B.-Regel auf das Vorliegen eines höherwertigen komplexen Anions im Bunsensalz hin, das wahrscheinlich der Formel



entspricht.

Analoge Messungen mit dem Buffkörper müßten in absolutem Alkohol durchgeführt werden. Sie wurden im Hinblick auf die nicht völlig sichergestellten und schwer reproduzierbaren Verhältnisse in nichtwässrigen Lösungen unterlassen. Hingegen wurden bei Überführungsversuchen mit Bunsensalz und Buffkörper in wässriger bzw. alkoholischer Lösung übereinstimmende Resultate erhalten, die die Existenz des sechswertigen Anions $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cl}_2]^{=}$ bestätigen.

§ 4. *Bunsensalz und Buffkörper enthalten ein sechswertiges komplexes Anion $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cl}_2]^{=}$ mit koordinativ achtzähligen Ferroisen als Zentralatom.*

Zur Aufklärung der Konstitution von Elektrolyten eignen sich Überführungsversuche auch dann, wenn die komplexen Ionen der Elektrolyte, wie es nach § 3 dieser Abhandlung beim Bunsensalz der Fall ist, in wässriger Lösung zum *geringen* Teil weiter zerfallen. Häufig reicht bereits die qualitative Auswertung¹⁰ der Versuche zur Klärung des Ionenaufbaues hin, ohne daß hiebei die sekundär entstehenden Zerfallsprodukte eine wesentliche Störung hervorrufen.

Für die vorliegenden Beispiele hat es sich als unnötig erwiesen, die Überführungszahlen, für die bei Anwesenheit geringfügiger Zerfallsprodukte keine streng geltenden Werte zu erhalten sind, aus den Überführungsversuchen zu berechnen. Es genügte die Feststellung des Verhältnisses der überführten Äquivalente Hexazyanoferroat- und Chlorion. Entspricht dieses Verhältnis ganz den Beweglichkeiten der beiden Ionarten, die für $\text{Fe}(\text{CN})_6^{=}$ 100·8 rez. Ohm¹¹ und für Cl^- 76·6 rez. Ohm¹² betragen, so liegt keine irgendwie geartete chemische Bindung zwischen diesen Ionen vor. Sind die beiden Chlorionen des Bunsensalzes fest an das Zentralatom Eisen gebunden, so wandern sie mit dem Hexazyanoferroat vereint zur Anode; dann erfolgt die Überführung von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{=}$ und Cl^- im Ionenverhältnis von 1 : 2.

Die Überführungsversuche können auch in nichtwässriger Lösung durchgeführt werden. Daher erstrecken sich die Messun-

¹⁰ R. KREMANN, Z. anorg. Chem. 33, 87; 35, 48 u. a. m.

¹¹ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 132—143, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 48—59.

¹² R. LORENZ und MICHAEL, 1921.

gen nicht bloß auf die wässerigen Bunsensalzlösungen, sondern auch auf die äthylalkoholischen Lösungen des Buffschen Körpers, der beim Lösen in Wasser vollständig in Alkohol, freie Chlorwasserstoff- und Hexazyanoferrosäure zerfallen würde.

Die Überführungsversuche wurden in der üblichen Weise durchgeführt. Von der Einschaltung des Silbereoulometers in den Stromkreis konnte abgesehen werden, da die genaue Kenntnis der durchgeschickten Strommenge nur für die Berechnung der Überführungszahlen selbst, nicht aber zur Bestimmung des Überführungsverhältnisses zweier Ionarten erforderlich ist. Das Überführungsgefäß bestand aus hintereinander verbundenen U-Rohren; jedes dieser Rohre konnte einzeln abgeschlossen werden, so daß der Anodenraum, der Mittelraum und der Kathodenraum jeder für sich untersucht werden konnte.

Die Analyse wurde folgendermaßen durchgeführt: Vor und nach dem Versuch wurde im Anodenraum die Summe Hexazyanoferroat- und Chlorion argentometrisch nach VOLHARD bestimmt. Hierauf wurde in einem aliquoten Teil der Lösung Hexazyanoferroation allein manganometrisch bzw. jodometrisch bestimmt. Der Chlorgehalt ergab sich aus der Differenz der argento- und oxydimetrischen Titration. Die Tabellen 4 und 5 bringen die Resultate.

Tabelle 4.

Bunsensalz.

Einwaage 4·4548 g $(\text{NH}_4)_6\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ auf 100 cm^3 Lösung.
Anodenschicht 16·32 cm^2 , Titrationsvolumen je 5 cm^3 .

Anodenraum	[Fe(CN) ₆] ⁼		Chlorion	
	g	Milliäqu.	g	Milliäqu.
Vor dem Versuch	0·3369		0·1305	
Nach dem Versuch	0·3495		0·1348	
Zuwanderung	0·0126	0·2497	0·0043	0·1213

Verhältnis der Ionenäquivalente = 2·06 : 1·00.

Aus dem Quotienten der Ionenäquivalente ergibt sich das Verhältnis der überführten Anzahl der Ionen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{=}$: Cl^- = 1·03 : 2·00, das sehr gut dem Verhältnis der beiden Ionarten im Bunsensalz $(\text{NH}_4)_6 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Tabelle 5.

Buffscher Körper.

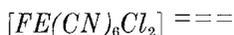
Einwaage 5·6552 g (C₂H₅OH, H)₆·[Fe(CN)₆]₌₌·Cl₂ auf 100 cm³ äthylalkoholische Lösung. Anodenschicht 19·08 cm², Titrationsvolumen je 5 cm³.

Anodenraum	[Fe(CN) ₆] ₌₌		Chlorion	
	g	Milliäqu.	g	Milliäqu.
Vor dem Versuch	0·4223		0·1353	
Nach dem Versuch	0·4315		0·1384	
Zuwanderung	0·0092	0·1823	0·0031	0·0844

Verhältnis der Ionenäquivalente = 2·08 : 1·00.

Aus dem Verhältnis der Ionenäquivalente $\frac{1}{4}$ [Fe(CN)₆]₌₌: Cl⁻ = 2·08 : 1·00 ergibt sich das Verhältnis der Anzahl der beiden überführten Ionarten zu 1·04 : 2·00, was innerhalb der Fehlergrenzen nahezu strengem ihrem Vorkommen in den Buffschen Körpern entspricht.

Die Überführungsversuche zeigen mithin, daß sowohl in der wässrigen Lösung des Bunsensalzes als auch in der alkoholischen der Buffschen Körper die Anionen [Fe(CN)₆]₌₌ und Cl⁻ gemeinsam im Verhältnis von 1 : 2 wandern. Beide Ionen bilden somit in diesem Verhältnis gemeinsam ein komplexes Anion, dem die Formel



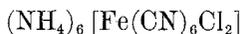
zuzuschreiben ist. Das Zentralatom Eisen ist hierin zweiwertig und wird von acht einzähligen Liganden umlagert. Seine Koordinationszahl beträgt somit acht¹³.

Dieses komplexe Anion ist nur wenig beständig. Es zerfällt unter dem Einfluß von Chemikalien oder beim Verdünnen in

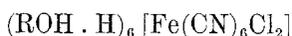
¹³ Die Formulierung [Fe(CN)₆(NH₄Cl)₂]₌₌₌ bzw. [Fe(CN)₆(ROH₂Cl)₂]₌₌₌ wird durch die angeführten elektrolytischen Untersuchungen nicht ausgeschlossen; denn auch bei der Elektrolyse eines Salzes mit einem dieser Anionen erfolgt die Überführung von [Fe(CN)₆]₌₌ und Cl⁻ im Ionenverhältnis 1:2. Allein die O.-W.-B.-Regel (§ 3) läßt sich nur im Falle ganz komplexfester Verbindungen, zu denen Buffsche Körper und Bunsensalz nicht zu zählen sind, mit dem Vorliegen ein-vierwertiger Salze, also mit der Formulierung des Ions mit koordinativgebundenen Ammonium- bzw. Äthoxoniumchlorid vereinigen. — Auch in diesem wenig wahrscheinlichen Fall würde Ferroeisen mit der Koordinationszahl acht vorliegen.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{=}$ und Cl^- . Dieser Zerfall ist in 0·01molarer wässriger Lösung des Bunsensalzes oder in 0·01molarer Lösung des Buffkörpers ein angenähert vollständiger (§ 2).

Die beiden Verbindungen: Bunsensalz



und Buffscher Körper



gehören somit einer neu beschriebenen Gruppe komplexer Eisenverbindungen an, die mehrere Derivate aufweist.

Die maximale Koordinationszahl des zweiwertigen Eisens beträgt nicht sechs, sondern *acht*.

§ 5. Zusammenfassung.

Aus der wässrigen Lösung von Ammoniumchlorid und Ammoniumhexazyanoferroat gewinnt man eine schön kristalline Verbindung, das Bunsensalz. Beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die methyl-, äthyl- oder propylalkoholische Lösung der Hexazyanoferrosäure entstehen homologe Verbindungen, die Buffschen Körper.

Bunsensalz und Buffsche Körper erwiesen sich als salzartige Verbindungen mit gemeinsamem Anion. Die Konstitution dieses Anions ließ sich aus dem chemisch-analytischen Verhalten der Lösungen der Salze nicht ableiten. Hingegen konnte, wie die vorliegende Mitteilung berichtet, auf physikalisch-chemischem Wege die Zusammensetzung des komplexen Anions bewiesen werden.

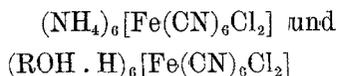
Zunächst wurde aus dem Abweichen der Leitfähigkeiten vom additiven Verhalten gefolgert, daß zwischen den Ionen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{=}$ und Cl^- die Bildung einer chemischen Verbindung stattfindet. Auf das Verbindungsverhältnis konnte aus diesen Messungen nicht geschlossen werden. Der entstehende Komplex trägt Anioncharakter und ist nur wenig beständig. Er zerfällt unter der Einwirkung von Chemikalien oder mit fortschreitender Verdünnung vollständig in seine Komponenten $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{=}$ und Cl^- .

Mit Hilfe von Überführungsversuchen an wässrigen Lösungen des Bunsensalzes und an äthylalkoholischen Lösungen des Buffschen Körpers gelang es jedoch nachzuweisen, daß die Vereinigung der beiden Ionen im Verhältnis von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{=}$: $\text{Cl}^- = 1 : 2$ erfolgt. Hiedurch ist bewiesen, daß das Bunsensalz

und die Buffschen Körper gemeinsam das komplexe Anion $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cl}_2] = = =$ enthalten.

Dieses komplexe Anion enthält Eisen (2) als Zentralatom, das von acht einzähligen Liganden umlagert wird. Seine Koordinationszahl beträgt acht.

Bunsensalz und Buffsche Körper sind somit durch die Formeln



auszudrücken. Die Verbindungen sind Salze mit einwertigen Kationen und sechswertigem Anion, dessen Zentralatom Fe^{II} die Koordinationszahl acht aufweist.

Wir gestatten uns, dem Vorstand des Chemischen Institutes, Herrn Professor Dr. ANTON SKRABAL, für die Überlassung der Arbeitsstätte und der Apparaturen sowie für die erteilten wertvollen Ratschläge an dieser Stelle den aufrichtigsten Dank auszusprechen.