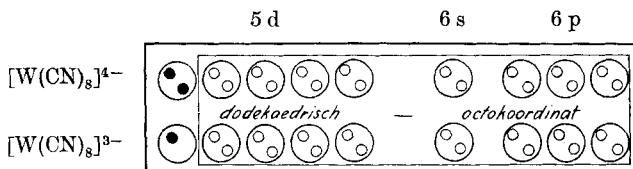


201. Zur Kenntnis der komplexen Wolframcyanide $K_4[W(CN)_8]$, $2H_2O$ und $K_3[W(CN)_8]$, H_2O

von Halfdan Baadsgaard und W. D. Treadwell.

(26. VIII. 55.)

Vierwertiges und fünfwertiges Wolfram bilden mit Cyanion die stabilen Komplexionen $[W(CN)_8]^{4-}$ und $[W(CN)_8]^{3-}$, welche, wie *G. Collenberg*¹⁾ gezeigt hat, ein gut reversibles Redoxpotential bilden. Für den Bau solcher Ionen hat *G. Racah*²⁾ auf quantenmechanischer Grundlage die folgende Elektronenverteilung berechnet:



Zufolge des ungepaarten Elektrons im Komplex des fünfwertigen Wolframs ist bei diesem Paramagnetismus, entsprechend 1,73 Bohr-Magnetonen, zu erwarten. Obiges Elektronenschema lässt auch, bei Berücksichtigung der räumlichen Ausdehnung der Bauelemente der Cyankomplexe, erkennen, dass W^{VI} und W^{III} keine Octokoordinat-Cyankomplexe bilden werden. W^{VI} hätte kein Elektron zur Besetzung des Extra-5d-Orbitals und W^{III} ein Elektron zu viel, um es hier unterzubringen.

Es schien uns nun von Interesse, die magnetische Suszeptibilität der Komplexe mit möglichst reinen Salzen zu messen und die Abhängigkeit des Redoxpotentials von der Konzentration der angewandten Komplexionen zu bestimmen. Wegen der hohen Ladung derselben und ihrer Zentralatome war hier eine besonders ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit zu erwarten.

Als Ausgangsmaterial wurden die Kaliumsalze der oben erwähnten Wolframkomplexe mit Benützung der Angaben von *O. Olsson*³⁾ rein dargestellt. Die magnetische Suszeptibilität der reinen Kaliumsalze wurde gemessen. In Ergänzung zu den Beobachtungen von *O. Collenberg* wurde das Redoxpotential von $[W(CN)_8]^{3-}/[W(CN)_8]^{4-}$ in einem weiteren Konzentrationsbereich gemessen und

¹⁾ *O. Collenberg*, Z. physikal. Chem. **109**, 353 (1924).

²⁾ *G. Racah*, J. chem. Physics **11**, 214 (1943).

³⁾ *O. Olsson*, Z. anorg. allg. Chem. **88**, 52 (1914).

die nach der *Debye-Hückel'schen* Theorie zu erwartende Konzentrationsabhängigkeit mit den Beobachtungen verglichen.

Darstellung von $K_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ (584,52): Eine Mischung von 11 g WO_3 und 14 g H_2WO_4 wurden mit 15 g K_2CO_3 in 40 cm³ H_2O gelöst. Diese Lösung wurde langsam in 500 cm³ konz. HCl (spez. Gew. 1,19) gegossen. Vor jedem neuen Zusatz wurde bis zur völligen Klärung der Lösung gerührt und diese sodann in einer Mischung von Eis und Kochsalz rasch auf 0° abgekühlt. Durch Zugabe von 75 g geraspelten Zinnspänen wurde zur dreiwertigen Stufe des Wolframs reduziert.

Sowie die Lösung anfing, sich violett zu färben, wurde im Wasserbad auf etwa 40° erwärmt. Während der Reduktion entstehen zwei verschiedene Niederschläge: Neben dem feinschuppigen, grünen $K_3W_2Cl_9$, welches von *O. Olsson*¹⁾ beschrieben worden ist, entsteht noch eine gröbere, braunviolette Form des Niederschlages, welche sich mit violetter Farbe von analoger Intensität wie Permanganat gleicher Konzentration in Wasser löst.

Der auf der Nutsche durch Behandlung mit konz. HCl von anhaftendem Zinn befreite Niederschlag wurde mit Alkohol und Äther gewaschen. Das so erhaltene Chlorosalz wurde einer Lösung von 100 g KCN in 400 cm³ H_2O zugesetzt und das Gemisch bei Luftzutritt zur Bildung des Cyankomplexes 2 Std. auf dem Wasserbad erwärmt, wobei Oxydation des Wolframs zur vierwertigen Stufe erfolgt. Nach Zusatz von Entfärbungskohle wurde filtriert und zur Kristallisation eingeengt.

Die erste Kristallisation bestand aus einem Gemisch von KCl und KCN. Nach weiterem Eindampfen und Kühlen der Lösung wurden dann gut ausgebildete tetragonale, orange gefärbte Kristalle von $K_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ erhalten. Durch Zusatz von Alkohol konnte die Ausscheidung der Kristalle vervollständigt werden, so dass eine Ausbeute von 45,5% erreicht wurde. Das gewonnene Salz erwies sich bei der Titration mit Cer(IV)-sulfat als 100-proz.

Darstellung von $K_3[W(CN)_8] \cdot H_2O$ (527,40): 11,69 g $K_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ (0,05 Mol) wurden in ca. 125 cm³ H_2O , das mit 2 cm³ konz. HNO_3 angesäuert war, gelöst und mit Permanganat bis zur bleibenden Rötung titriert. Mit 0,08 Molen $AgNO_3$ in 50 cm³ H_2O wurde das rotbraune Silbersalz gefällt und der Niederschlag mit verd. HNO_3 gewaschen. Nun wurde in einem Minimum an Ammoniak gelöst, das Silbersalz durch vorsichtiges Ansäuern mit HNO_3 erneut gefällt und dann gründlich mit Wasser gewaschen. Sodann wurde in 50 cm³ H_2O suspendiert und mit 0,07 Molen KCl zum Kaliumsalz umgesetzt. Nach Abfiltrieren des ausgefällten $AgCl$ wurde reichlich mit Alkohol versetzt, um das zitronengelbe $K_3[W(CN)_8] \cdot H_2O$ zu fällen.

Über Calciumchlorid getrocknet ergab sich eine Ausbeute von 91%. Eine Wasserbestimmung lieferte 3,44% (Sollwert 3,42%). Die jodometrische Bestimmung (Ausscheidung von Jod aus KJ in Gegenwart von $ZnSO_4$ zur Fällung des gebildeten $[W(CN)_8]^{4-}$) ergab einen Reinheitsgrad von 99,7%.

Durch Umsetzen der Silbersalze mit Chlorwasserstoffsäure wurden nach den Angaben von *O. Olsson*¹⁾ die freien Säuren hergestellt und ihre Neutralisation durch potentiometrische Titration verfolgt:

a) 0,0565 g $H_4[W(CN)_8] \cdot xH_2O$ entsprechend 0,126 Millimolen in 50 cm³ H_2O wurden mit 0,1-n. NaOH titriert (Fig. 1); die erhaltene Kurve zeigt den Verlauf der Neutralisation einer starken Säure, ohne Andeutung einer stufenweisen Dissoziation.

b) 0,1998 g $H_3[W(CN)_8] \cdot xH_2O$, entsprechend 0,458 Millimole in 100 cm³ H_2O , wurden mit 0,1-n. NaOH titriert (Fig. 2); die erhaltene Kurve zeigt auch wieder den Verlauf der Neutralisation einer starken Säure, ohne Andeutung einer stufenweisen Dissoziation. Die genauen pH-Werte sind aus den Tab. 1 und 2 zu ersehen.

Wenn hier überhaupt von einzelnen Dissoziationskonstanten gesprochen werden dürfte, so müsste K_4 von $H_4[W(CN)_8]$ jedenfalls grösser als 10^{-2} angenommen werden, und K_3 von $H_3[W(CN)_8]$ noch grösser als K_4 .

¹⁾ *O. Olsson*, l. c.

Tabelle 1.

Titration von 0,126 Millimolen $H_4[W(CN)_8]$, x H_2O in 50 $cm^3 H_2O$.

pH cm ³ 0,1-n. NaOH	pH cm ³ 0,1 n. NaOH	pH cm ³ 0,1-n. NaOH	pH cm ³ 0,1-n. NaOH
2,07	0,00	2,49	3,00
2,11	0,50	2,62	3,50
2,17	1,00	2,79	4,00
2,24	1,50	3,10	4,51
2,31	2,02	3,40	4,76
2,39	2,51	5,46	5,03
		10,41	5,40

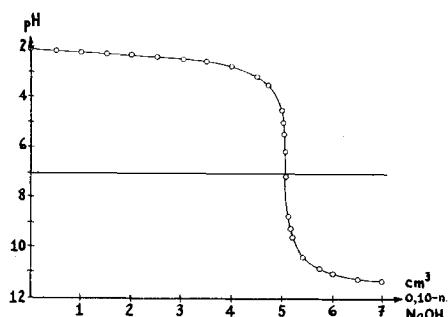


Fig. 1.

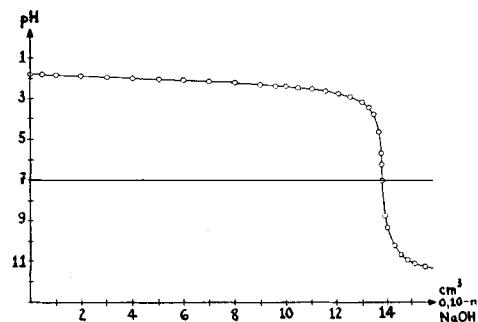
Titration von 0,126 Millimolen
 $H_4[W(CN)_8]$, x H_2O in 50 $cm^3 H_2O$
mit 0,100-n. NaOH.

Fig. 2.

Titration von 0,458 Millimolen
 $H_3[W(CN)_8]$, x H_2O in 100 $cm^3 H_2O$
mit 0,100-n. NaOH.

Tabelle 2.

Titration von 0,458 Millimolen $H_3[W(CN)_8]$, x H_2O in 100 $cm^3 H_2O$.

| pH cm ³ 0,1-n. NaOH |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1,76 | 0,00 | 2,11 | 7,00 |
| 1,78 | 0,52 | 2,19 | 8,00 |
| 1,80 | 1,00 | 2,28 | 9,00 |
| 1,85 | 2,00 | 2,34 | 9,53 |
| 1,89 | 3,00 | 2,39 | 10,00 |
| 1,94 | 4,00 | 2,46 | 10,49 |
| 1,99 | 5,00 | 2,54 | 11,00 |
| 2,05 | 6,00 | 2,63 | 11,50 |
| | | 12,00 | 13,85 |
| | | 12,51 | 13,92 |
| | | 13,01 | 14,00 |
| | | 13,26 | 14,25 |
| | | 13,49 | 14,50 |
| | | 13,63 | 14,74 |
| | | 13,70 | 15,01 |
| | | 13,77 | 15,50 |
| | | 11,02 | |
| | | 11,22 | |

Mit Rücksicht auf die bemerkenswert schnell und genau erfolgende Einstellung der Redoxpotentiale schien es von besonderem Interesse, die Austauschfähigkeit des Elektrons zwischen $[W(CN)_8]^{4-}$ und $[W(CN)_8]^{3-}$ mit einer unabhängigen Methode zu bestimmen, um eine nähere Vorstellung vom Mechanismus der Potentialeinstellung der Redox-Elektrode zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurde der

Elektronenaustausch mit Hilfe von radioaktivem $^{185}\text{W}^1)$ quantitativ untersucht. Aus dem Gemisch der Anionen konnte zu gewünschten Zeiten $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ mit Cadmiumsulfat selektiv gefällt und seine Aktivität bestimmt werden. Gemische vom pH = 2–12 zeigten bei Zimmertemperatur innerhalb von höchstens 2 Min. einen 100-proz. Austausch der Ladung des aus radioaktivem Wolfram bestehenden Anions innerhalb der Gesamtheit des vorhandenen Wolframs der Mischung. Im Zusammenhang hiermit wurde der zeitliche Verlauf der Einstellung der Redoxpotentiale an Platinsonden verschiedener Aktivität geprüft.

Der Austausch von CN-Gruppen der Komplexe mit freien CN-Ionen, welche der Lösung als radioaktives $\text{K}^{14}\text{CN}^2)$ zugesetzt wurden, erwies sich bei Verwendung von äquimolaren Gemischen von: 0,020–0,025-m. $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8] + \text{K}^{14}\text{CN}$ und von 0,0040–0,0054-m. $\text{K}_3[\text{W}(\text{CN})_8] + \text{K}^{14}\text{CN}$, bei 24–26° und mit Austauschzeiten von 2 Min. bis zu 9 Tagen als praktisch unmerklich³⁾.

Da es sich bei den angewandten Kaliumsalzen der Komplexe, sowie auch bei den freien Säuren derselben um starke Elektrolyte handelt, schien es uns von besonderem Interesse, die Abhängigkeit der Redoxpotentiale von der Konzentration zu untersuchen.

Rein qualitativ wäre zu erwarten, dass mit steigender Konzentration die Aktivität des vierwertigen Anions rascher abnimmt als diejenige des dreiwertigen Anions, so dass mit steigender Konzentration eines äquimolaren Gemisches der Anionen eine Verschiebung der Redoxpotentiale nach der positiven (edlen) Seite zu erwarten wäre. In quantitativer Weise ist die Verschiebung jedoch nicht leicht zu überblicken. Schon *N. Bjerrum*⁴⁾ hatte festgestellt, dass die Aktivität von Anionen viel stärker durch die Natur von zugesetzten Kationen als durch vergleichbare Zusätze weiterer Anionen beeinflusst wird, wie das auch bei der Ferro-Ferri-Elektrode der Fall ist.

Es interessierte uns daher zunächst, festzustellen, wie weit das Redoxpotential von äquimolaren Gemischen der reinen Kaliumsalze in ihrer Konzentrationsabhängigkeit durch die *Debye-Hückel*-sche Theorie dargestellt werden kann.

Ferner wurde auch die Beeinflussung der Redoxpotentiale durch Zusätze von Alkalichloriden und von Natriumsalzen verschiedener einwertiger Säuren untersucht. Die Besprechung dieser Ergebnisse, unter Zuziehung des spektralphotometrischen Verhaltens der Komplexe, verlangt die Berücksichtigung neuer theoretischer Gesichtspunkte und soll daher in einer separaten Mitteilung erfolgen.

¹⁾ β -Strahler, $t_{\frac{1}{2}} = 74$ d.

²⁾ ^{14}C : β -Strahler, $t_{\frac{1}{2}} = 5600$ a.

³⁾ Für die Messungen der Radioaktivität stellte uns Herr Prof. Dr. *O. Gübeli* die in seinem Laboratorium von Dr. *H. Wiesendanger* entwickelte Messvorrichtung zur Verfügung, wofür wir ihm hier bestens danken möchten.

⁴⁾ *N. Bjerrum*, Z. Elektrochem. **24**, 321 (1918).

Die oxydimetrische Titration von $[W(CN)_8]^{4-}$ mit Cer(IV)-sulfat in schwefelsaurer Lösung wurde näher untersucht. Entsprechend der hohen Leistungsfähigkeit der Methode war auch eine entsprechend empfindliche amperometrische und polarographische Bestimbarkeit des Anions zu erwarten. Über die Ergebnisse dieser Versuche soll in einer besondern Mitteilung berichtet werden.

Zur Prüfung der angegebenen Konstitution der Komplexe wurde die magnetische Suszeptibilität der beiden reinen Kaliumsalze $K_4[W(CN)_8]$, $2H_2O$ und $K_3[W(CN)_8]$, $1H_2O$ bestimmt. Im physikalischen Institut der ETH. unter der Leitung von Prof. Dr. G. Busch¹⁾ ausgeführte Messungen ergaben die folgenden Resultate:

1. $K_4[W(CN)_8]$, $2H_2O$: $\chi_g = -0,358 \cdot 10^{-6}$; $\chi_{mol} = -209 \cdot 10^{-6}$ bei $21,2^\circ$, Fehler $\pm 3\%$.

Zum Vergleich seien einige Werte aus der Literatur angeführt:

Biltz & Wedekind²⁾: $\chi_g = -0,43 \cdot 10^{-6}$; Welo³⁾: $\chi_g = -0,365 \cdot 10^{-6}$; Ráy & Bhar⁴⁾: $\chi_g = -0,36 \cdot 10^{-6}$.

2. $K_3[W(CN)_8]$, $1H_2O$: $\chi_g = +2,08 \cdot 10^{-6}$; $\chi_{mol} = +1,097 \cdot 10^{-3}$ bei $21,2^\circ$, Fehler $\pm 2\%$.

Mit dem erhaltenen Wert von χ_{mol} von $K_3[W(CN)_8]$, $1H_2O$ und von χ_{mol} von $K_4[W(CN)_8]$, $2H_2O$, für die diamagnetische Korrektur, ergibt sich die Zahl der unpaaren Elektronen in $K_3[W(CN)_8]$, $1H_2O$ zu $n = 1,019$ ⁵⁾ (Sollwert $n = 1$). Der Paramagnetismus dieses Salzes entspricht also sehr genau einem unpaaren Elektron im Bau des Komplexes, in Übereinstimmung mit der quantentheoretischen Erwartung.

Zur Orientierung über die Größenverhältnisse der Komplexe konnte $K_4[W(CN)_8]$, $2H_2O$ mit dem isomorphen $K_4[Mo(CN)_8]$, $2H_2O$ verglichen werden, von dem die Größenverhältnisse auf Grund einer Einkristallanalyse durch J. L. Hoard & H. H. Nordsieck⁶⁾ bekannt sind. Zum Vergleich wurden Vonius-Aufnahmen gemacht⁷⁾ und zwar von $K_4[Mo(CN)_8]$, $2H_2O$ fein gepulvert; $K_4[W(CN)_8]$, $2H_2O$ feingepulvert; $K_4[W(CN)_8]$, $2H_2O$ mit Alkohol gefällte, gröbere Kristalle und zum weiteren Vergleich $K_3[W(CN)_8]$, $1H_2O$ fein gepulvert. Die Aufnahmen bestätigten den Isomorphismus des Molybdän- und des Wolframsalzes und zeigten deutliche Verschiedenheit gegen $K_3[W(CN)_8]$, $1H_2O$.

¹⁾ Für die freundliche Übernahme der magnetischen Messungen möchten wir Herrn Prof. Dr. G. Busch hier unseren besten Dank aussprechen.

²⁾ W. Biltz & E. Wedekind, Z. anorg. allg. Chem. **170**, 180 (1928).

³⁾ L. A. Welo, Phil. Mag. (7) **6**, 605 (1928).

⁴⁾ P. Ráy & H. Bhar, J. Indian chem. Soc. **5**, 501 (1928).

⁵⁾ Die Zahl der unpaaren Elektronen n wurde mit $n = \sqrt{\mu^2 + 1} - 1$ ermittelt, worin μ das mit den gefundenen Werten der Suszeptibilitäten berechnete permanente Dipolmoment darstellt. Nähere Angaben hierüber in Diss. ETH. H. Baadsgaard (1955).

⁶⁾ J. L. Hoard & H. H. Nordsieck, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2853 (1939).

⁷⁾ Herrn Prof. Dr. F. Laves, Mineralogisches Institut der ETH., möchten wir hier bestens danken für die Genehmigung zur Aufnahme der Röntgenbilder, und Herrn T. Schneider für die Ausführung der Aufnahmen.

*R. G. Dickinson & L. Pauling*¹⁾ fanden im trigonal-prismatischen Wolframit WS_2 , der mit dem entsprechenden Molybdänsalz isomorph ist, den Radius $r \text{ Mo}^{\text{IV}} = 1,37 \text{ \AA}$ und $r \text{ W}^{\text{IV}} = 1,44 \text{ \AA}$, also $\eta = r \text{ W}^{\text{IV}} / r \text{ Mo}^{\text{IV}} = 1,051$. Da von *Hoard & Nordsieck*²⁾ in $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $r \text{ Mo}^{\text{IV}} = 1,38 \text{ \AA}$ gefunden wurde, haben wir mit dem eben erwähnten Größenverhältnis $\eta = 1,051$ auf $r \text{ W}^{\text{IV}} = 1,45 \text{ \AA}$ in $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ geschlossen. Mit den Werten $C^- = 0,77 \text{ \AA}$, $C\equiv = 0,60 \text{ \AA}$, $N\equiv = 0,55 \text{ \AA}$ erhält man durch Summieren dann für den Abstand $\text{W}-\text{N}$, entsprechend dem Radius des Komplexes $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$, einen Wert von $3,37 \text{ \AA}$, in naher Übereinstimmung mit dem entsprechenden Wert für $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ von $3,30 \text{ \AA}$. Der Wert $r [\text{W}(\text{CN})_8]^{4-} = 3,37 \text{ \AA}$ wurde später zur Berechnung des Korrekturfaktors in der *Debye-Hückel-Gleichung* verwendet, die bei der Berechnung vom Einfluss der Ionenstärke auf den Wert des Redoxpotentials von $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}/[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ zur Anwendung kam.

Das Redoxpotential des Systems: $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}/[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$.

Wird das Anion $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ mit dem Index 3, das Anion $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ mit dem Index 4 bezeichnet, so erhält man für das elektrolytische Potential des Systems die Gleichung:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{c_3 \cdot \gamma_3}{c_4 \cdot \gamma_4}. \quad 1)$$

Hierin bedeutet E_0 das Normalpotential, c die molare Konzentration der beteiligten Komplexe, und γ die Aktivität derselben. n hat hier den Wert 1.

Werden die potentialbestimmenden Ionen in gleicher Konzentration angewandt, d. h. wird $c_3 = c_4$ gewählt, so vereinfacht sich der Ausdruck für das Potential zu:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{\gamma_3}{\gamma_4}. \quad 2)$$

Nach Einsetzen der Werte für die Konstanten R, F und $T = 273 + 25$ erhält man aus 2) nach Übergang zu dekadischen Logarithmen:

$$E = E_0 + 0,05916 \log (\gamma_3 / \gamma_4). \quad 3)$$

Mit Hilfe der Ableitungen von *P. Debye & E. Hückel*³⁾ kann der Aktivitätskoeffizient γ_i einer Ionensorte i als Funktion der von *G. N. Lewis & M. Randall*⁴⁾ definierten Ionenstärke der Lösung $s = \frac{1}{2} \sum (c_i z_i^2)$, und ihres mittleren effektiven Durchmessers a in der Lösung ausgedrückt werden. Für den Aktivitätskoeffizienten γ_i einer Ionensorte gilt dann die folgende Beziehung⁵⁾:

$$\ln \gamma_i = \frac{z_i^2 \cdot e^2 \cdot \kappa}{2 D k \cdot T (1 + \kappa \cdot a)}, \quad 4)$$

¹⁾ *R. G. Dickinson und L. Pauling*, J. Amer. chem. Soc. **45**, 1466 (1923).

²⁾ *J. L. Hoard & H. H. Nordsieck* 1. c.

³⁾ *P. Debye & E. Hückel*, Physikal. Z. **24**, 183; 305 (1923).

⁴⁾ *G. N. Lewis & M. Randall*, J. Amer. chem. Soc. **43**, 1112 (1921).

⁵⁾ Vgl. z. B. *F. H. Mac Dougall*, Physical Chemistry, S. 507ff. (1943).

wobei

$$\alpha^2 = \frac{8 N^2 \cdot e^2 \cdot s}{1000 D \cdot R \cdot T} \quad 5)$$

und

$$\alpha = 0,3286 \cdot 10^8 \cdot \sqrt{s} \text{ bei } 25^\circ. \quad 5a)$$

Hierin bedeutet z_i die Ladung der betrachteten Ionensorte i , a den mittleren effektiven Ionendurchmesser, N die Avogadro'sche Zahl, e die Elementarladung, s die Ionenstärke der Lösung, D die dielektrische Konstante des Lösungsmittels, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur, die wir im folgenden stets $T = 273 + 25$ setzen, so dass nun durch Einführen von 5a) in 4) und Einführen der Werte der Konstanten:

$$\ln \gamma_1 = - \frac{0,5092 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{s}}{1 + 0,3286 \cdot 10^8 \cdot a \cdot \sqrt{s}} \quad 6)$$

wird.

Durch Einsetzen von 6) in 3) und Verwendung der einschlägigen Werte für z_i für unsere Komplexe erhält man nun für das Potential die Gleichung:

$$E = E_0 + \frac{0,2109 \cdot \sqrt{s}}{1 + 0,3286 \cdot 10^8 \cdot a \cdot \sqrt{s}}. \quad 7)$$

Aus dem bekannten Radius von $K^+ = 1,33 \text{ \AA}$ und den Werten für die Ionen $[W(CN)_8]^{3-}$, bzw. $[W(CN)_8]^{4-}$, für die wir beide $3,37 \text{ \AA}$ setzen, entnehmen wir für ein äquimolares Gemisch der beiden Kaliumsalze der Komplexionen: $K^+ : [W(CN)_8]^{4-} : [W(CN)_8]^{3-} = 7 : 1 : 1$ einen mittleren minimalen Ionendurchmesser:

$$a = \left(\frac{7 \cdot 1,33 + 2 \cdot 3,37}{9} \right) \cdot 2 = 3,57 \text{ \AA}. \quad 8)$$

Durch Einführen von 8) in 7) ergibt sich schliesslich für das Redoxpotential der Elektrode in einem äquimolaren Gemisch von $[W(CN)_8]^{3-}$ und $[W(CN)_8]^{4-}$ bei 25° die Gleichung:

$$E = E_0 + \frac{0,2109 \cdot \sqrt{s}}{1 + 1,173 \cdot \sqrt{s}}. \quad 9)$$

In Fig. 3 sind die nach 9) berechneten Potentialwerte den in Tab. 3 aufgeführten, gefundenen Werten gegenübergestellt.

Zur Messung der Potentiale dienten äquimolare Gemische der frisch bereiteten Kaliumsalze der Komplexe. Als Potentialsonde diente ein blankes Platinblech von 1 cm^2 , das in Königswasser gereinigt und vor dem Gebrauch jeweils scharf ausgeglüht wurde. Als Vergleichspotential diente eine in 0,01-n. HCl + 0,09-n. KCl gepufferte Chinhydron-elektrode mit $\text{pH} = 2,09$ und $E = 0,5755$ Volt gegen die Normalwasserstoffelektrode. Als elektrolytische Brücke diente ein mit KCl gesättigter Agar-Agar-Heber. Die Zelle wurde im Thermostaten auf $25 \pm 0,1^\circ$ konstant gehalten.

Die zeitliche Einstellung der Potentiale wurde zur Orientierung mit 10^{-4}-m . $[W(CN)_8]^{3-}$, $[W(CN)_8]^{4-}$ in luftgesättigten Lösungen unter Verwendung einer blanken und einer platinisierten Platinsonde verfolgt. Dabei wurden mit der blanken Elektrode innerhalb von höchstens 30 Min. stationäre Endwerte erhalten, mit einer sehr gleichförmigen Annäherung an dieselben, wie aus Fig. 4 zu ersehen ist.

Es wurden daher auch die folgenden Messungen der Redoxpotentiale zur Bestimmung ihrer Konzentrationsabhängigkeit mit einer blanken Platinsonde vorgenommen, während *O. Collenberg*¹⁾ platiniertes Platin, Gold und platiniertes Gold verwendet.

Tabelle 3.

Gemessene Werte*) der Normal-Redoxpotentiale von $K_3[W(CN)_8]/K_4[W(CN)_8]$ bei 25° gegen die Ionalität s.

[W(CN) ₈] ³⁻ m.	[W(CN) ₈] ⁴⁻ m.	s	\sqrt{s}	E _H
0,01000	0,01000	0,1600	0,400	0,5070
0,00700	0,00700	0,1129	0,335	0,5018
0,00500	0,00500	0,0800	0,283	0,4977
0,00350	0,00350	0,0560	0,237	0,4935
0,00200	0,00200	0,0320	0,181	0,4870
0,00125	0,00125	0,0200	0,141	0,4817
0,00070	0,00070	0,0112	0,106	0,4760
0,00050	0,00050	0,0080	0,090	0,4728
0,00040	0,00040	0,0064	0,080	0,4715
0,00020	0,00020	0,0032	0,057	0,4683
0,00010	0,00010	0,0016	0,040	0,4645
0,00005	0,00005	0,0008	0,028	0,4630
0,00002	0,00002	0,0003	0,018	0,4604
0,00001	0,00001	0,0002	0,013	0,4615
0,00001	0,00001	0,0002	0,013	0,4575
0,00602	0,00602	0,0963	0,313	0,4970**) } ●
0,00301	0,00301	0,0482	0,219	0,4898**) } ○
0,00151	0,00151	0,0241	0,155	0,4843**) } ○
0,00076	0,00076	0,0120	0,110	0,4800**) } ○

*) Alle Werte sind mit dem entsprechenden Zeichen in Fig. 3 eingetragen. In dieser Figur sind noch weitere 18 Punkte aufgenommen (mit ▲, △ und ○ bezeichnet), für welche das Zahlenmaterial in der Dissertation ETH. Zürich von *H. Baadsgaard* (1955) mitgeteilt wird.

**) Werte von *Collenberg* mit $dE/dT = -0,00161$ von 0° auf 25° korrigiert.

Die Einstellung des Potentials zu stabilen, reproduzierbaren Endwerten erfolgte noch mit 10^{-3}-m . Lösungen innerhalb weniger Min. Bei Konzentration im Bereich zwischen 10^{-4}-m . bis 10^{-5}-m . mussten Wartezeiten von 1–4 Std. eingeräumt werden. Tab. 3 enthält die beobachteten Potentiale von vier Messreihen nebst Potentialwerten von *O. Collenberg*, welche mit Benützung seines Temperaturkoeffizienten von $dE/dT = -0,00161 \text{ V}/^\circ\text{C}$ von uns auf 25° umgerechnet worden sind. Auch diese Beobachtungswerte sind in Fig. 3 aufgenommen worden. Der Anschluss an die Beobachtungen von *Collenberg* ist insbesondere bei den kleineren Konzentrationen annehmbar.

Nur etwa bis zu $\sqrt{s} = 0,15$, entsprechend $c = 1,4 \cdot 10^{-3}$, kann die Konzentrationsabhängigkeit des Redoxpotentials der Elektrode mit Gl. 9 befriedigend dargestellt werden. Bei höheren Konzentrationen zeigen jedoch die gemessenen Werte einen wesentlich langsameren Anstieg. Zur Anpassung an die gemessenen Werte muss in Gl. 9 mit

¹⁾ *O. Collenberg* I. c.

einem 1,45 mal grösseren Ionenradius gerechnet werden, als er nach 8) ermittelt worden ist, womit 9) in

$$E = E_0 + \frac{0,2109 \cdot \sqrt{s}}{1 + 1,70 \cdot \sqrt{s}} \quad 10)$$

übergeht. Einigen von unsren Beobachtungswerten aus Fig. 3, welche den ganzen Konzentrationsbereich umfassen, seien im folgenden in

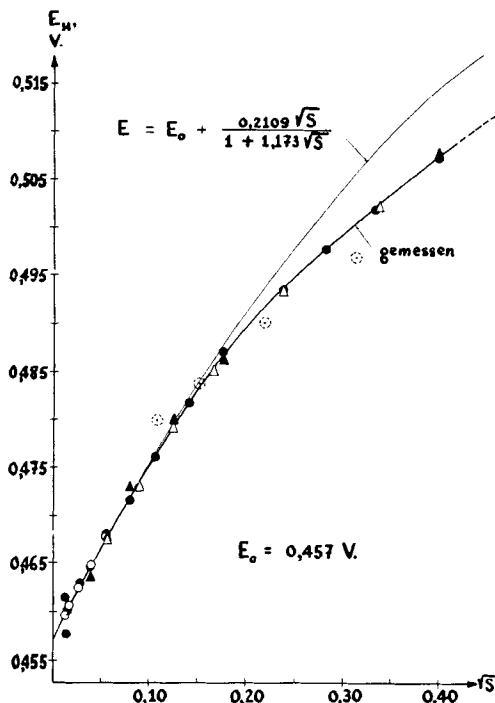
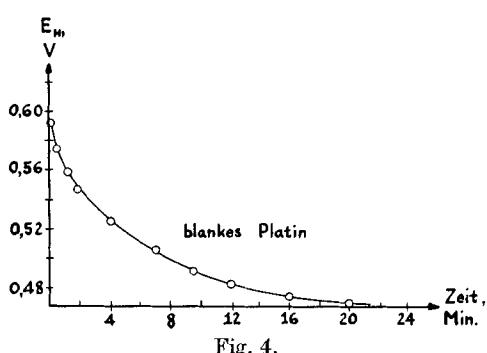


Fig. 3.
Abhängigkeit des Normalpotentials E von der Ionenstärke.



Einstellung des Redoxpotentials von $10^{-4}\text{-n. K}_3[\text{W}(\text{CN})_8]/\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$ bei 25° an einer blanken Pt-Elektrode mit luftgesättigtem stationärem Elektrolyten.

Tab. 4 noch die mit 10) berechneten Redoxpotentiale gegenübergestellt. Die nun bestehende gute Übereinstimmung der Beobachtungen mit den berechneten Werten scheint darauf hinzuweisen, dass zumal die Anionen der Komplexe stark hydratisiert sind, wodurch ein wesentlich grösserer mittlerer Ionenradius wirksam wird, als er sich aus den Gitterdimensionen der Salze nach 8) ableitet. In Wasser sind denn auch die Kaliumsalze der Komplexe, wie *B. Feldmann*¹⁾ gezeigt hat, extrem gut löslich.

Tabelle 4.

$m = ([W(CN)_8]^{3-})$ $= ([W(CN)_8]^{4-})$	s	\sqrt{s}	Volt. beob. V_H	Volt ber. nach 10) V_H
0,00050	0,0080	0,090	0,4728	0,4735
0,00200	0,0320	0,181	0,4867	0,4862
0,00354	0,0567	0,239	0,4932	0,4928
0,01000	0,1600	0,400	0,5072	0,5072

Ein Wert von *Collenberg* zu $\sqrt{s} = 0,4391$, durch uns von 0° auf 25° mit $dE/dT = -0,00161$ korrigiert, beträgt 0,5049 V, während die Rechnung nach 10) 0,5100 V ergibt. Bei der Verwendung von Gl. 10 wurde jeweils der aus Fig. 3 durch Extrapolation gewonnene Wert von $E_0 = 0,4570$ V verwendet.

Zusammenfassung.

1. Es wurden $K_4[W(CN)_8]$, $2H_2O$ und $K_3[W(CN)_8]$, H_2O rein dargestellt und deren magnetische Suszeptibilitäten gemessen. Dabei wurden die folgenden Werte gefunden:

$$K_4[W(CN)_8], 2H_2O: \chi_g = -3,58 \cdot 10^{-7}; K_3[W(CN)_8], H_2O: \chi_g = +2,08 \cdot 10^{-6}.$$

Wie erwartet für die d^4sp^3 -Bindung der 8 CN⁻ Liganden, erwies sich $K_4[W(CN)_8]$, $2H_2O$ als diamagnetisch und $K_3[W(CN)_8]$, H_2O als paramagnetisch mit einer Suszeptibilität entsprechend einem unpaaren Elektron.

2. Mittels einer *Vonius*-Pulveraufnahme konnte gezeigt werden, dass $K_4[W(CN)_8]$, $2H_2O$ mit $K_4[Mo(CN)_8]$, $2H_2O$ isomorph ist. Der Radius $r[W(CN)_8]$ konnte zu 3,37 Å ermittelt werden durch Vergleich von $K_4[W(CN)_8]$, $2H_2O$ mit der bekannten Struktur des isomorphen Molybdänsalzes.

3. Austauschversuche mit ^{185}W und mit $^{14}CN^-$ haben gezeigt, dass die Ladungsverteilung zwischen $[W(CN)_8]^{3-}$ und $[W(CN)_8]^{4-}$ sehr rasch erfolgt, dass dagegen der Austausch der Cyangruppen aus den Komplexen gegen $^{14}CN^-$ in verdünnter Lösung bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Tage noch praktisch unmerklich bleibt.

¹⁾ *B. Feldmann*, Diss. T.H. Hannover (1923).

4. Das Normalpotential des Systems $[W(CN)_8]^{3-}/[W(CN)_8]^{4-}$ wurde mit Benützung reinster Kaliumsalze im Konzentrationsbereich von $m = 10^{-5}$ bis 10^{-2} gemessen. Die Extrapolation der Werte auf unendliche Verdünnung ergab $E_0 = 0,457 \text{ V}_H$ bei 25° (positive Werte: edler als Wasserstoff).

Die Änderung des Normalpotentials mit der Konzentration des äquimolaren Gemisches der Komplexe wurde als Funktion der Ionenstärke graphisch dargestellt. Die beträchtliche Konzentrationsabhängigkeit des Potentials wurde mit Hilfe der *Debye-Hückel'schen* Theorie berechnet und dabei die empfindliche Abhängigkeit vom mittleren Ionenradius gezeigt.

Laboratorium für anorganische Chemie
Eidg. Technische Hochschule, Zürich.

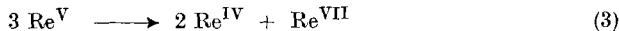
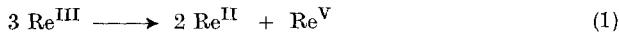
202. Über Cyankomplexe des Rheniums und Darstellung von reinem Rhenium(I)-Komplex in Lösung

von J. Meier und W. D. Treadwell

(3. IX. 55.)

Im Gegensatz zum Mangan sind bei den Salzen des Rheniums diejenigen der drei- und siebenwertigen Stufe besonders beständig. Das farblose Alkaliperrhenat ist kaum als ein Oxydationsmittel anzusprechen. Kalium- und Silberperrhenat können nach *W. Geilmann & F. W. Wrigge*¹⁾ ohne Zersetzung geschmolzen werden. Ferner haben die stabilen Mangan(II)-Salze beim Rhenium kein Analogon.

Sehr charakteristisch bei den Rheniumsalzen ist ihre Neigung zu Disproportionierungen, wodurch komplizierte Verhältnisse bei oxydimetrischen Titrationen verursacht werden können. Die Entdecker des Rheniums, *J. & W. Noddack-Tacke*²⁾, haben bereits die folgenden, in alkalischer Lösung vorkommenden Disproportionierungen beschrieben:



Die Disproportionierung nach (2) wird auch von *P. W. Selwood*³⁾ auf Grund magnetischer Eigenschaften vermutet.

Im folgenden soll insbesondere die Bildung von Cyankomplexen des Rheniums in verdünnten Lösungen und ihre Oxydation in solchen Lösungen untersucht werden.

¹⁾ *W. Geilmann & F. W. Wrigge*, Z. anorg. allg. Chem. **199**, 65 (1931).

²⁾ *J. & W. Noddack-Tacke*, Z. anorg. allg. Chem. **215**, 129 (1933).

³⁾ *P. W. Selwood*, Magnetochemistry S. 154 (1943).