

390. W. Manchot: Über einwertiges Eisen, Kobalt und Nickel.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München].

(Eingegangen am 21. September 1926.)

Untersuchungen über die Schwefeleisen-Stickoxyd-Verbindungen (Roussinschen Salze), welche ich kürzlich veröffentlicht habe¹⁾, führten zu dem Ergebnis, daß in diesen Verbindungen das Eisen in der einwertigen Form auftritt. Die weitere Beschäftigung mit diesen und verwandten Komplexen hat diese Auffassung vollkommen bestätigt. Sie führte ferner zur Entdeckung von Verbindungen des einwertigen Kobalts und zu neuen Verbindungen des einwertigen Nickels, welche zugleich die ersten Stickoxyd-Verbindungen des Nickels sind.

Über Verbindungen des einwertigen Kobalts.

Die Schwefeleisen-Stickoxyd-Salze entstehen allgemein unter der Einwirkung von Verbindungen des Typus H.S.R auf die normalen Ferrosalze bei Gegenwart von Stickoxyd. Roussin²⁾ benutzte zu ihrer Darstellung Schwefelammonium, Pavel³⁾ Schwefelkalium, K. A. Hofmann⁴⁾ Thio-sulfat und Mercaptane. Hofmann, welcher beim Eisen schöne Erfolge hatte, erwähnt auch Versuche mit Thio-sulfat und Kobalt. Seine mehr als 30 Jahre zurückliegenden Versuche führten hier jedoch nicht zu einem definierten und analysierten Produkt und versagten beim Nickel. Ich habe von den drei Agenzien — Alkalisulfide, Mercaptane, Thio-sulfate — zunächst das letztgenannte beim Kobalt benutzt in der Erwartung, daß sich der Reaktionsverlauf hier am einfachsten verfolgen lassen würde. Gleichwohl hat dies in den Einzelheiten viele Schwierigkeiten gemacht.

Bringt man Kobaltsalze in einer Stickoxyd-Atmosphäre mit Alkali-thiosulfat zusammen, so wird allmählich, anfangs sehr rasch, eine große Menge von Stickoxyd aufgenommen, wobei eine intensiv braunschwarze Lösung entsteht. Um die bei dieser Reaktion entstehende Kobaltverbindung zu isolieren, verfährt man in folgender Weise, und zwar bekommt man je nach der Arbeitsweise zwei verschiedene Produkte, nämlich ein wasserhaltiges und ein wasser-freies Salz. Ersteres wird zufolge Versuchen von F. Kolb aus verdünnten, letzteres zufolge Versuchen von H. Gall aus sehr konzentrierten Reaktionsgemischen erhalten. Hierbei können für die Entstehung des wasser-haltigen Körpers die Bedingungen innerhalb weiter Grenzen variieren. Man verwendet am besten das Acetat des Kobalts, um ein Mitfallen in Alkohol schwer löslicher Kaliumsalze, wie sie aus anderen Kobaltsalzen durch Umsetzung entstehen würden, zu vermeiden.

Man löst z. B. 12,5 g Kobaltacetat, $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (1 Mol.), in wenig kaltem Wasser (50—70 ccm) und vermischt innerhalb der NO-Atmosphäre die Lösung mit 83,5 g Kalium-thiosulfat, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (8 Mol.), gelöst in 100—110 ccm Wasser. Die klare Mischung wird zunächst durch 1-stdg. Schütteln mit Stickoxyd gesättigt und dann unter häufigem Umschütteln noch einige Stunden mit dem Gas in Berührung gelassen. Hierauf entfernt man das Stickoxyd durch Evakuieren und spült wiederholt mit Wasserstoff nach. In der dunkelbraun gewordenen Flüssigkeit befindet sich ein geringer Nieder-

¹⁾ Manchot und Linckh, B. **59**, 412 [1926]; vergl. auch B. **59**, 1059 [1926].²⁾ A. ch. [3] **52**, 285 [1858]. ³⁾ B. **15**, 2600 [1882].⁴⁾ Z. a. Ch. **8**, 318 [1895], **9**, 295 [1895].

schlag von Schwefel, von welchem abfiltriert wird. Um den Überschuß an Kaliumthiosulfat, welcher zum Gelingen des Versuches unentbehrlich ist (vergl. unten), zu beseitigen, versetzt man mit Bariumacetat in geringem Überschuß. Es fällt Bariumthiosulfat in Form eines dicken weißen Niederschlages aus, den man scharf absaugt, ohne ihn auszuwaschen. Im Filtrat scheidet sich bei mehrstündigem Stehen und Reiben mit dem Glasstab, eventuell nach Zusatz von etwas Bariumacetat, noch eine kleine Menge Bariumthiosulfat aus. Das Filtrat, welches nur komplex gebundenes Kobalt enthält, fällt man vorsichtig mit kleinen Mengen Spirit, wobei zuerst etwas Bariumacetat und kleine Mengen Thio-sulfat ausfallen. Nach abermaligem Filtrieren fährt man mit dem Zugeben kleiner Mengen Alkohol so lange fort, als noch weiße Abscheidungen auftreten. Nachher gibt man sehr viel Sprit zu, wodurch das in Wasser sehr leicht lösliche Reaktionsprodukt schließlich als schwarzes Pulver gefällt wird, welches die wasserhaltige Verbindung vorstellt.

0.2000 g Sbst.: 0.2034 g Co. — 0.3000 g Sbst.: 14.07 ccm N (10°, 720 mm). — 0.1000 g Sbst.: 0.1934 g BaSO₄. — 0.1000 g Sbst.: 0.0528 g K₂SO₄. — 0.5000 g Sbst.: 23.1 ccm N (14°, 707 mm). — 0.5000 g Sbst.: 0.2676 g K₂SO₄. — 0.1516 g Sbst.: 0.0178 g Co. — 0.1500 g Sbst.: 0.2904 g BaSO₄.

Co(NO)₂(S₂O₃)₂K₃ + 2H₂O.

Ber. Co 11.88, N 5.64, S 25.83, K 23.62.

Gef. „ 11.70, 11.7, „ 5.36, 5.11, „ 26.57, 26.59, „ 23.69, 24.02.

Weit schöner und reiner wird die wasser-freie Verbindung zufolge den mit H. Gall durchgeführten weiteren Versuchen aus sehr konzentrierten Reaktionsgemischen dargestellt. Nachstehende Arbeitsweise hat sich bewährt.

12.8 g Kobaltacetat (1 Mol.) werden in der Hitze in 35 ccm heißem Wasser gelöst und mit einer heiß bereiteten Lösung von 83.5 g K₂S₂O₃ + H₂O (8 Mol.) in 50 ccm Wasser bei 0° innerhalb der NO-Atmosphäre vermischt und mit NO gesättigt (daß die beiden Lösungen vor dem Vermischen durch die Abkühlung auf 0° teilweise krystallisieren, ist hierbei belanglos, weil die Umsetzung mit den fein verteilten Abscheidungen gleichwohl erfolgt). Hierauf wird bei 0° mit Stickoxyd gesättigt und nach sorgfältiger Verdrängung des Stickoxyds mit 60 g Bariumacetat in 100 ccm Wasser bei 0° versetzt. Nach ca. 10 Min. langem Stehen wird das Bariumthiosulfat abfiltriert und zur Vermeidung von Verlusten mit einigen Kubikzentimetern Sprit ausgewaschen. Zu 130 ccm des Filtrats gibt man unter Umrühren 500 ccm eiskalten Sprit und filtriert von dem weißen Niederschlag von Bariumthiosulfat ab. Das Filtrat wird wiederum mit 300 ccm eiskaltem Alkohol versetzt und von der entstehenden Fällung während 1/2 Stde. zweimal abfiltriert. Nach dieser Zeit etwa treten die ersten messingglänzenden Krystalle auf. Man gibt nochmals 200 ccm Sprit zu und läßt 1 Stde. bei Zimmer-Temperatur stehen, wobei man die Krystall-Abscheidung durch Reiben mit dem Glasstab beschleunigt. Das Filtrat, nochmals mit 200 ccm Sprit versetzt, liefert eine weitere Krystallisation. Die Lösung zersetzt sich innerhalb einiger Stunden allmählich und muß deshalb möglichst rasch aufgearbeitet werden.

Die Ausbeute an krystallisierter, trockner Substanz beträgt leicht 4.5—5 g, bei einiger Übung und Erfahrung auch etwas mehr. Sie hängt sehr davon ab, wie man die fraktionierte Fällung meistert, insbesondere ob man hierbei den Punkt, wo die ersten Krystalle auftreten, richtig trifft. Überschreitet man diesen Punkt, so bekommt man leicht unreine Krystallisation.

Von der über Phosphorpentoxyd getrockneten Substanz wurden von J. König nachfolgende Analysen ausgeführt.

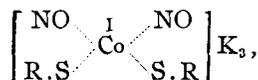
0.3676 g Sbst.: 0.0468 g Co, 0.2103 g K₂SO₄. — 0.2179 g Sbst.: 0.4426 g BaSO₄. — 0.4383 g Sbst.: 0.0540 g Co, 0.2451 g K₂SO₄. — 0.2010 g Sbst.: 0.4016 g BaSO₄. — 0.2038 g Sbst.: 11.1 ccm N (20°, 723 mm).

Co(NO)₂(S₂O₃)₂K₃. Ber. Co 12.81, N 6.08, S 27.85, K 25.47.

Gef. „ 12.41, 12.32, „ 6.03, „ 27.90, 27.44, „ 25.67, 25.1.

Die Analysenwerte entsprechen scharf der wasser-freien Verbindung. Diese bildet schöne, bronze- bis messingglänzende Krystallblättchen. In Wasser löst sie sich sehr leicht mit intensiv schwarzbrauner Farbe. Aus der wäßrigen Lösung kann man durch Alkohol die Verbindung wieder ausfällen; doch ist es schwierig, auf diese Weise die Substanz krystallisiert zurückzugewinnen, weil man dabei gewöhnlich zunächst ein schwarzbraunes Öl erhält, welches allmählich erstarrt. Die Farbe der wäßrigen Lösung ist einige Zeit beständig und verträgt auch Erhitzen ohne sofortige Veränderung. Natronlauge verändert die Farbe in der Kälte nicht, beim Kochen wird die Verbindung unter Gasentwicklung zerstört. Ähnlich, nur schwächer, sind die Wirkungen von Soda und Ammoniak in der Hitze. Verd. Salzsäure verändert die Lösung allmählich beim Stehen an der Luft unter Abscheidung von Schwefel; beim Kochen tritt Gasentwicklung und sofortige Zersetzung ein. Auch gegen Schwefelammonium ist die Farbe in der Kälte ziemlich widerstandsfähig. Beim Erwärmen tritt Zersetzung ein. Mit Metallsalzen gibt die Lösung keine charakteristischen Fällungen. Kupfersulfat zersetzt die Substanz beim Erwärmen rasch unter Gasentwicklung. Bleiacetat fällt aus der Lösung einen weißen, krystallisierten Niederschlag, der wohl die in der Literatur beschriebene Verbindung von Blei-thiosulfat mit Bleiacetat sein dürfte. Das Filtrat von diesem Niederschlag ist intensiv braun gefärbt. Es wird also durch das Bleisalz jedenfalls das angelagerte Molekül Kalium-thiosulfat abgespalten.

Leitet man entsprechend meinen früheren Erörterungen⁵⁾ aus der Anzahl der Kaliumatome die Wertigkeit („Elektrovalenz“) des Kobaltatoms ab, so ergibt sich, daß letzteres hier einwertig ist, weil die beiden NO-Gruppen als Neutralteile fungieren: $(\text{NO})_2\text{Co} \cdot \text{S} \cdot \text{SO}_3\text{K}$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Die Verbindung zeigt in ihrem Aufbau Ähnlichkeit mit der zur roten Reihe der Roussinschen Salze gehörenden Eisenverbindung $(\text{NO})_2\text{Fe} \cdot \text{S} \cdot \text{SO}_3\text{K}$, enthält aber noch ein angelagertes Molekül $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Hiernach handelt es sich um einen Vierer-Komplex. Als Konstitutionsformel ergibt sich:



wo R die Gruppe $-\text{SO}_3$, eventuell auch Alkyl, bedeutet.

Vorläufige Versuche haben ergeben, daß Kobaltsalze auch mit Schwefelkalium und Äthylmercaptan ganz ähnliche Reaktionen geben.

Es könnte die Frage erhoben werden, ob eine Verbindung mit einwertigem Kobalt nicht außerordentlich oxydabel sein, ob sie nicht an der Luft sich sofort oxydieren und aus Wasser Wasserstoff entwickeln müßte. Hierzu ist zu bemerken, daß die Verbindung in Lösung in der Tat ziemlich zersetzlich ist und auch beim Aufbewahren in festem Zustande nach einigen Tagen oder Wochen sich allmählich zersetzt. Andererseits muß man sich vorstellen, daß die Verbindung durch die Anlagerung der NO-Gruppen stabilisiert wird, indem diese die Plätze besetzen, an denen eine Anlagerung von molekularem Sauerstoff oder Sauerstoff aus Wasser erfolgen könnte.

Über Verbindungen des einwertigen Nickels.

Versuche mit Nickel bestätigen die beim Kobalt gewonnenen Ergebnisse und Schlußfolgerungen. Wie früher mitgeteilt⁶⁾, hatten Versuche, Kohlen-

⁵⁾ Manchot, B. 59, 1058 [1926].

⁶⁾ Manchot und Gall, B. 59, 1060 [1926].

oxyd-Verbindungen des Nickels darzustellen, mit dem zweiwertigen Element bisher gar keinen Erfolg, während sie mit dem einwertigen Nickel sofort gelangen. Ganz ähnlich ist, so weit unsere bisherigen Versuche reichen, das Verhalten des Nickels gegen Stickoxyd. Von der zweiwertigen Form des Elementes konnten wir bisher keine Stickoxyd-Verbindungen bekommen. In der einwertigen Form reagiert es dagegen mit dem Stickoxyd sehr schnell. Bringt man das nach Bellucci⁷⁾ bereitete komplexe Cyanür des einwertigen Nickels, $K_2Ni(I)Cy_3$, mit Stickoxyd zusammen, so wird dieses sehr glatt aufgenommen, wobei die Lösung intensiv weinrote Farbe annimmt. Versuche von H. Scherer deuten auf die Entstehung einer Verbindung mit 1 Mol. NO hin.

Bringt man nun ein Salz des zweiwertigen Nickels bei Gegenwart von Thio-sulfat mit Stickoxyd zusammen, so wird es zur einwertigen Stufe reduziert und zugleich Stickoxyd gebunden (Versuche mit I. Glud). Es lassen sich z. B. in etwa 10 Min. mit 0.5 g dieses Salzes leicht 40 ccm zur Aufnahme bringen.

Um das Reaktionsprodukt zu isolieren, verfährt man in folgender Weise: Man geht hierbei am besten von Nickelacetat aus, um wegen des nachher notwendigen Zusatzes von Alkohol Bildung und Ausfällung von Chlorkalium oder anderen Kaliumsalzen zu vermeiden. 4.95 g Ni $(C_2H_3O_2)_2 + 4 H_2O$ (1 Mol.) werden in 37 ccm Wasser in der Wärme gelöst und nach dem Abkühlen mit Sprit auf ca. 150 ccm aufgefüllt, so daß eine etwa 75-proz. alkoholische Lösung entsteht. Zu dieser Lösung gibt man bei Zimmer-Temperatur innerhalb einer Stickoxyd-Atmosphäre 12.5 g $K_2S_2O_3 + H_2O$ (3 Mol.), gelöst in 30 ccm Wasser, und sättigt möglichst vollständig mit Stickoxyd, was etwa 2 Stdn. erfordert, wobei die ersten Anteile des Gases mit großer Geschwindigkeit aufgenommen werden. Das Reaktionsgemisch färbt sich intensiv blau, und es scheidet sich alsbald an den Wänden ein Öl ab, welches allmählich zäher wird und erstarrt, indem an seine Stelle bei andauerndem Schütteln flimmernde Krystallblättchen treten. Nach kurzem, etwa 1-stdg. Stehen saugt man in einer Wasserstoff-Atmosphäre unter sorgfältigem Luft-Abschluß ab. Das Filtrat ist fast farblos. Hierauf wäscht man sehr vorsichtig mit 60-proz. Alkohol aus, wobei ein wenig von der blauen Substanz in Lösung geht. Der kleine Verlust, welchen die Anwendung eines so verdünnten Alkohols beim Auswaschen mit sich bringt, läßt sich durch stärkeren Alkohol vermeiden, bringt aber den Vorteil, daß die Abscheidung von anderen Salzen, insbesondere Thio-sulfat, vermieden wird. Man wäscht sodann mit reichlichen Mengen Sprit aus und bringt sogleich in den Vakuum-Exsiccator über Phosphor-pentoxyd. Ausbeute: 5—7 g.

Die Substanz bildet ein bläustichig grünes Krystallpulver, in der Farbe etwas an Chromoxyd erinnernd. Unter dem Mikroskop erblickt man schiefwinklige, etwa rhombische Blättchen von blaßgrüner Farbe, welche in der Flüssigkeit sehr leicht umkippen, wodurch das eigentümliche Flimmern des Niederschlages, das man bei der Darstellung beobachtet, entsteht.

In Wasser löst sich die Substanz mit intensiv blauer Farbe. Aus dieser Lösung läßt sie sich durch Alkohol wieder ausfällen, doch scheidet sie sich dabei gewöhnlich als tiefblaues Öl ab. Die krystallisierte Substanz ist auf diese Weise nur schwierig wieder zu erhalten. Beim Kochen trübt sich die wäßrige Lösung sehr rasch. Durch Natronlauge wird sie schon in der Kälte entfärbt und zersetzt, während Soda die blaue Farbe in der Kälte nicht verändert, aber beim Erwärmen zerstört. Ammoniak färbt die Lösung in charakteristischer Weise intensiv blau. Die Farbe ist ähnlich einer Kupfer-ammoniak-Lösung.

⁷⁾ Bellucci, Z. a. Ch. 86, 88 [1914].

Salzsäure zersetzt sogleich, ebenso Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelammonium. Die meisten Metallsalze geben keine Fällungen. Kupfersulfat zersetzt in der Kälte unter stürmischem Aufbrausen. Das Verhalten gegen Silbernitrat gleicht dem der Thio-sulfate (weiße, rasch schwarz werdende Fällung). Bleiacetat gibt eine himmelblaue Fällung.

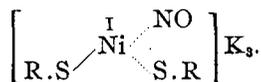
0.2500 g Sbst.: 0.1568 g $\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$. — 0.2500 g Sbst.: 0.1571 g $\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$. — 0.2500 g Sbst.: 0.1562 g $\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$. — 0.3262 g Sbst.: 0.0414 g Ni. — 0.2500 g Sbst.: 7.0 ccm N (19° , 717 mm). — 0.2500 g Sbst.: 6.7 ccm N (20° , 717 mm). — 0.2152 g Sbst.: 0.4309 g BaSO_4 . — 0.2500 g Sbst.: 0.4970 g BaSO_4 . — 0.2500 g Sbst.: 0.4950 g BaSO_4 . — 0.2500 g Sbst.: 0.4985 g BaSO_4 . — 0.3262 g Sbst.: 0.1850 g K_2SO_4 . — 0.2500 g Sbst.: 0.1412 g K_2SO_4 . — 0.2500 g Sbst.: 0.1415 g K_2SO_4 .

$\text{Ni}(\text{NO})(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{K}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ni 12.59, N 3.00, S 27.51, K 25.16.

Gef. Ni 12.74, 12.77, 12.70, 12.70, N 3.08, 3.02, S 27.50, 27.31, 27.30, 27.40, K 25.44, 25.34, 25.40.

Die Substanz enthält 2 Mol. H_2O . Beim Aufbewahren zersetzt sie sich allmählich. Mit Dimethyl-glyoxim wird die Lösung tiefblau, scheidet aber keinen roten Niederschlag von Nickel-dimethylglyoxim ab. Letzteres erfolgt erst bei einigem Stehen der Mischung an der Luft allmählich, rasch auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd. Läßt man die wäßrige Lösung zuvor an der Luft einige Minuten unter Umschütteln stehen, so kann man sehr bald rote Fällung mit Dimethyl-glyoxim beobachten. Wendet man Sauerstoff an, so geht dies noch schneller. Die an der Luft oder in Sauerstoff gestandene Lösung wird nach einiger Zeit vollkommen entfärbt.

Nach ihrer Konstitution ist die Verbindung verwandt mit der obigen Kobaltverbindung, enthält jedoch nur ein NO. Es liegt also ein Dreier-Komplex vor ($\text{R} = \text{SO}_3$).



Untersuchung des Reduktionsvorganges bei der Bildung des einwertigen Kobalts, Nickels und Eisens.

Reduktion des Kobalts: Versucht man sich darüber Rechenschaft zu geben, wodurch die Reduktion des zweiwertigen Kobalts zur einwertigen Stufe erfolgt, so kommt man zu dem Ergebnis, daß die kombinierte Wirkung von NO und Thio-sulfat die Reduktion des Kobalts bewirkt. Diese ist abhängig von der Konzentration der reagierenden Stoffe, also auch des Thio-sulfates. Durch überschüssiges Thio-sulfat wird die Absorption des Stickoxyds bei gleicher Kobaltmenge sehr beschleunigt. Bringt man ein Salz des zweiwertigen Kobalts mit Thio-sulfat in Gegenwart von Stickoxyd zusammen, so nimmt nach Versuchen mit F. Kolb die Menge des verbrauchten Stickoxydes mit der Zahl der zugesetzten Mole Thio-sulfat fortgesetzt zu und erreicht bei 8 Mol. Thio-sulfat den Betrag von nahezu 3 Mol. NO, welcher sich bei weiterer Steigerung des Thio-sulfates nur noch unwesentlich vermehrt, aber noch schneller aufgenommen wird. Hierbei läuft der Hauptverbrauch des Stickoxydes in kurzer Zeit ab, während das Ende etwas schwer genau zu erkennen ist. Aber was gegen das Ende hin noch verbraucht wird, ist belanglos gegenüber dem vorangegangenen Hauptverbrauch.

Die folgenden Versuche sind bei Zimmer-Temperatur ausgeführt.

Mole CoCl_2 in 1000 ccm	Mole $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 1000 ccm	Verhältnis $\frac{\text{Mole CoCl}_2}{\text{Mole K}_2\text{S}_2\text{O}_3}$	Verbrauchtes NO auf 1 Co in Liter
0.0333	0.0667	1:2.003	35.04
0.0333	0.1000	1:3.00	46.61
0.0266	0.1200	1:4.508	45.06
0.0333	0.1351	1:4.060	49.00
0.0224	0.1801	1:8.04	66.70
0.02223	0.1802	1:8.106	60.08
0.0166	0.1501	1:9.015	66.51
0.0133	0.1600	1:12.04	66.69
0.01668	0.2026	1:12.180	66.30

Die Farbe der Lösung wird während der NO-Aufnahme immer dunkler. Gleichzeitig ändert sich der Zustand des gelösten Kobaltsalzes. Während sich in dem Ansatz mit 1 Mol. Thio-sulfat fast noch die gesamte Menge des Kobalts durch Kaliumcarbonat ausfällen läßt, wird dieser Niederschlag mit steigendem Thio-sulfat-Gehalt und NO-Verbrauch immer kleiner, ist bei 7 Mol. Thio-sulfat sehr klein, und von 8 Mol. Thio-sulfat an tritt überhaupt keine Kobaltfällung durch Kaliumcarbonat mehr ein. Thio-sulfat allein (ohne NO) verhindert diese Fällung nicht.

Wenngleich man nach der Reaktion den größten Teil des Thio-sulfats unverändert wiederfindet, ist die Anwesenheit eines großen Überschusses doch nicht zwecklos und überflüssig, weil sonst nicht alles Kobalt umgewandelt wird. Auch verläuft die NO-Absorption, wie schon bemerkt, in Gegenwart von viel überschüssigem Thio-sulfat bedeutend schneller, was wiederum dessen Wirkung anzeigt. Für die Darstellung der Substanz ist dieser Überschuß überhaupt nicht zu entbehren. Hierfür erwies sich ein Ansatz mit 8 Mol. Thio-sulfat zweckmäßig, weil weitere Mengen des letzteren den NO-Verbrauch kaum noch steigern, aber die Aufarbeitung des Ansatzes erschweren.

Die Wirkung des Thio-sulfates ist wohl so zu verstehen, daß es das oxydierte Stickoxyd unschädlich macht. Wenn man das ganze Reaktionsgemisch nach dem Wegpumpen des nur gelösten Gases auf seinen Stickoxyd-Gehalt untersucht, so findet sich annähernd aller Stickstoff (3 Atome) wieder. Der Versuch wurde durch Behandeln eines gemessenen Volumens der Lösung mit Devardascher Legierung und Bestimmen des Ammoniaks ausgeführt. 1 Mol. NO würde beim Übergang in N_2O_3 zur Reduktion von 1 Atom Kobalt gerade ausreichen, während im ganzen 3 Mol. NO absorbiert werden und das isolierte Produkt 2 NO enthält. Über das Schicksal des NO und des Thio-sulfates noch Genaueres zu erfahren, ist sehr schwierig. Freier Schwefel ist immer vorhanden, wahrscheinlich tritt daneben Tetrathionsäure auf. Bei Versuchen, die annähernd quantitativ durchgeführt wurden, was aber schwer zu machen ist, wurden von 6 Mol. angewandten Thio-sulfats 5 zurückgewonnen.

Reduktion des Nickels: Während beim Kobalt ziemlich genau 1 Mol. mehr an NO verbraucht wird als nachher im Reaktionsprodukt enthalten sind, ist dies beim Nickel nicht der Fall. Auch hier nimmt nach Versuchen mit J. Glud zwar der NO-Verbrauch mit steigender Thio-sulfat-Menge zu und überschreitet schließlich den Betrag des im Reaktionsprodukt gebundenen

einen NO sehr merklich, jedoch nicht um ein ganzes Mol. Wendet man nur 1 Mol. Thio-sulfat auf 1 Atom Nickel an, so ist der Stickoxyd-Verbrauch noch sehr klein. Schon mit 2 Mol. Thio-sulfat steigt er indessen bedeutend an, wobei sich die Lösung intensiv blau färbt, ähnlich wie Kobaltsalze in wasser-freien Lösungsmitteln aussehen, und erreicht bei 3 Mol. Thio-sulfat etwa 1 Mol. Bei 12 Mol. Thio-sulfat wurden ca. $1\frac{1}{2}$ Mol. NO beobachtet. Diese Versuche zeigen indessen einige Schwankungen. Abgesehen davon, daß der erst rasch erfolgende NO-Verbrauch allmählich sehr langsam wird und ein scharfes Ende schwer erkennen läßt, machen sich auch Unterschiede bemerkbar, je nachdem wie schnell die erste gleichmäßige Durchmischung der 3 Agenzien Nickelsalz, Thio-sulfat und Stickoxyd ausfällt. Ferner wird der NO-Verbrauch durch Alkohol vergrößert. Andererseits konnte bei präparativen Versuchen, wo man durch Alkohol das entstandene Nickel(I)-Salz so gut wie quantitativ ausfällt, am Schlusse der Operation unverbrauchtes Nickel(II) festgestellt werden, was einen Minderverbrauch an NO erklärt. Um einen brauchbaren Reduktions-Effekt zu erzwingen, muß man weit mehr Thio-sulfat anwenden als die 2 Reste, welche sich im fest isolierten Reaktionsprodukt befinden.

Reduktion des Eisens: Der Reduktionsvorgang ist beim Eisen in ganz ähnlicher Weise wie beim Kobalt und Nickel zu deuten. Auch hier steigt der NO-Verbrauch mit steigender Thio-sulfat-Menge, und kommt schließlich über die 2 Mol. NO, welche in dem Reaktionsprodukt gebunden sind, erheblich hinaus. Durch 12 Mol. Thio-sulfat ließ er sich pro Atom Eisen auf 59 l, also über $2\frac{1}{2}$ Mol., hinauftreiben. Doch entgeht auch hier ein Teil des Metalles der Reduktion, und tatsächlich beobachtet man, wenn wenig Thio-sulfat (1 Mol.) angewendet wird, nur einen geringen Verbrauch an NO, obgleich das entstehende Salz $\text{Fe}(\text{NO})_2 \cdot \text{S} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ nur einen Thio-sulfat-Rest enthält. Es läßt sich, namentlich bei geringem Thio-sulfat-Gehalt des Reaktionsgemisches, die Entstehung von Eisenoxyd erkennen, welches durch innerhalb der Stickoxyd-Atmosphäre zugesetztes Kaliumferrocyanid sich nachweisen läßt und bei größeren präparativen Ansätzen, z. B. dem von Hofmann angegebenen, in großer Menge gefunden wird. Es übernimmt also ein Teil des Ferrosulfates die Rolle des Thio-sulfates und reduziert das entstandene N_2O_3 , was zu einer Regenerierung von NO Veranlassung geben kann. Der direkte Nachweis von unverbrauchtem Eisen(II)-Salz ist schwierig, weil die Agenzien, welche zum Nachweis von normalem Ferrosalz in Betracht kommen, auch das entstehende Eisen(I)-Salz unter Stickoxyd-Entwicklung stark angreifen. Entsprechend dem Gesagten, bleibt die Ausbeute bei präparativen Versuchen größeren Maßstabes hinter der bei vollständiger Reduktion des Eisens zu erwartenden sehr beträchtlich zurück.

Es ist bei allen drei Metallen sehr schwierig, das komplizierte Reaktionsgemisch, welches neben dem isolierbaren Reduktionsprodukt entsteht, quantitativ auf die übrigen Reaktionsprodukte aufzuarbeiten. Es erscheint auch überflüssig, die viele Zeit und Mühe, die dies erfordern würde, darauf zu verwenden, weil das, worauf es hier ankommt, nämlich die Einwertigkeit des Kobalts, Nickels und Eisens, ganz außer Zweifel steht und durch die vielen Analogie-Beziehungen, welche sich gegenseitig ergänzen und stützen, namentlich aber durch die Versuche, bei denen vom einwertigen Nickel ausgegangen wurde, bestätigt wird. Eine weitere wichtige Bestätigung liefert das Verhalten der Thio-sulfate der drei einwertigen Metalle gegen Cyankalium.

Verhalten der Nitroso-Thio-sulfate des einwertigen Kobalts, Nickels und Eisens gegen Cyankalium.

Das Verhalten der drei Verbindungen gegen Cyankalium ist charakteristisch und interessant. Bringt man die Nickelverbindung mit Cyankalium zusammen, so wird die Lösung intensiv weinrot gefärbt. Die gleiche Farbe bekommt man, wenn man von dem komplexen Cyanür des einwertigen Nickels, $\text{K}_2\text{Ni}(\text{I})\text{Cy}_3$, ausgeht und seine Lösung mit NO sättigt. Es entsteht also die gleiche Verbindung, wenn man einerseits das Thio-sulfat-Salz des einwertigen Nickels mit Cyankalium oder andererseits das komplexe Cyanür mit NO behandelt. Hierin liegt ein wichtiger Beweis dafür, daß das Nickel auch in der Thio-sulfat-Verbindung einwertig ist, und es erhalten dadurch die gesamten Schlußfolgerungen, welche bezüglich der Einwertigkeit des Kobalts und des Eisens gezogen wurden, eine wertvolle Bestätigung.

Entweichen von NO wird bei der Umsetzung der Nickelverbindung mit Cyankalium nicht beobachtet. Wenn man das Salz in verd. Lösung mit Cyankalium in einem indifferenten Gasstrom zusammenbringt und das durchgeleitete Gas in eine Lösung von Ferrosulfat in konz. Schwefelsäure einleitet, so tritt trotz der Empfindlichkeit dieser Reaktion keine Färbung ein. Hierdurch wird es wahrscheinlich, daß bei der Umsetzung mit Cyankalium kein NO abgespalten wird und die Reaktion sich in folgender Weise formulieren läßt:



Das Verhalten der Kobaltverbindung gegen Cyankalium ist ganz ähnlich. Beim Übergießen der festen Substanz mit konz. Kaliumcyanid bemerkt man Gasentwicklung. Diese läßt sich aber durch Verdünnen ganz verhindern. Es wird dann beim Zusammenbringen mit verd. Cyankalium-Lösung kein NO abgespalten. Die dunkle, schwarzbraune Farbe der Kobaltverbindung schlägt hierbei in orangerot um. Der Umschlag ist ziemlich scharf. Auch hier führen die Beobachtungen also einstweilen zu der Deutung, daß die Umsetzung ohne Abspaltung von Stickoxyd erfolgt und vielleicht ein komplexes Cyanür des einwertigen Kobalts entsteht.

Die Eisenverbindung, $(\text{NO})\overset{\text{I}}{\text{Fe}}.\text{S}.\text{SO}_3\text{K}$ reagiert mit Cyankalium noch heftiger als die Kobalt- und Nickelverbindung. Sie wird, wenn man das feste Salz mit starker Cyankalium-Lösung übergießt, unter stürmischem Entweichen von Stickoxyd zersetzt. Durch Verdünnen und Kühlung läßt sich die Reaktion mäßigen, und man erreicht ohne Schwierigkeit, daß kaum eine Spur von Stickoxyd entweicht. Auch hier scheint also die Einwirkung des Cyankaliums ohne wesentliche NO-Abspaltung zu erfolgen. Man könnte also schließen, daß bei dieser Umsetzung in allen drei Fällen komplexe Cyanüre der einwertigen Metalle entstehen, eine Vermutung, die zunächst jedoch nur mit Vorbehalt geäußert werden soll. Die bei der Umsetzung der Eisenverbindung $(\text{NO})\overset{\text{I}}{\text{Fe}}.\text{S}.\text{SO}_3\text{K}$ entstehende Lösung gibt mit Schwefelammonium intensive Färbung ähnlich derjenigen der Nitroprusside. Es ist wohl möglich, daß eine Nitrosoverbindung des einwertigen Eisens diese Reaktion ebenso gibt wie die Nitrosoverbindungen des dreiwertigen oder zweiwertigen⁸⁾ Metalles dies tun.

⁸⁾ vergl. Manchot, B. 45, 2869 [1912].

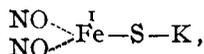
Auf jeden Fall kann aber gar kein Zweifel darüber sein, daß in den Metall-Stickoxyd-Thio-sulfaten des Kobalts, Nickels und Eisens das Metall im einwertigen Zustand vorliegt.

Konstitution der Schwefeleisen-Stickoxyd-Salze (Roussinschen Salze).

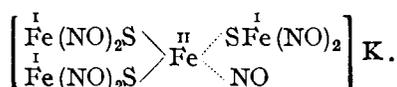
Aus dem Vorstehenden ergeben sich wichtige Folgerungen für die Konstitution der Roussinschen Salze. Durch meine früheren, mit E. Linckh ausgeführten Versuche über die Absorptions-Spektren der Schwefeleisen-Stickoxyd-Verbindungen ist festgestellt worden, daß das Spektrum der roten Salze vom Typus $(\text{NO})_2\text{Fe.S.R}$ für sich allein steht und unter den übrigen Eisen-Stickoxyd-Verbindungen kein Analogon hat. Dagegen wurde beobachtet, daß das Spektrum der schwarzen Schwefeleisen-Stickoxyd-Salze, $(\text{NO})_7\text{Fe}_4\text{S}_3\text{K}$, dem Spektrum der braunen dissozzierenden Ferro-Stickoxyd-Salze ähnlich ist und zugleich Beziehungen zum Spektrum der roten Schwefeleisen-Stickoxyd-Salze hat. Hieraus war der Schluß gezogen worden, daß die schwarzen Salze eine Kombination der roten Schwefeleisen-Stickoxyd-Salze mit den normalen Ferro-Stickoxyd-Salzen der braunen Reihe vorstellen, was durch Synthese eines schwarzen Salzes bestätigt wurde.

Für die beiden Typen der Roussinschen Salze ergeben sich somit auf Grund der jetzt festgestellten Einwertigkeit des Eisens folgende Konstitutionsformeln, welche so zu verstehen sind, daß NO als Neutralteil für die Wertigkeit des Eisenatoms nicht mitzählt und in der Formel der schwarzen Reihe einer der drei $\text{SF e}(\text{NO})_2$ -Reste durch das in der Außensphäre befindliche Kalium-Ion neutralisiert ist:

für die rote Reihe:



für die schwarze Reihe:



Man darf wohl sagen, daß hiermit eine völlige Lösung der Frage nach der Konstitution der Schwefeleisen-Stickoxyd-Salze gelungen ist, um welche sich seit ihrer ersten Entdeckung durch Roussin (1858) sehr viele Forscher bemüht haben. 1910 führte Rosenberg⁹⁾ deren 17 auf, unter welchen namentlich Pavel, K. A. Hofmann und Bellucci zu nennen sind. Diese Lösung führt zu dem überraschenden Ergebnis, daß nicht so sehr der Schwefel-Gehalt dieser Verbindungen das für ihre Eigentümlichkeiten maßgebende Prinzip ist, wie man bisher gedacht hat, sondern die Einwertigkeit des Eisens.

Meinen Assistenten, den HHrn. Dr. H. Gall und Dr. J. König, welche eine große Anzahl von Ergänzungs- und Kontrollversuchen mit mir ausgeführt haben, danke ich bestens für die vorzügliche Hilfe.

⁹⁾ Arkiv f. Kemi K. Svenska Vetenskap akad. Stockholm 4, 1 [1910].