

WOLFGANG BECK und FRANZ LUX

Zur Konstitution der Fulminatokomplexe

**Über die Reduktion von Hexafulminatoferrat(II)
zu Hexacyanoferrat(II)¹⁾**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium und dem Institut
für Radiochemie der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 2. Januar 1962)

Hexafulminatoferrat(II) wird in alkalischer Lösung durch Eisen(II)-hydroxid zu Hexacyanoferrat(II) reduziert. Aus radiochemischen Untersuchungen wird abgeleitet, daß bei der Reduktion keine Lösung der Komplexbindung erfolgt. Demnach ist im Hexafulminatoferrat(II) die C—N—O-Gruppe über den Kohlenstoff an das Zentralmetall gebunden.

Das magnetochemische Verhalten¹⁾ der Fulminatokomplexe von Eisen(II), Kobalt(III) und Nickel(II) läßt darauf schließen, daß in diesen Verbindungen die C—N—O-Gruppe über den Kohlenstoff an das Metall gebunden ist. In diesem Zusammenhang war es naheliegend, die genetischen Beziehungen zwischen Fulminato- und Cyano-Komplexen näher zu untersuchen.

In den älteren klassischen Arbeiten über die Knallsäure²⁾ bestand seit GAY-LUSSAC und LIEBIG die Annahme, daß bei der Zersetzung von Fulminaten durch Säuren Blausäure entstehe. L. SCHISCHKOFF³⁾ fand, daß eine HCN-Entwicklung *nur bei Gegenwart von Eisen(II)-sulfat* auftritt. Das Fulmination wird demnach durch Eisen(II) zu Cyanid reduziert²⁾.

In Übereinstimmung damit war in den IR-Spektren¹⁾ von einigen Hexafulminatoferrat(II)-Präparaten, die durch Auflösen von Eisen(II)-hydroxid in wäßriger Natriumfulminat-Lösung erhalten wurden, eine schwache Bande von wechselnder Intensität bei 2057/cm zu beobachten. Diese Absorption kann der C—N-Schwingung von Hexacyanoferrat(II) zugeordnet werden. Eingehende Versuche zeigten, daß Hexafulminatoferrat(II) in alkalischer Lösung durch Eisen(II)-hydroxid quantitativ zu Hexacyanoferrat(II) reduziert wird. Diese Reaktion bot die Möglichkeit, die angenommenen Bindungsverhältnisse in Fulminatokomplexen weiter zu stützen. Beim Vorliegen von Metall-C-Bindungen im $[\text{Fe}(\text{CNO})_6]^{4-}$ ist zu erwarten, daß bei der Reduktion die Eisen-Kohlenstoff-Bindung nicht ohne weiteres gelöst wird. Die ⁵⁹Fe-Aktivität eines mit diesem Radionuklid markierten Hexafulminatoferrats(II) muß sich dann quantitativ in dem entsprechenden Cyanokomplex wiederfinden. Im anderen Fall — bei einer Fe—O—N—C-Gruppierung — ist zur Reduktion des

1) 2. Mitteil. über Fulminatokomplexe der Übergangsmetalle; 1. Mitteil.: W. BECK, Z. Naturforsch., 17b, 130 [1962].

2) Zusammenfassende Darstellung: H. WIELAND, Die Knallsäure, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge 14, 385 [1909], Enke-Verlag Stuttgart.

3) Liebig's Ann. Chem., Suppl.-Bd. I, 108 [1861].

Fulminats eine Trennung der Komplexbindung notwendig. Das gebildete Cyanidion könnte dann auch mit dem im Überschuß vorhandenen Eisen(II)-hydroxid lösliche Cyanokomplexe bilden. Dies würde zu einer Verminderung der spezifischen Aktivität des nach der Reduktion in Lösung befindlichen Eisens führen.

Zur Reduktion des ^{59}Fe als Leitisotop enthaltenden Hexafulminatoferrats(II) wurde die wäßrige alkalische Lösung mit der nach der Gleichung



berechneten Menge Eisen(II)-hydroxid 48 Std. in Stickstoffatmosphäre geschüttelt. Nach dem Abzentrifugieren des Eisenhydroxids fand sich in der überstehenden Lösung, in der das Eisen nach einer quantitativen Bestimmung nur als $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4\ominus}$ vorlag, erwartungsgemäß die eingesetzte ^{59}Fe -Aktivität im wesentlichen (93 %) wieder.

Man könnte einwenden, daß — entgegen der oben gemachten Annahme — dieses Ergebnis keinen schlüssigen Beweis für Metall-Kohlenstoff-Bindungen im Fulminatokomplex darstellt. Das durch Reduktion gebildete Cyanidion könnte nämlich bevorzugt mit dem gelösten Eisen reagieren. In einem Modellversuch wurde deshalb das Verhalten von Cyanidionen gegenüber einer Suspension von Eisen(II)-hydroxid in einer alkalischen $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3\ominus}$ -Lösung radiochemisch untersucht. Das Pentacyanoaquo-ferrat(II)-Ion wurde deshalb gewählt, weil dieses eine mögliche Zwischenstufe bei der Reduktion eines über den Sauerstoff an das Metall gebundenen Fulminatokomplexes darstellen könnte. Bei einem Versuch mit Cyanid, Pentacyanoaquo-ferrat(II) und Eisen(II)-hydroxid im ungefähren Molverhältnis 1:1:0.4 gingen 38.5 % des vorher mit ^{59}Fe markierten Eisen(II)-hydroxids in Lösung. Weiterhin wurde festgestellt, daß bei Abwesenheit von Cyanidionen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen kein Austausch des Eisens zwischen Pentacyanoaquo-ferrat(II) und Eisen(II)-hydroxid stattfindet.

Bemerkenswert ist ferner, daß sich eine wäßrige Lösung von $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CNO})_4]$ mit Natriumamalgam glatt zu dem entsprechenden $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2\ominus}$ bzw. zum Cyanokomplex des einwertigen Nickels $[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]^{4\ominus}$ reduzieren läßt. Beim Schütteln einer Lösung von Natriumfulminat mit Natriumamalgam konnte hingegen keine Bildung von Cyanidionen beobachtet werden. Dies läßt darauf schließen, daß komplex gebundenes Fulminat der Reduktion zu Cyanid besonders leicht zugänglich ist.

Die Untersuchungen über Fulminatokomplexe werden fortgesetzt.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. W. HIEBER und Herrn Professor Dr. H.-J. BORN sind wir für das fördernde Interesse sowie die Unterstützung durch Institutsmittel zu besonderem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Experimentelles, Meßtechnik*: Die Reaktionen wurden, soweit nicht anders angegeben, in geschlossenen Apparaturen unter Stickstoff durchgeführt. Das verwendete Wasser war N_2 -gesättigt.

Als Ausgangspräparate für alle radiochemischen Versuche dienten mit ^{59}Fe markierte Eisen(II)-sulfatlösungen. Ihre Indizierung erfolgte durch Zugabe eines entsprechenden Volumens des ^{59}Fe -Stammpräparates, das in Form einer schwach salzsauren Eisen(III)-chloridlösung mit einer spezif. Aktivität von 2.1 mC $^{59}Fe/1$ mg Fe vorlag, zu den inaktiven $FeSO_4$ -Lösungen. Da der Elektronenaustausch zwischen Eisen(II) und Eisen(III) rasch verläuft⁴⁾ und Eisen(II) gegenüber Eisen(III) gewichtsmäßig ganz erheblich überwog, war nach kurzer Zeit praktisch alles Eisen-59 als Fe^{2+} -Ion vorhanden.

Die Messungen erfolgten in einem NaJ (Ti)-Bohrlochszintillationskristall unter vergleichbaren geometrischen Bedingungen. Die Meßzeiten wurden so gewählt, daß der einfache statistische Fehler der Ergebnisse unter 1% lag.

2. *Reduktion von $[Fe(CNO)_6]^{4-}$ zu $[Fe(CN)_6]^{4-}$* : Natriumfulminat wurde durch Schütteln von Knallquecksilber mit Natriumamalgam unter Wasser erhalten und der Gehalt der Lösung titrimetrisch bestimmt⁵⁾. Zur Darstellung des Hexafulminatoferrats(II)⁶⁾ wurde die alkalische Lösung von 2.14 g (33 mMol) Natriumfulminat mit einer Lösung von 1.7 g (6.1 mMol) $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$, das mit ^{59}Fe markiert war, versetzt und filtriert. Aus dem nach Zugabe von 6 g (150 mMol) NaOH auf 50 ccm aufgefüllten gelben Filtrat wurden insgesamt 5 ccm zur Eisen- und Aktivitätsbestimmung entnommen. Zur alkalischen $[Fe(CNO)_6]^{4-}$ -Lösung wurde nun eine Lösung (46 ccm) von 18.5 g (66.5 mMol) $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ gegeben und die entstandene Suspension geschüttelt. Nach 48 Std. wurde an der Luft zentrifugiert, die überstehende klare, blaßgelbe Lösung abgetrennt und der Eisenhydroxid-Niederschlag mit Wasser alkalifrei gewaschen.

Meßergebnisse

Präparat	Fe-Menge pro ccm	^{59}Fe -Aktivität pro ccm	spezif. Aktivität
$[Fe(CNO)_6]^{4-}$ -Lösg.	5.11 mg	11280 I/min *)	2215 I/min pro 1 mg Fe
$[Fe(CN)_6]^{4-}$ -Lösg.	2.59 mg	5340 I/min	2060 I/min pro 1 mg Fe

*) I/min = Impulse pro Minute

Die spezif. Aktivität des komplex gebundenen Eisens beträgt also *nach* der Reduktion 93% des Ausgangswertes.

Eisenhydroxid-Niederschlag: 10 ccm der salzsauren Lösung des Eisenhydroxid-Niederschlags enthielten 0.1955 g Fe und 780 I/min., entspr. einer spezif. Aktivität von 400 I/min pro 0.1 g Fe.

Gesamtbilanz:

Eingesetzt: 45 ccm $[Fe(CNO)_6]^{4-}$ -Lsg. mit 11280 I/min pro ccm	\cong 507600 I/min
In der $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -Lösg. vorhanden: 93%	\cong 472000 I/min
Im Eisenhydroxid: 3.72 g Fe mit 400 I/min pro 0.1 g Fe	\cong 14880 I/min
Differenz:	20720 I/min

4) J. SILVERMAN und R. W. DODSON, J. physic. Chem. **56**, 846 [1952].

5) L. WÖHLER und A. WEBER, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2742 [1929].

6) J. U. NEF, Liebigs Ann. Chem. **280**, 334 [1894].

Der Eisenhydroxid-Niederschlag enthielt 3% der eingesetzten Gesamtaktivität. Dies dürfte auf eine geringfügige Zersetzung noch nicht reduzierten Hexafulminatoferrats(II) zurückzuführen sein, das wesentlich instabiler als Hexacyanoferrat(II) ist. Das Auftreten eines Verlustes von 4% der Ausgangsaktivität in der Gesamtbilanz beruht wahrscheinlich auf Analysefehlern.

$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Fällung: Aus 10 ccm der Endlösung wurde das Hexacyanoferrat(II) als Silbersalz gefällt: 0.3132 g $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, entspr. 2.7 mg Fe/ccm. Demnach lag alles Eisen als $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ vor.

3. Versuch zum heterogenen Eisenaustausch zwischen $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$: Zu 32 ccm einer Lösung von 2.9 g (10 mMol) $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}]^{3-}$ und 0.3 g (7.5 mMol) NaOH wurde eine Lösung (8 ccm) von 1.2 g (4.3 mMol) mit ^{59}Fe markiertem $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gegeben, die Suspension geschüttelt und nach 2 Stdn. Lösung und Eisenhydroxid durch Zentrifugieren getrennt.

Meßergebnisse

Präparat	^{59}Fe -Aktivität pro ccm	Gesamtvolumen	^{59}Fe -Gesamtaktivität
FeSO_4 -Lösung.	48150 I/min	8 ccm	385200 I/min
Endlösung	0 I/min	40 ccm	0 I/min

Während der Versuchsdauer von 2 Stdn. konnte demnach kein heterogener Eisenaustausch zwischen $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ und $\text{Fe}(\text{OH})_2$ festgestellt werden.

4. Verhalten von Cyanidionen gegenüber einer Suspension von Eisen(II)-hydroxid in alkalischer $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ -Lösung: 20 ccm einer Lösung von 2.9 g (10 mMol) $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 0.3 g (7.5 mMol) NaOH wurden mit einer Lösung (7 ccm) von 1.05 g (3.8 mMol) mit ^{59}Fe markiertem $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Der entstandenen Suspension ließ man unter kräftigem Rühren 13 ccm einer Lösung von 0.49 g (10 mMol) NaCN zutropfen. Nach 2 Stdn. wurde zentrifugiert und in einem aliquoten Teil der Lösung die Aktivität gemessen.

Meßergebnisse

Präparat	^{59}Fe -Aktivität pro ccm	Gesamtvolumen	^{59}Fe -Gesamtaktivität
FeSO_4 -Lösung.	48500 I/min	7 ccm	339500 I/min
Endlösung	3270 I/min	40 ccm	130800 I/min

Demnach sind von dem bei Beginn der Reaktion als $\text{Fe}(\text{OH})_2$ vorliegenden Eisen 38.5% in Lösung gegangen. Dabei ist noch zu bemerken, daß hier das Verhältnis des komplex gebundenen zu dem als $\text{Fe}(\text{OH})_2$ vorliegenden Eisen nur 1:0.4 war. Bei der Reduktion des Fulminatkomplexes betrug das entsprechende Verhältnis 1:12.

5. Reduktion von $[\text{Ni}(\text{CNO})_4]^{2-}$ mit Natriumamalgame: Eine wäßr. Lösung von 3 g (8.3 mMol) $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CNO})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ⁸⁾ wurde mit aus 4 g (174 mMol) Natrium dargestelltem Natriumamalgame geschüttelt. Schon nach einigen Minuten wurde die Lösung tiefrot. Nach 12 Stdn. wurde filtriert und mit Äthanol gefällt. Die nach dem Umkristallisieren aus Wasser/Äthanol getrocknete Substanz wurde IR-spektroskopisch als ein Gemisch von $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ und $\text{Na}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$ identifiziert.

⁷⁾ K. A. HOFMANN, Liebigs Ann. Chem. 312, 12 [1900].

⁸⁾ L. WÖHLER und A. BERTHMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 62, 2748 [1929].