

2. Zur Kenntnis der Cyankomplexe der einwertigen Eisenmetalle

von W. D. Treadwell und Dora Huber.

(11. XI. 42.)

Bei der Elektrolyse der einfachen Salze der zweiwertigen Eisenmetalle gelingt es bekanntlich sehr leicht, die Metalle an der Kathode quantitativ zu fällen, ohne dass hierbei merkliche Mengen der einwertigen Stufen gebildet werden. In cyankalischer Lösung bilden aber die zweiwertigen Eisenionen komplexe Cyanide, aus denen eine kathodische Fällung der Metalle nicht mehr möglich ist. Die Elektrolyse führt nur zu einer mehr oder weniger weit gehenden Reduktion zu den einwertigen Stufen der komplexbildenden Metalle. Ähnlich liegen auch die Verhältnisse beim Mangan, wenn auch die kathodische Fällung aus den einfachen Salzen hier bedeutend höhere Stromdichten verlangt.

Komplexe Cyanidlösungen mit einwertigem Nickel sind schon 1879 von *G. Papasogli*¹⁾ erhalten worden. Einen Versuch zur Analyse der Lösung unternahm *T. Moore*²⁾. Aus der roten Lösung des Komplexes konnte *J. Bellucci*³⁾ das Kaliumsalz des Nickelcyankomplexes mit Alkohol fällen und die Analyse des Körpers ausführen, welche die Formel $K_2[Ni(CN)_3]$ ergab. *G. Grube* und *W. Brause*⁴⁾ bestimmten das Reduktionspotential der Lösung, die sie durch elektrolytische Reduktion erhalten hatten. Zur Messung des Potentials benützten sie eine platinierete Platinelektrode. Eine Lösung mit 0,049-m. $K_2[Ni(CN)_3]$ und 0,057-m. $K_2[Ni(CN)_4]$ in überschüssigem Kaliumcyanid zeigte ein Potential von $E_H = -880$ mV. *G. Grube* und *W. Brause* reduzierten die Lösung des Tetracyanonickelat(II)-salzes bei 12° an einer Nickelkathode mit 0,0133 Amp/cm², wobei Ausbeuten von 60—70 % der tiefroten Lösung des Dikalium-tricyanonickelat(I) erhalten wurden.

Unter analogen Versuchsbedingungen konnten *G. Grube* und *W. Brause* auch eine cyankalische Lösung von einwertigem Kobalt darstellen. Die Reduktion gelang auch mit Kaliumamalgam, wobei eine Ausbeute von 97,5 % erreicht werden konnte. Zur Analyse wurden die Lösungen mit einem Überschuss an Kaliumhexacyanoferrat(III) versetzt und das gebildete Cyanoferrat(II) in saurer Lösung mit Permanganat zurücktitriert.

Die Autoren fanden, dass die olivgrüne Co(II)-stufe mit 0,0405-m. $K_4[Co(CN)_6]$ und 0,0595-m. $K_3[Co(CN)_6]$, welche 0,1 Mol

¹⁾ *G. 9*, 509 (1879).

²⁾ *Chem. News* **68**, 295 (1893); **71**, 81 (1895).

³⁾ *Z. anorg. Ch.* **86**, 88 (1914).

⁴⁾ *Z. El. Ch.* **32**, 561 (1926).

KOH im Liter enthielt, ein Potential von $E_H = -809$ mV. besass; die braungrüne Co(I)-stufe mit 0,0344-m. $K_x[Co(I)(CN)_y]$ und 0,0656-m. $K_4[Co(II)(CN)_6]$, welche 0,83 Mol KOH im Liter enthielt, zeigte ein Potential von $E_H = -857$ mV.

Mit Tetrakaliumhexacyanoferrat(II) scheinen *G. Grube* und *W. Brause* keine Versuche ausgeführt zu haben.

Es schien uns nun zweckmässig, die elektrolytischen Reduktionsversuche unter übersichtlichen und vergleichbaren Bedingungen wieder aufzunehmen und auch die analytische Bestimmung der Cyankomplexe der einwertigen Eisenmetalle zu vereinfachen. Um einen möglichst klaren Einblick in die vorhandenen Wertigkeitsstufen der Eisenmetallcyanide zu gewinnen, musste versucht werden, eine direkte Titration in der cyankalischen Lösung auszuführen. Orientierende Versuche zeigten uns, dass sich hierfür die elektrometrische Titration mit Trikaliumhexacyanoferrat(III) sehr gut eignet¹⁾.

Bei den Potentialmessungen hatten *G. Grube* und *W. Brause*²⁾ eine platinierete Platinsonde verwendet. Zumal in der cyankalischen Lösung ist dann zu befürchten, dass infolge von Depolarisationserscheinungen leicht etwas zu edle Potentiale erhalten werden. Wir haben es daher vorgezogen, unsere Messungen mit einer blanken Platinsonde vorzunehmen.

Der Reduktor: Um bei den Titrationsen der reduzierten Lösungen möglichst übersichtliche Verhältnisse zu bekommen, wurde die Reduktion so ausgeführt, dass im Katholyten während der Elektrolyse keine Konzentrationsverschiebung eintrat. Dies wurde dadurch erreicht, dass der Katholyt gegenüber dem Anolyten dauernd unter einem hydrostatischen Überdruck von 1—2 cm gehalten wurde. Zu dem Zweck wurde die Flüssigkeit im Kathodenraum um 5—10 cm höher als im Anodenraum eingefüllt und dieser Überdruck durch ein an den Kathodenraum angeschlossenes, fein regulierbares Vakuum bis auf 1—2 cm Wassersäule aufgehoben. So konnte der nötige Überdruck auch nach Entnahme von Lösung wieder eingestellt werden.

Als Kathodenraum diente eine 3 cm weite und 11 cm hohe Tonzelle, in deren Boden eine mit einem Glashahn verschliessbare, kapillare Ableitung für den Katholyten eingesetzt war. Am oberen Ende der Tonzelle war ein Glasrohr von gleicher Weite angesetzt, das als Vorratsraum für den Katholyten diente und gleichzeitig ermöglichte, den Verlauf der Reduktion an der Farbänderung der Lösung zu beobachten.

Die Kathode bestand aus einem 1,6 cm weiten Glasrohr mit rundem Boden, auf welches eine 2 mm dicke Schicht von reinem Blei nach dem *Schoop*'schen Verfahren aufgespritzt war³⁾. Am oberen

¹⁾ Vgl. *Helv.* **24**, 152 (1941).

²⁾ l. c.

³⁾ In sehr guter Qualität ausgeführt von der Firma *Brühlmann*, Zürich.

Ende war die Schicht mit einer isoliert herausgeführten Stromableitung versehen. Zur Erhöhung der Überspannung wurde die Bleikathode gleichmässig amalgamiert. Das Glasrohr, auf welches die Kathode aufgetragen war, wurde durch den Verschluss des Kathodenraumes herausgeführt und mit einer Zu- und Ableitung für Wasser versehen, sodass die Kathode wirksam gekühlt werden konnte.

Die Anode bestand aus einer 10 cm weiten und 14 cm hohen Spirale aus Bleirohr, deren Windungen dicht aufeinanderlagen. Auf die Spirale war eine 2 mm dicke, kompakte Schicht von reinem Zink nach dem *Schoop*'schen Spritzverfahren aufgetragen¹⁾. Zur Kühlung wurde Wasser durch die Bleispirale geleitet. Bei der beschriebenen Anordnung war die Kathode symmetrisch von der Anode umgeben, wodurch eine vollkommen gleichartige Strombelastung der Kathode erzielt wurde.

Durch die kapillare Ableitung aus dem Kathodenraum konnte die unmittelbar daneben angebrachte Messbürette von unten her gefüllt werden, während das obere Ende der Bürette mit dem Gasraum des Kathodenabteils in Verbindung stand.

Mit Hilfe eines Quecksilberverschlusses war die Spitze der Bürette luftdicht in das Titriergefäss eingesetzt, welches dauernd von vollkommen luftfreiem Stickstoff durchströmt wurde. Der entweichende Stickstoff mündete hinter der Bürette in die Gasableitung vom Kathodenraum und verhinderte so, dass von aussen Spuren von Luft in die Bürette gelangen konnten.

Das Titrationsgefäss fasste ca. 100 cm³. Der untere Teil desselben war konisch verjüngt, sodass auch noch Proben von wenigen cm³ bequem darin titriert werden konnten. Seitlich waren 4, unter 60° geneigte, Normalschliffe in das Gefäss eingesetzt, in welche eine Potentialsonde, ein Flüssigkeitsheber, zwei Büretten oder eine Bürette und ein Thermometer eingesetzt werden konnten²⁾.

Ausführung der Reduktion und Titration der Lösungen.

1. Für die Versuche mit Eisen wurde reinste 0,1-m. Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung angewandt, der ausserdem Kaliumcyanid in 1,2-m. Konzentration zugesetzt war, um sicher eine Reduktion zum Metall zu verhindern.

Die elektrolytische Reduktion wurde nun bei 12° C mit 3 Amp. entsprechend einer Stromdichte von 0,078 Amp./cm² ausgeführt. Nach 20 Minuten konnte eine deutliche Aufhellung der Lösung beobachtet werden. Nach weiteren 3 Stunden zeigte die nahezu farblos gewordene Lösung keine Veränderung mehr und die Reduktion erwies sich als beendet.

¹⁾ vgl. Anm. ³⁾ von S. 11.

²⁾ Eine Zeichnung der Apparatur wurde kürzlich in anderem Zusammenhang publiziert, vgl. *W. D. Treadwell* und *R. Nieriker*, *Helv.* **24**, 1069 (1941).

Zur Titration wurden nun 10 cm³ der reduzierten Lösung in den Titrierbecher abgelassen und elektrometrisch mit 0,1-m. Trikaliumhexacyanoferrat(III) titriert, unter Verwendung einer kleinen blanken Platinspirale als Potentialsonde. Die Lösung zeigte ein Anfangspotential von $E_A = -289$ mV, dann nach hälftiger Oxydation das Normalpotential $E^0 = -263$ mV. Am Endpunkt trat ein schroffer Potentialsprung auf im Betrage von $\Delta V = 133$ mV. Das Umschlagspotential in der Mitte des Potentialsprungs betrug $E_U = +101$ mV. Die angegebenen Potentiale sind alle auf die Normal-Wasserstoffelektrode bezogen.

Bis zum Wendepunkt der Kurve waren 9,61 cm³ verbraucht worden. Die vorgelegte Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung war also bis zu 96,1 % zu Cyanoferrat(I) reduziert worden. Sehr erwünscht wäre noch die Analyse des festen Salzes.

2. Für die Versuche mit Kobalt wurde reinste Kobaltsulfatlösung mit Kaliumcyanid zum Hexacyanokobaltat(II) umgesetzt und dann noch mit einem Überschuss von Kaliumcyanid versehen, sodass eine 0,1-m. Cyanokobaltatlösung resultierte, die überdies 1,2-m. an freiem Kaliumcyanid war.

Die elektrolytische Reduktion wurde wiederum bei 12° C mit 3 Amp., entsprechend einer kathodischen Stromdichte von 0,078 Amp./cm² ausgeführt. Anfänglich verschob sich die Farbe der Lösung nach Braungelb, herrührend von der Reduktion der kleinen Mengen des vorhandenen Cyanokobaltat(III). Im Verlauf der weiteren Reduktion nahm die Lösung eine olivgrüne Farbe an. Nach 3 1/2 Stunden erwies sich die Lösung als praktisch vollständig reduziert.

Zur Titration wurden nun 10 cm³ der reduzierten Lösung in den Titrierbecher abgelassen und elektrometrisch mit 0,1-m. Trikaliumhexacyanoferrat(III) in gleicher Weise wie beim Eisen titriert. Die Lösung zeigte ein Anfangspotential von $E_A = -681$ mV, dann nach hälftiger Oxydation das Normalpotential $E^0 = -610$ mV. Am Endpunkt trat ein schroffer Potentialsprung auf, im Betrage von $\Delta V = 478$ mV. Das Umschlagspotential in der Mitte des Potentialsprungs betrug $E_U = -339$ mV.

Bis zum Wendepunkt der Kurve waren 9,62 cm³ 0,1-m. Kaliumhexacyanoferrat(III) verbraucht worden. (Sollwert 10,00 cm³). Die angewandte Cyanokobaltat(II)-Lösung war also bis zu 96,2 % zum Cyanokobaltat(I) reduziert worden. Auch hier wäre noch die Analyse des festen Salzes sehr erwünscht.

Da nach den Versuchen von *H. Steuer*¹⁾ Cyanokobaltat(II) mit Hexacyanoferrat(III) elektrometrisch sehr scharf zu Cyanokobaltat(III) titriert werden kann, musste im weiteren Verlauf unserer Titration ein zweiter Potentialsprung erwartet werden, und zwar beim

¹⁾ Z. analyt. Ch. 118, 395 (1939).

Zusatz von $2 \times 9,62 = 19,24 \text{ cm}^3$. In der Tat zeigte sich ein zweiter schroffer Sprung bei Zusatz von $19,35 \text{ cm}^3$ 0,1-m. Kaliumhexacyanoferrat(III). Bei der hälftigen Oxydation wurde hier das Normalpotential $E^0 = -119 \text{ mV}$ erreicht. Das Umschlagspotential beim Wendepunkt betrug $E_U = +149 \text{ mV}$.

3. Für die Versuche mit Nickel wurde reinste Nickelsulfatlösung mit Kaliumcyanid zum Tetracyanonickelat(II) umgesetzt und dann noch mit einem Überschuss von Kaliumcyanid versehen, sodass eine 0,1-m. Cyanonickelatlösung resultierte, die überdies 1,2-m. an freiem Kaliumcyanid war.

Die elektrolytische Reduktion wurde bei 15° C mit 3 Amp. entsprechend einer kathodischen Stromdichte von $0,078 \text{ Amp./cm}^2$ ausgeführt. Nach $3 \frac{1}{2}$ Stunden hatte die Lösung eine konstante tiefrote Färbung angenommen und erwies sich als praktisch vollständig reduziert.

Zur Titration wurden 10 cm^3 der reduzierten Lösung in den entlüfteten Titrierbecher abgelassen und mit 0,1-m. Kaliumhexacyanoferrat(III) wie beim Eisen titriert. Die Lösung zeigte ein Anfangspotential von $E_A = -704 \text{ mV}$, dann nach hälftiger Oxydation das Normalpotential $E^0 = -645 \text{ mV}$. Am Endpunkt trat ein schroffer Potentialsprung auf im Betrage von $\Delta V = 208 \text{ mV}$. Das Umschlagspotential in der Mitte des Potentialsprungs betrug $E_U = +84 \text{ mV}$.

Bis zum Wendepunkt der Kurve waren $9,73 \text{ cm}^3$ verbraucht. Die angewandte Cyanonickelat(II)-Lösung war also bis zu $97,3\%$ zu Cyanonickelat(I) reduziert worden.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der potentiometrischen Titrationskurven zusammengestellt und der Vollständigkeit halber auch unsere Resultate mit Mangan beigefügt. Fig. 1 zeigt die erhaltenen Titrationskurven.

Tabelle 1.

Cyanometallatpotentiale mit 0,1-m. Me in 1,2-n. KCN bei der Titration mit 0,1-m. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Mangan	$E_{A_1} = -967 \text{ mV}$	$E^0(\text{Mn(I)/(II)} = -959 \text{ mV}$	$E_{U_1} = -567 \text{ mV}$	$\Delta V = \text{ca. } 726 \text{ mV}$
	$E_{A_2} = -203 \text{ mV}$	$E^0_2(\text{Mn(II)/(III)} = -196 \text{ mV}$	$E_{U_2} = +143 \text{ mV}$	$\Delta V = \text{ca. } 635 \text{ mV}$
Eisen	$E_{A_1} = -289 \text{ mV}$	$E^0_1(\text{Fe(I)/(II)} = -263 \text{ mV}$	$E_{U_1} = +86 \text{ mV}$	$\Delta V = \text{ca. } 133 \text{ mV}$
Kobalt	$E_{A_1} = -681 \text{ mV}$	$E^0_1(\text{Co(I)/(II)} = -610 \text{ mV}$	$E_{U_1} = -337 \text{ mV}$	$\Delta V = \text{ca. } 478 \text{ mV}$
	$E_{A_2} = -139 \text{ mV}$	$E^0_2(\text{Co(II)/(III)} = -119 \text{ mV}$	$E_{U_2} = +149 \text{ mV}$	$\Delta V = \text{ca. } 491 \text{ mV}$
Nickel	$E_A = -704 \text{ mV}$	$E^0(\text{Ni(I)/(II)} = -645 \text{ mV}$	$E_U = -84 \text{ mV}$	$\Delta V = \text{ca. } 208 \text{ mV}$

E_A = Anfangspotential der Lösung.

E^0 = Potential nach hälftiger Titration (Normalpotential).

E_U = Potential beim Umschlagspunkt.

Die angegebenen Potentiale sind auf die Normal-Wasserstoffelektrode bezogen. Bei Titrationskurven, welche zwei Sprünge enthalten, sind die Daten, welche sich auf den ersten und zweiten Sprung beziehen, durch die Indices 1 und 2 unterschieden. ΔV gibt die ungefähre Höhe des bei der Titration beobachteten Potentialsprunges in mV an.

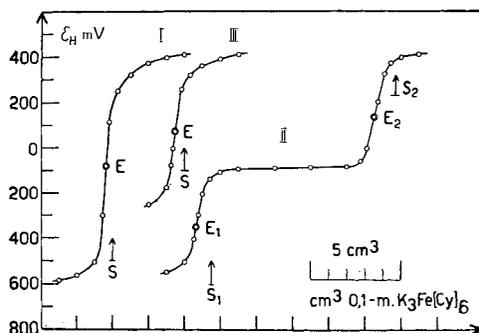


Fig. 1.

Potentiometrische Titration der Cyanokomplexe der einwertigen Eisenmetalle in 1,2-n. Kaliumcyanid mit 0,1-m. $K_3[Fe(CN)_6]$.

Kurve:	Potentialstufen von:
I	Cyanonickelat(I/II)
II	Cyanokobaltat(I/II) und (II/III)
III	Cyanoferrat(I/II)
E =	Potential beim Umschlagspunkt.
S =	Sollwert bei Oxydation von Me(I) zu Me(II); (E_1 und S_1).

Beim Kobaltsalz erscheint ausserdem noch die Stufe $Co(II)/Co(III)$, welche mit dem Index 2 bezeichnet ist (E_2 und S_2).

Die Titrationskurve von Cyanomanganat(I) mit Hexacyanoferrat(III)-ion ist schon in einer früheren Mitteilung publiziert worden¹⁾.

Im Vergleich zu Kurve II ist bei der Titration von Cyanomanganat(I) der Anfangspunkt (-967 mV) um 286 mV, der horizontale Teil der Kurve um ca. 80 mV nach der negativen Seite verschoben.

Interessant ist die Betrachtung der Normalpotentiale im Zusammenhang mit dem Bau der Komplexe. Die grössten Sprünge treten beim Übergang von der einwertigen zur zweiwertigen Stufe auf. Bei $Ni(I)/(II)$ und $Mn(I)/(II)$ erfolgt hierbei zugleich eine Änderung des Komplextypus, die vielleicht auch bei $Fe(I)/(II)$ und $Co(I)/(II)$ vorkommt.

Über diese Verhältnisse und auch über die Abstände der Normalpotentiale unserer 0,1-m. Cyanometallatlösungen in 1,2-n. KCN orientiert die folgende Tabelle 2.

¹⁾ Vgl. W. D. Treadwell, O. Gübeli und Dora Huber, Helv. **24**, 156 (1941).

Tabelle 2.

Redoxpotentiale der 0,1-m. Cyanometallate in 1,2-n. Kaliumcyanid und ihre Abstände voneinander.

Mangan	$E^0(\text{CN})_3\text{Mn(I)}, (\text{CN})_6\text{Mn(II)}$ – 959 mV	$E^0(\text{CN})_6\text{Mn(II/III)}$ – 196 mV	Differenz 763 mV
Eisen	$E^0(\text{CN})_x\text{Fe(I)}, (\text{CN})_6\text{Fe(II)}$ – 263 mV	$E^0(\text{CN})_6\text{Fe(II/III)}$ + 412 mV	675 mV
Kobalt	$E^0(\text{CN})_x\text{Co(I)}, (\text{CN})_6\text{Co(II)}$ – 610 mV	$E^0(\text{CN})_6\text{Co(II/III)}$ – 119 mV	491 mV
Nickel	$E^0(\text{CN})_3\text{Ni(I)}, (\text{CN})_4\text{Ni(II)}$ – 645 mV	$E^0(\text{CN})_4\text{Ni(II)}, (\text{CN})_x\text{Ni(III)}$ —	—

Ein Cyankomplex des dreiwertigen Nickels scheint nicht beobachtet worden zu sein. Derselbe würde wahrscheinlich so stark oxydierende Eigenschaften besitzen, dass dadurch die Molekel zerstört wird.

Bei den einfachen Ionen müssen offenbar noch grössere Potentialdifferenzen als in Tabelle 2 zwischen Me(III/II) und Me(II/I) bestehen, da sonst Fe^{\cdot} und Co^{\cdot} z. B. in der Lösung der Sulfate und Chloride leicht darstellbar sein müssten. Diese Ionen müssen aber zufolge ihres sehr unedlen Charakters ganz unbeständig sein und sofort durch Metallabscheidung nach der Gleichung:



verschwinden.

J. L. Hoard hat über die Oxydierbarkeit der Cyankomplexe von Eisen und Kobalt theoretische Betrachtungen angestellt, über welche *L. Pauling*¹⁾ und *H. J. Emeléus* und *J. S. Anderson*²⁾ in ihren bekannten Monographien ausführlich referieren. Nach *J. L. Hoard* hängt das Oxydationspotential der Komplexe davon ab, ob das zentrale Atom seine Aussenelektronen in normaler Weise in der 3d-Gruppe unterbringen kann. Wird diese Plazierung durch die Elektronen der 6 Cyangruppen des Komplexes, welche gemäss dem unten folgenden Schema auf den Bereich der Gruppen 3d über 4s bis zu 4p verteilt sind, gestört, so bewirkt dies eine erhöhte Reaktionsfähigkeit des Komplexes, zumal dann, wenn ein einzelnes Valenzelektron verlagert wird. Die Entfernung dieses Elektrons wird damit erleichtert. Der Komplex muss infolgedessen leicht oxydierbar werden.

So wird durch das unten folgende Elektronenschema von *J. L. Hoard* zum Ausdruck gebracht, dass $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ oxydationsbeständige Komplexe darstellen, im Gegensatz zu $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, welches wegen des nach 4d verlagerten Valenzelektrons

1) Vgl. *L. Pauling*, The Nature of the Chemical Bond.

2) Ergebnisse und Probleme der modernen Anorg. Chemie (1940).

leicht oxydierbar sein muss. Die von den Elektronen der Cyangruppen beanspruchten, von *Hoard* als feststehend angenommenen Elektronenplätze, sind zwischen eckige Klammern gestellt.

	3d	4s	4p	4d
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. .	(\cdot) (\cdot) (\cdot) [()]	()	(0 0 0]	()
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$. .	(\cdot) (\cdot) (\cdot) [()]	()	(0 0 0]	()
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$. .	(\cdot) (\cdot) (\cdot) [()]	()	(0 0 0]	(\cdot)

Bei den folgenden beiden Komplexen:

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ und $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$	(\cdot) (\cdot) (\cdot) [()]	()	(0 0 0]	()
--	---	-----	-----------	-----

verbleibt ein unpaares Elektron in der 3d-Gruppe. Beim Hexacyanoferrat(III)-ion besteht, entsprechend dem oxydierenden Charakter des Ions, die Tendenz zur Ergänzung des einzelnen Ions zu einem Paar, bei $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ besteht dagegen gemäss der starken Reduktionskraft des Ions die Tendenz zur Abgabe des unpaaren Elektrons, wie bei $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Durch den Übergang des Cyanomanganat(II) zum Cyanomanganat(I) wird das einzelne Elektron in der 3d-Gruppe zum Paar ergänzt, wobei aber, entgegen den Erwartungen des Schemas, eine starke Zunahme der reduzierenden Eigenschaften des Komplexes bewirkt wird. Zur Deutung der Potentialstufen von den Cyanokomplexen der einwertigen Eisenmetalle und des einwertigen Mangans mit dem obigen Schema sind weitere ad hoc Annahmen über die Plätze für die Cyangruppen erforderlich. Es darf daher die Beweiskraft von *Hoard's* Theorie nicht überschätzt werden.

Zusammenfassung.

Es werden Versuchsbedingungen zur elektrolytischen Reduktion der Cyankomplexe von zweiwertigem Eisen, Kobalt und Nickel zu den entsprechenden Cyankomplexen der einwertigen Metallstufen beschrieben, wobei die letzteren in Ausbeuten von 95—97% erhalten werden.

Es wird die elektrometrische Titration der Komplexe mit Trikaliumhexacyanoferrat(III) in alkalischer Lösung beschrieben und die Anfangspotentiale, die Normalpotentiale und die Umschlagspotentiale der Titrations mitgeteilt.

Die Theorie von *J. L. Hoard* über die Oxydierbarkeit der Cyankomplexe des zwei- und dreiwertigen Eisens und Kobalts wird diskutiert.

Laboratorium für anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich.