

3. Über die Konstitution der *Roussin'schen* Salze

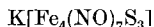
von W. D. Treadwell und Dora Huber.

(11. XI. 42.)

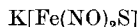
Als *Roussin'sche* Salze¹⁾ bezeichnet man Verbindungen, denen ein aus Eisenmetall, Schwefel und Stickoxyd aufgebautes Anion gemeinsam ist. *Roussin'sche* Salze entstehen, wenn zweiwertige Metallionen der Eisengruppe in Gegenwart von Stickoxyd auf Schwefelverbindungen vom Typus HSR einwirken. Zunächst bildet sich ein roter Komplex, aus welchem dann durch weitere komplexe Bindung das Anion der schwarzen *Roussin'schen* Salze aufgebaut wird. Am gründlichsten untersucht sind die Eisensalze der beiden Reihen.

O. Pawel²⁾ hat sowohl vom schwarzen wie auch vom roten Eisenkaliumsalz zuerst die richtige empirische Formel angegeben:

schwarzes Eisensalz:



rotes Eisensalz:



K. A. Hofmann und O. F. Wiede³⁾ zeigten, dass der Schwefel in den *Roussin'schen* Salzen auch durch den Thiosulfat- und den Mercaptanrest ersetzt werden kann. Sie fanden auch, dass das Eisen in den Thiosulfat enthaltenden Salzen durch Kobalt ersetzt werden kann. Weitere wichtige Beispiele von *Roussin'schen* Salzen mit Eisen, Kobalt und Nickel sind dann von W. Manchot⁴⁾ untersucht worden. Er machte die interessante Beobachtung, dass in den Nickelsalzen das Metall jeweils nur eine Molekel Stickoxyd zu binden vermag, während in den entsprechenden Eisen- und Kobaltsalzen stets zwei Molekeln gebunden werden.

Über die Konstitution der *Roussin'schen* Salze bestehen zur Zeit noch zwei nicht vereinbare Ansichten. L. Cambi und L. Szegö⁵⁾ und A. von Friedolsheim⁶⁾ einerseits sind der Ansicht, dass in den Komplexen der *Roussin'schen* Salze Hyponitrite der dreiwertigen Eisenmetalle vorliegen.

Cambi und Szegö glaubten aus der Ähnlichkeit der Absorptionsspektren von $\text{K}[\text{Fe}(\text{NO})_2]\text{S}$ und $\text{K}[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_3]$ einerseits und $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ und $\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2]_3$ andererseits schliessen zu dürfen, dass in diesen Verbindungen das Eisen in der gleichen Wertigkeitsstufe vorliegen müsse. Dann wollen sie ferner bei der Zersetzung des schwarzen

¹⁾ Von *Roussin* zuerst dargestellt: Ann. chim. physique [3] 52, 285 (1858).

²⁾ B. 15, 2600 (1882).

³⁾ Z. anorg. Chem. 8, 318 (1895).

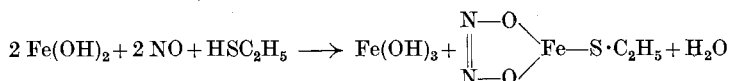
⁴⁾ B. 59, 412, 2445 (1926); 60, 2175, 2318 (1927).

⁵⁾ Atti Accad. Lincei [6] 4, 491 (1926).

⁶⁾ A. 457, 71 (1927); 465, 72 (1928).

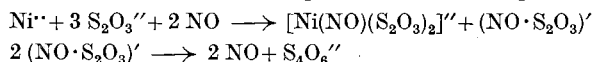
Eisensalzes mit Silbernitrat die Bildung von Silberhyponitrit beobachtet haben. Die Bildung von Stickoxyd bei der Zersetzung der Salze durch Säuren führt *Cambi* auf eine partielle Oxydation von Hyponitrit durch das vorhandene dreiwertige Eisen zurück. Ferner wird die Bildung von Natriumpentacyanonitrosoferrat(III) durch Einwirkung von Quecksilber(II)-cyanid auf *Roussin'sche* Eisensalze von den oben genannten Autoren als Bestätigung für die Dreiwertigkeit des Eisens in diesen Salzen angeführt.

H. Reihlen und *A. von Friedolsheim* weisen darauf hin, dass Stickoxyd von Eisen(II)-hydroxyd zu Hydroxylamin und weiter zu Ammoniak reduziert werden kann. Da auch untersalpetrige Säure bei dieser Reduktion erhalten werden soll, formulieren die Autoren die Bildung des *Roussin'schen* Mercaptidsalzes, das sie mit 80 % Ausbeute erhalten haben, wie folgt:



Nach *W. Manchot* und Mitarbeitern¹⁾ andererseits bleibt dagegen das ans Eisen gebundene Stickoxyd eine Neutralmolekel und die zur Synthese des *Roussin'schen* Salzes verwendete Schwefelverbindung besorgt die Reduktion des Eisens zur einwertigen Stufe. *W. Manchot* und *S. Davidson*²⁾ stützen diese Auffassung, indem sie zeigen, dass die *Roussin'schen* Salze bei der Zersetzung mit Säuren reichlich Stickoxyd entwickeln, während Hyponitrite bei der Behandlung mit Säuren in Stickoxydul zerfallen, ohne eine Spur von Stickoxyd zu bilden. Es gelingt auch nicht, *Roussin'sche* Salze mit Hyponitriten aufzubauen. Dagegen gelang es *W. Manchot* und *F. Kaess*³⁾, *Roussin'sches* Nickelsalz durch das sicher in wässriger Lösung nicht reduzierend wirkende Kaliumcyanid zu dem charakteristischen Cyanonickelat(I) $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3]$ von *J. Bellucci* und *R. Corelli*⁴⁾ abzubauen.

W. Manchot und *E. Linckh*⁵⁾ fanden, dass bei der Bildung von *Roussin'schem* Salz mit Nickelthiosulfat, wo also die Oxydation des Metalls zu einer höheren Stufe nicht in Frage kam, das Thiosulfat zu Tetrathionat oxydiert worden war. Ausserdem zeigte sich ein Mehrverbrauch an Stickoxyd. Dementsprechend wurde die Bildung des *Roussin'schen* Salzes durch die folgenden Gleichungen formuliert:



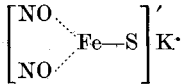
Schon früher hatten *K. A. Hofmann* und *O. F. Wiede*⁶⁾ bei der Bildung von *Roussin'schem* Salz mit Eisensalzen und Thiosulfat die Bildung von Tetrathionat vermutet, ohne jedoch hieraus Schlüsse

¹⁾ B. 59, 412, 2445 (1926); 60, 2175, 2318 (1927). ²⁾ B. 62, 681 (1929).
³⁾ B. 60, 2175 (1927). ⁵⁾ B. 59, 412 (1926).
⁴⁾ Z. anorg. Ch. 86, 88 (1914). ⁶⁾ Z. anorg. Ch. 2, 175 (1895).

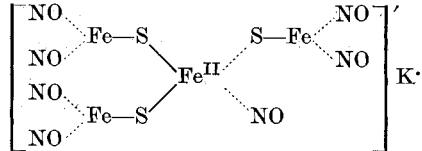
über die Wertigkeit des Eisenmetalls im *Roussin*'schen Salz gezogen zu haben.

Auf Grund seiner eingehenden Studien über die *Roussin*'schen Salze gelangte *W. Manchot*¹⁾ zu den folgenden Konstitutionsformeln, die wir für die Eisensulfidsalze anschreiben wollen:

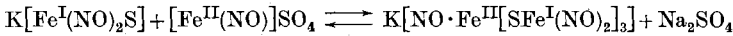
rotes Salz:



schwarzes Salz:



Die Bildung des schwarzen Salzes gelingt nach *W. Manchot* und *E. Linckh*²⁾ in reversibler Reaktion durch einfache Anlagerung von rotem Salz an Eisennitrosylsulfat nach:



Es scheint nun auffallend, dass in den genannten Mischungen genügend starke Reduktionskräfte mobilisiert werden, um das Eisen zur einwertigen Stufe zu reduzieren. Zur Prüfung der Wertigkeit der Eisenmetalle in den *Roussin*'schen Salzen fehlt zur Zeit ein glatt verlaufender Oxydationsvorgang, welcher ausschliesslich beim Metall des Komplexes angreift.

In den Lehrbüchern der anorganischen Chemie und auch in der neu erschienenen Monographie von *H. J. Emeléus* und *J. S. Anderson*³⁾ wird daher die Frage nach der Wertigkeit der Eisenmetalle in den *Roussin*'schen Salzen offen gelassen. Wir haben nun gefunden, dass sich die *Roussin*'schen Salze in alkalischer Lösung ganz allgemein mit Trikaliumhexacyanoferrat(III) oxydieren lassen, wobei der Oxydationsverlauf sehr genau elektrometrisch verfolgt werden kann. Die elektrometrische Titration liefert nämlich sehr schroffe Potential-sprünge mit prompter Einstellung der Potentiale, wie weiter unten noch genauer gezeigt werden soll.

Wir haben daher einige Repräsentanten der *Roussin*'schen Salze in reiner Form dargestellt und ihre Titration mit Trikaliumhexacyanoferrat(III) studiert.

Darstellung und Analyse der *Roussin*'schen Salze.

Das schwarze *Roussin*'sche Eisensalz lässt sich nach *O. Pawel*⁴⁾ in reiner Form erhalten, indem man 0,78 Mole Kaliumhydrosulfid in 400 cm³ Wasser mit ½ Mol Natriumnitrit auf dem Dampfbad erwärmt und hierauf 0,57 Mol Ferrosulfat in 1200 cm³ Wasser langsam zufließen lässt. Aus der erwärmten Lösung scheidet sich ein

1) B. 59, 2445 (1926).

2) l. c.

3) Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie.

4) B. 15, 2600 (1882).

schmutziggrüner Niederschlag von Schwefel und Eisenhydroxyd ab. Die tiefbraun gefärbte Lösung wurde unter Luftabschluss von dem Rückstand abfiltriert und bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei das *Roussin'sche* Salz in Form von schwarzen glänzenden Kristallen aus der Lösung auskristallisierte. Es wurden 27 g des reinen Salzes erhalten, welches vor Licht geschützt im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure haltbar ist.

| | | | | | | | | |
|-------------------------------|--------|------|----|-------|---|-------|----|--------|
| $K[Fe_4(NO)_7S_3] \cdot H_2O$ | Ber. K | 6,68 | Fe | 37,08 | S | 16,39 | NO | 35,80% |
| | Gef. „ | 6,61 | „ | 37,84 | „ | 16,42 | „ | 37,07% |

Die nur rohe orientierende Bestimmung des Gehaltes an Stickoxyd wurde durch Verbrennung ausgeführt. Wie zu erwarten war, ist bei der gewöhnlichen Verbrennung des zersetzlichen Salzes mit Kupferoxyd ein Teil des nicht sehr fest gebundenen Stickoxyds unverbrannt entwichen.

Potentiometrische Titration mit Trikaliumhexacyanoferrat(III).

25,0 mg des schwarzen Salzes $K[Fe_4(NO)_7S_3] \cdot H_2O$ in 50 cm³ 0,1-n. KOH wurden mit 0,01-m. $K_3[Fe(CN)_6]$ bei vollständigem Luftabschluss titriert. Bezogen auf die Wasserstoffelektrode wurden folgende Potentiale beobachtet:

| | |
|--|-------------------------|
| Anfangspotential | $E_A = +3$ mV |
| Potential nach hälftiger Oxydation (Normalpotential) | $E^0 = +49$ mV |
| Potential am Umschlagspunkt | $E_U = +247$ mV |
| Höhe des Potentialsprungs | = 317 mV |
| Endpunkt bei | = 12,50 cm ³ |

In der fertig titrierten, von der Luft abgeschlossenen Lösung bildete sich allmählich ein braunroter Niederschlag, der nicht näher untersucht wurde.

Bis zum Sprung erfolgte stets rasche Einstellung der Potentiale. Bei der weiteren Titration war dann die Einstellung schlechter. Aus dem Verbrauch an Cyanoferrat(III) ergibt sich, dass:

$$\frac{12,50 \times 586,7}{25 \times 10^3} = 2,93 \text{ Äquivalente Fe}$$

oxydiert worden sind. Kontrollversuche zeigten, dass unter analogen Versuchsbedingungen sich weder Alkalihydrosulfid noch Eisen(II)-sulfat mit Kaliumhexacyanoferrat(III) titrieren lassen.

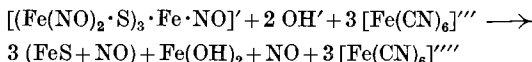
Die Oxydation von Hyponitrit zu Stickoxyd nach der Gleichung:



hätte eine doppel so grosse Menge an Trikaliumhexacyanoferrat(III) benötigt, wie sie bei der obigen Titration des *Roussin'schen* Salzes verbraucht worden ist. Eine glatte Oxydation des Hyponitrits durch hälftige Entladung desselben kommt wohl nicht in Frage. Wir müssen

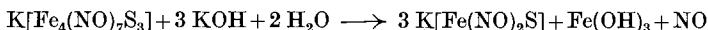
daher aus der obigen Titration den Schluss ziehen, dass 3 Atome Eisen mit einer Ausbeute von 97,7% von der einwertigen zur zweiwertigen Stufe oxydiert worden sind.

Für den Reaktionsverlauf können wir folgende Gleichung annehmen:



Das rote *Roussin'sche* Eisensalz: $\text{K}[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}]$.

Beim Erhitzen des schwarzen *Roussin'schen* Eisensalzes auf dem Wasserbad mit dem 6-fachen Überschuss an 2-n. Kalilauge erfolgt Hydrolyse nach:



die nach zweistündigem Erhitzen beendet war.

Mit verdünnterer Lauge bleibt die Spaltung unvollständig und beim Abkühlen tritt teilweise Rückbildung des schwarzen Salzes ein.

Nach beendigter Zersetzung wurde vom ausgeschiedenen Eisen-(III)-hydroxyd abfiltriert. Aus der erkalteten Lösung begann die Ausscheidung der charakteristischen messinggelben Kryställchen des roten Salzes, welche durch Zusatz von Alkohol vervollständigt wurde. Zur Reinigung wurde noch aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und das Salz über Phosphorpentoxyd getrocknet; Ausbeute 67%. Die wässrige Lösung des Salzes ist nicht beständig. Unter Abscheidung von Eisen(III)-hydroxyd tritt teilweise Rückbildung von schwarzem Salz ein, dessen Kryställchen an der Oberfläche sichtbar werden. In Äther ist das rote Salz unlöslich.

| | | | |
|--|--------------|----------|----------|
| $\text{K}[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}]$ | Ber. K 17,53 | Fe 25,03 | S 14,37% |
| | Gef. „ 18,06 | „ 25,05 | „ 14,50% |

Potentiometrische Titration mit Trikaliumhexacyanoferrat(III).

59 mg des roten Salzes wurden in 50 cm³ Wasser gelöst und nach Zusatz von 5 cm³ 1-n. Kalilauge mit 0,1-n. Trikaliumhexacyanoferrat potentiometrisch titriert. Bezogen auf die Wasserstoffelektrode wurden folgende Potentiale beobachtet:

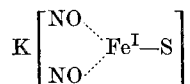
| | |
|---|-------------------------|
| Anfangspotential | $E_A = +114 \text{ mV}$ |
| Potential nach häftiger Oxydation (Normalpotential) | $E^0 = +165 \text{ mV}$ |
| Potential am Umschlagspunkt | $E_U = +293 \text{ mV}$ |
| Höhe des Potentialsprunges | = 235 mV |
| Endpunkt bei | = 3,06 cm ³ |

Bis zum Sprung erfolgte rasche Einstellung der Potentiale, nach

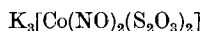
demselben war die Einstellung schlecht. Aus dem Verbrauch an Cyanoferrat(III) ergibt sich, dass:

$$\frac{3,06 \times 223,048}{59 \times 10^4} = 1,12 \text{ Äquivalente Fe}$$

oxydiert worden sind. Wären die beiden NO-Gruppen als Hyponitrit vorhanden gewesen, so hätte ihre Entladung durch Oxydation nach Gleichung (1) einen doppelt so grossen Verbrauch an Cyanoferrat(III) ergeben, als er tatsächlich beobachtet worden ist. Wir finden somit in Übereinstimmung mit *Manchot*, dass das rote *Roussin'sche* Salz die folgende Struktur besitzt:



Das rotbraune *Roussin'sche* Kobaltsalz:



Nach *W. Manchot*¹⁾ lässt sich das Kobaltsalz darstellen, indem man eine Lösung von 1/23 Mol Kobaltacetat zunächst mit Stickoxyd sättigt und nun unter weiterem Einleiten von Stickoxyd 0,4 Mole Kaliumthiosulfat in 50 cm³ Wasser zutropfen lässt. Hierauf wird der Überschuss des Stickoxyds durch Wasserstoff verdrängt und dann durch Zugabe von 30 g Bariumacetat das im Überschuss vorhandene Thiosulfat gefällt. Das ausfallende Bariumthiosulfat wurde abfiltriert und das Filtrat mit 500 cm³ eiskaltem Alkohol versetzt, um den Rest des Bariumthiosulfats zu fällen. Zum Filtrat wurden nochmals 300 cm³ kalter Alkohol zugesetzt, worauf die ersten messingglänzenden Kryställchen des *Roussin'schen* Salzes auftraten. Durch weiteren Zusatz von 200 cm³ Alkohol wurde die Fällung vervollständigt.

Die Lösung der Kryställchen war wenig haltbar und zersetzte sich schon im Laufe von 2 Stunden, während die trockenen Krystalle im Vakuum über Phosphorpentoxyd 8—10 Tage unverändert haltbar waren.

| | | | |
|--|--------------|----------|-------------------------------|
| $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ | Ber. K 25,47 | Co 12,79 | S_2O_3 48,70% |
| | Gef. „ 25,46 | „ 12,76 | „ 48,61% |

Potentiometrische Titration mit Trikaliumhexacyanoferrat(III).

23,79 mg des rotbraunen Kobaltsalzes $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ wurden mit 0,01-m. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bei vollständigem Luftabschluss titriert, wobei zum Unterschied von den *Roussin'schen* Salzen des Eisens und Nickels zwei scharf getrennte Potentialsprünge erhalten wurden. Bezogen auf die Wasserstoffelektrode wurden folgende Potentiale beobachtet:

¹⁾ B. 59, 2445 (1926).

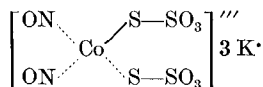
| | |
|---|------------------------------|
| Anfangspotential | $E_{A_1} = -46 \text{ mV}$ |
| Potential nach häftiger Oxydation der ersten Stufe (Normalpotential) | $E_I^0 = -4 \text{ mV}$ |
| Potential beim 1. Umschlagspunkt | $E_{U_1} = +129 \text{ mV}$ |
| Höhe des ersten Sprunges | $= 242 \text{ mV}$ |
| Verbrauch bis zum ersten Sprung | $= 4,98 \text{ cm}^3$ |
| Anfangspotential der 2. Stufe | $E_{A_2} = +247 \text{ mV}$ |
| Potential nach häftiger Oxydation der zweiten Stufe (Normalpotential) | $E_{II}^0 = +263 \text{ mV}$ |
| Potential beim 2. Umschlagspunkt | $E_{U_2} = +353 \text{ mV}$ |
| Höhe des zweiten Sprunges | $= 140 \text{ mV}$ |
| Verbrauch für die zweite Stufe | $= 8,78 \text{ cm}^3$ |

Bis zum zweiten Sprung erfolgte rasche Einstellung der Potentiale. Aus dem Verbrauch an Hexacyanoferrat(III) bis zum ersten Sprung ergibt sich, dass

$$\frac{4,98 \times 460,49}{23,79 \times 10^3} = 0,96 \text{ Äquivalente Co}$$

oxydiert worden sind. Dann aber erfolgte die Oxydation des Kobalts um eine weitere Stufe, wozu allerdings nur $3,8 \text{ cm}^3$ 0,01-m. Kaliumhexacyanoferrat(III) verbraucht worden sind. Es unterliegt aber keinem Zweifel, dass es sich beim zweiten Potentialsprung um die Oxydation $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$ gehandelt hat, während der erste Potentialsprung dem Übergang von $\text{Co(I)} \rightarrow \text{Co(II)}$ entsprach. Durch teilweise Zersetzung des Komplexes am Schluss der Oxydation ist ein Teil des Kobalts der Titration entzogen worden.

Durch das Auftreten der beiden Oxydationsstufen des Kobalts tritt hier die Einwertigkeit im *Roussin*'schen Thiosulfatkomplex mit besonderer Deutlichkeit hervor. Das untersuchte Salz besitzt daher die folgende Konstitution:



Das dunkelgrüne *Roussin*'sche Nickelsalz:



kann nach *W. Manchot*¹⁾ erhalten werden, indem man 1/59 Mol Nickelacetat in 40 cm^3 Wasser löst und mit Alkohol auf 150 cm^3 verdünnt, und zu dieser Lösung unter Durchleiten von Stickoxyd 1/17 Mol Kaliumthiosulfat in 30 cm^3 Wasser bei 0° zutropfen lässt. Das Stickoxyd wird von dem Gemisch anfänglich rasch absorbiert. Nach einstündigem Stehen wurde der Überschuss des Stickoxyds durch Wasserstoff verdrängt und von den ausgeschiedenen dunkelgrünen Krystallen des Komplexsalzes abfiltriert. Zur Reinigung genügte es, dieselben mit wenig 60-proz. und zum Schluss zweimal mit 96-proz.

¹⁾ B. 59, 2445 (1926).

Alkohol zu waschen. Ausbeute: 7 g. Das dunkelgrüne Salz enthält nach *Manchot* 2 Molekeln Krystallwasser.

| | | | |
|--------------------------------------|--------------|----------|-----------------|
| $K_3[Ni(NO)(S_2O_3)_2] \cdot 2 H_2O$ | Ber. K 26,17 | Ni 13,09 | S_2O_3 50,03% |
| | Gef. „ 26,21 | „ 13,06 | „ 50,08% |

Potentiometrische Titration mit Trikaliumhexacyano-
ferrat(III).

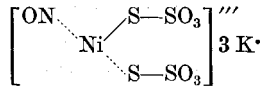
30,14 mg des dunkelgrünen Nickelsalzes $K_3[Ni(NO)(S_2O_3)_2] \cdot 2 H_2O$ wurden mit 0,01-m. Kaliumhexacyanoferrat(III) bei vollständigem Luftabschluss titriert. Bezogen auf die Wasserstoffelektrode wurden folgende Potentiale beobachtet:

| | |
|--|------------------------|
| Anfangspotential | $E_A = -81$ mV |
| Potential nach hälftiger Oxydation (Normalpotential) | $E^0 = -36$ mV |
| Potential am Umschlagspunkt | $E_U = +223$ mV |
| Endpunkt bei | = 6,32 cm ³ |

Bis zum Sprung erfolgte rasche Einstellung der Potentiale. Aus dem Verbrauch an Kaliumhexacyanoferrat(III) ergibt sich, dass

$$\frac{6,32 \times 448,254}{30,14 \times 10^2} = 0,94 \text{ Äquivalente Ni}$$

oxydiert worden sind. Wir finden somit in Übereinstimmung mit *Manchot*, dass das grüne *Roussin'sche* Nickelsalz die folgende Struktur besitzt:



Zur Übersicht sind in der folgenden Tabelle die wichtigsten Daten der ausgeführten Titrationsen zusammengestellt. Fig. 1 zeigt die erhaltenen Titrationskurven.

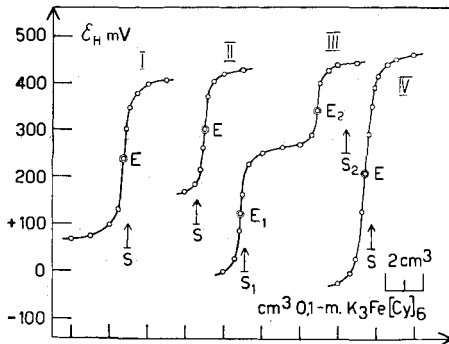


Fig. 1.

Potentiometrische Titrationsen der *Roussin'schen* Salze in 50 cm³ 0,1-n. Kalilauge mit $K_3[Fe(CN)_6]$.

Kurve:

- I Titration von 25 mg schwarzem Salz $K[Fe_4(NO)_7S_3]$ mit 0,01-m. $K_3[Fe(CN)_6]$. Verbrauch: 12,5 cm^3 .
- II Titration von 59 mg rotem Salz $K[Fe(NO)_2S]$ mit 0,1-m. $K_3[Fe(CN)_6]$. Verbrauch: 3,06 cm^3 .
- III Titration von 23,79 mg messingfarbigem Salz $K_3[Co(NO)_2(S_2O_3)_2]$ mit 0,01-m. $K_3[Fe(CN)_6]$. Verbrauch: 4,98 cm^3 .
- IV Titration von 30,14 mg dunkelgrünem Salz $K_3[Ni(NO)(S_2O_3)_2]$ mit 0,01-m. $K_3[Fe(CN)_6]$. Verbrauch: 6,32 cm^3 .

E = erhaltener Wert im 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.

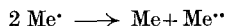
Theoretische Bemerkungen.

Die in den *Roussin*'schen Salzen vorliegenden Komplexe mit Stickoxyd unterscheiden sich in charakteristischer Weise von den Cyanokomplexen der Eisenmetalle durch die Art und Weise, wie die koordinative Wertigkeit des Zentralatoms durch seine Elektrovalenz beeinflusst wird. Bei den Cyanokomplexen wird nämlich durch die Verminderung der Wertigkeit des Zentralatoms der Einbau der Cyangruppen in den Komplex erschwert. Die einwertigen Eisenmetalle zeigen daher mehrfach eine kleinere Koordinationszahl für die Cyangruppe als die entsprechenden höheren Valenzstufen: $[Mn(CN)_3]''$; $[Ni(CN)_3]''$.

In den *Roussin*'schen Salzen scheinen die Verhältnisse gerade umgekehrt zu liegen, indem durch den Übergang der Eisenmetalle in die einwertige Stufe erst die Fähigkeit erlangt wird, eine zweite Molekel von Stickoxyd durch Bildung eines Elektronenpaares zu binden. Die hierbei eintretende Stabilisierung des dem Zentralatom angehörenden Valenzelektrons bewirkt, dass sein elektrolytisches Potential nach der positiven Seite verschoben wird, während die Komplexbildung mit Cyan-Ion eine Potentialverschiebung nach der negativen Seite zur Folge hat. Die Metallabscheidung wird allgemein durch die Bildung von Cyanidkomplexen bedeutend erschwert, hierbei aber die Bildung einwertiger Zwischenstufen begünstigt.

Die Tabelle S. 27 orientiert über die Verschiebung, welche die elektrolytischen Potentiale der Eisengruppe bei der Bildung von Cyanidkomplexen und der Bildung von *Roussin*'schen Salzen erfahren.

Besonders auffällig ist hierbei, dass die Me(I)/Me(II)-Potentiale in den *Roussin*'schen Salzen 400 bis 600 mV positiver liegen als bei den entsprechenden Cyanidkomplexen. In der Reihe der einfachen Salze sind offenbar die Me(I)/Me(II)-Potentiale so unedel, dass vollständiger Zerfall im Sinne von:



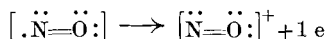
eintritt.

Vergleich der Normalpotentiale der Eisenmetalle.

| Normalpotentiale von $Me/Me^{..}$ in mV in der Lösung der 1-m. Sulfate | Normalpotentiale der 0,1-m. Cyanometallate in 1,2-m. KCN | Normalpotentiale in den Lösungen der <i>Roussin'schen</i> Salze ¹⁾ | |
|--|--|---|----------------|
| | | rotes Salz | schwarzes Salz |
| $Fe/Fe^{..} = -440$ | $Fe(I)/Fe(II) = -263$ | $Fe(I)/Fe(II) = +165$ | + 49 |
| $Co/Co^{..} = -277$ | $Co(I)/Co(II) = -610$ $Co(II)/Co(III) = -119$ | $Co(I)/Co(II) = -4$ $Co(II)/Co(III) = +263$ | |
| $Ni/Ni^{..} = -250$ | $Ni(I)/Ni(II) = -645$ | $Ni(I)/Ni(II) = -36$ | |

In den *Roussin'schen* Salzen bestehen besonders günstige Bedingungen zur Stabilisierung der einwertigen Stufe der Eisenmetalle. Wahrscheinlich darf man auch bei der Bildung der Cyankomplexe der Eisenmetalle zunächst eine Verschiebung der elektrolytischen Potentiale nach der positiven Seite annehmen, welche aber durch die Häufung der negativen Ladungen in dem Komplex nun nach der unedlen Seite hin überkompensiert wird.

Sehr anschaulich lässt sich die Bildung der *Roussin'schen* Salze im Sinne von *Manchot* mit Hilfe der Elektronenformel des Stickoxyds erklären: Als freies Radikal trägt das Stickoxyd ein unpaares Elektron am Stickstoff, welches relativ leicht abgespalten werden kann, wodurch eine elektropositive NO-Gruppe resultiert:



Diese Abtrennung eines Elektrons aus der neutralen NO-Molekel kann dadurch begünstigt werden, dass dem gebildeten $[NO]^+$ -Kation ein geeignetes Anion zur Anlagerung dargeboten wird. Andererseits kann eine NO-Molekel ihr unpaares Elektron an einem Kation zum Paar ergänzen, unter Bildung einer kovalenten Bindung. Das vom Metall gelieferte Elektron erfährt dadurch eine Stabilisierung, wodurch das elektrolytische Potential nach der positiven (edeln) Seite hin verschoben wird.

Auch in einer einfachen Eisen(III/II)-sulfatlösung lässt sich dieser Effekt beobachten. Beim Verdrängen des Stickoxyds durch Stickstoff kann die eingetretene Potentialverschiebung nach der positiven Seite wieder rückgängig gemacht werden, wie Versuche in unserem Laboratorium von *H. Schmid* gezeigt haben.

¹⁾ Konzentration der angewandten *Roussin'schen* Salze: Schwarzes Eisensalz: $0,852 \times 10^{-3}$ Mole/L. Rotes Eisensalz: $5,290 \times 10^{-3}$ Mole/L. Kobaltsalz: $1,033 \times 10^{-3}$ Mole/L. Nickelsalz: $1,344 \times 10^{-3}$ Mole/L.

Zu den Versuchen diente eine schwach saure Lösung, welche Eisen(III)- und Eisen(II)-sulfat in 0,1-m. Konzentration enthielt. Das Redoxpotential derselben betrug $e_H = + 654$ mV. Nun wurde während 70 Minuten reines, durch Waschen mit Permanganat und Lauge von höheren Oxyden befreites Stickoxyd in die unter Stickstoff gehaltene Lösung eingeleitet. Hierbei wird nach *W. Manchot*¹⁾ nahezu quantitativ (NO)Fe^{••} gebildet. Durch die Sättigung der Lösung mit Stickoxyd wurde das Potential der Lösung nach $e_H = 687$ mV verschoben.

Nun wurde während 40 Minuten mit reinem Stickstoff ausgespült, wobei die Lösung wieder zu ihrer ursprünglichen Farbe aufhellte und das Potential wieder auf $e_H = 660$ mV zurückging.

Zur Kontrolle wurde am Schluss eine Probe der Lösung von 20 cm³ mit 0,1-n. Permanganat titriert, um zu prüfen, ob durch die Gasbehandlung der Lösung eine Oxydation stattgefunden habe. In der Tat konnte eine geringe Oxydation konstatiert werden:

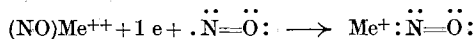
Permanganatverbrauch der ursprünglichen Lösung = 10,10 cm³
 Permanganatverbrauch nach der Gasbehandlung = 8,60 cm³

Die eingetretene geringfügige Oxydation hat somit eine Potentialverschiebung nach der positiven Seite verursacht von:

$$\Delta e = 58 \lg \frac{10,1 + (10,1 - 8,6)}{8,6} = 3,5 \text{ mV}$$

Das korrigierte Endpotential nach der Verdrängung des Stickoxyds beträgt nun $660 - 3,5 = 656,5$ mV, während 654 mV in der ursprünglichen Lösung gemessen worden war.

Es liegt nun nach dem Gesagten sehr nahe, bei der Bildung der *Roussin*'schen Salze zunächst die Anlagerung einer Molekel Stickoxyd an ein Sulfid- oder Thiosulfat-Ion anzunehmen, wobei das Stickoxyd sein unpaares Elektron am Stickstoff an das Eisen(II)-ion abgibt, wodurch dieses die Möglichkeit zur Bindung einer weiteren Molekel Stickoxyd im Sinne der folgenden Reaktion erhält²⁾.



Bei der Bildung der *Roussin*'schen Salze des Eisens und Kobalts wird auf diese Weise die Anlagerung einer zweiten Molekel von Stickoxyd erreicht, während das Nickel(II)-thiosulfat erst nach Aufnahme eines Elektrons zur Anlagerung von 1 Mol Stickoxyd befähigt wird³⁾.

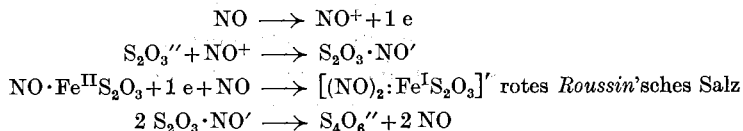
Die Bildung der *Roussin*'schen Salze beruht also nach dem Gesagten auf einem gekoppelten Reaktionsmechanismus, wobei die Bil-

¹⁾ Z. anorg. Ch. **140**, 22 (1924).

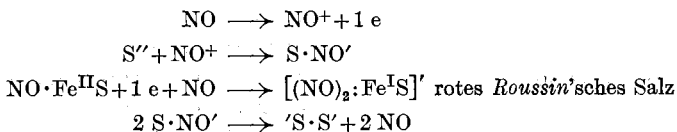
²⁾ Zur Illustration der Bindungsverhältnisse am Stickoxyd ist dort die Bindung durch eine Elektronenformel angedeutet, während in den späteren Formeln der Punkt eine kovalente Bindung anzeigt. Zur Vermeidung von Missverständnissen sind in diesem Fall die vorkommenden Ladungen durch ein Plus-Zeichen angegeben.

³⁾ *Manchot*, l. c.

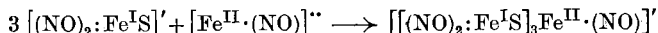
dung und Anlagerung eines NO-Kations die nötige Energie zur Reduktion des Eisenmetallions liefert, nach dem folgenden Reaktionsschema:



Mit Sulfidion hätte man die analogen Reaktionen:



Die Bildung des schwarzen Salzes aus dem roten Komplex erfolgt durch Einlagerung von Eisen(II)-Nitrosyl-Ion nach der Gleichung:



Zusammenfassung.

Es wird eine Reihe von *Roussin'schen* Salzen hergestellt und gezeigt, dass dieselben in alkalischer Lösung scharf mit Hexacyanoferrat(III) titriert werden können.

Aus den Titrationskurven ergibt sich, dass die *Roussin'schen* Salze im Sinne von *W. Manchot*¹⁾ einwertige Eisenmetallionen und das Stickoxyd als Neutralteil enthalten.

Es wird gezeigt, dass die Komplexbildung mit Stickoxyd eine Verschiebung der Redoxpotentiale nach der positiven Seite begünstigt.

Die Bildung der *Roussin'schen* Salze beruht auf einer gekoppelten Reaktion, wobei die Bildung der einwertigen Eisenmetalle mit einer entsprechenden Oxydation des vorhandenen anionischen Sulfidrestes verknüpft ist.

Laboratorium für anorganische Chemie,
Eidg. Technische Hochschule, Zürich.

¹⁾ B. 59, 2445 (1926); 60, 2175, 2318 (1927).