

Zwecks Raumersparnis kann darauf verzichtet werden, das vollständige, sehr umfangreiche Zahlenmaterial aller untersuchten Salze hier aufzuführen; auszugsweise sind die Werte der Konstanten und des Zersetzungsgrades nach 60 Min. bereits in den Tabellen 1—4 wiedergegeben.

Es erübrigt sich zu bemerken, daß die Komplexsalze in sorgfältig gereinigtem und analysiertem Zustand verwendet, und daß alle Messungen mit meist dreifacher Kontrolle durchgeführt wurden. Die Zahlen der Tabellen 1—4 stellen aus drei Reihen erhaltene Durchschnittswerte dar.

Betreffs der aus den Versuchsdaten abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten ist zu bemerken, daß diese auf Grund des verschiedenen Zersetzungsgrades bei gleichbleibender eingestrahelter Licht-Energie aufgestellt wurden. Volle Gültigkeit kommt ihnen jedoch nur dann zu, wenn auch bei Berücksichtigung des Verhältnisses Zersetzungsgrad zu absorbiertes Licht-Energie der gleiche Gang erhalten bleibt. Wir bestimmten daher auch die absorbierte Strahlungs-Energie, indem wir bei gleichbleibender eingestrahelter Gesamt-Energie den nicht absorbierten Teil der gesamten Strahlung durch Photometrierung mittels Bromsilber-Platte maßen. Die Auswertung ergab für den Carbonato-, Oxalato-, *cis*- und *trans*-Disulfito-Komplex die gleiche Schwärzung, also auch praktisch gleiche Licht-Absorption, hier bleiben also die oben angegebenen Zahlen in Wirksamkeit. Es ergibt sich z. B. für 366 $\mu\mu$ aus den Prozentzahlen 1.5, 3.0, 8.0, 5.5 das Verhältnis 1 : 2 : 5.3 : 3.7. Beim Dinitrotetrammin-chlorid ist dagegen die Licht-Absorption geringer, sie beträgt nur das 0.66-fache. Die prozentuale Zersetzung betrug hier 16, das Verhältnis zum Carbonatosalz (als 1 gesetzt) also 1 : 10.65. Dieser Wert verändert sich bei Berücksichtigung des obigen Faktors in 1 : 16, sodaß die Reihe dann folgendes Aussehen erhält:

Carbonato-	Oxalato-	Disulfito-	(<i>trans</i>)	Disulfito-	(<i>cis</i>)	Dinitro-	(<i>cis</i>)	
1	:	2	:	3.7	:	5.3	:	16.

8. Robert Schwarz und Karl Tede: Über die Photochemie der Komplexverbindungen, III.: Die Hexacyanokomplexe des dreiwertigen Eisens, Kobalts, Chroms und Mangans.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 15. November 1926.)

Von den in der Überschrift genannten Komplexsalzen ist bisher nur das Kaliumferricyanid und auch dieses nur in sehr unvollkommener Weise auf sein Verhalten im Licht untersucht worden. Nach Matuschek¹⁾ verläuft die Licht-Zersetzung im Sinne einer hydrolytischen Spaltung unter Abscheidung von Ferrihydroxyd. Daneben sollen sich reichliche Mengen Berliner Blau bilden. Beim Durchleiten von Luft soll nach van der Burg²⁾ Blausäure aus der Lösung entweichen; nach Tarugi³⁾ entsteht (auf Grund von Analogie-Schlüssen aus den Untersuchungen von Baudisch⁴⁾ über das Kaliumferrocyanid) ein Aquo-Komplex $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]\text{K}_2$.

¹⁾ Chem.-Ztg. **25**, 411, 522 [1901].

²⁾ B. **14**, 1012 [1881].

³⁾ Gazz. chim. Ital. **51**, 951 [1925].

⁴⁾ B. **54**, 413 [1921].

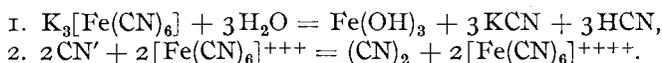
I. Kaliumferricyanid.

Unsere Untersuchung ergab, daß die Angaben der älteren Autoren teils richtig, teils falsch sind, und daß jedenfalls keine der bisher aufgestellten einfachen Gleichungen den außerordentlich komplizierten Verlauf der photochemischen Zersetzung dieses Komplexsalzes auch nur angenähert richtig wiedergibt.

Schon die Verfolgung des Vorganges mit Hilfe der bei unseren früheren Untersuchungen bewährten Leitfähigkeitsmessung deutete verwickelte Verhältnisse an. Es ergaben sich hierbei unreproduzierbare oszillatorische Schwankungen, und ein Eindringen in den Reaktionsverlauf mit Hilfe dieser Methode erschien ausgeschlossen.

Die qualitative Untersuchung, ausgeführt an einer 3-proz. Lösung unter Belichtung mit einer 1200-kerzigen Kohlebogenlampe, ergab folgendes Bild: Es bilden sich kolloides $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und Ferrocyanium, ersteres kann mit Ammoniumnitrat und Ammoniak restlos ausgeflockt werden, letzteres bildet beim Ansäuern oder nach Abfiltrieren des Ferrihydroxyds auf Zusatz von Ferrichlorid Berliner Blau. Spontan tritt dieser Farbstoff niemals in der neutralen Lösung auf. Leitet man während der Belichtung Wasserstoff durch die Lösung, so werden nur minimale Spuren von Blausäure fortgeführt. Dagegen tritt, erkennbar an der Isopurpursäure-Reaktion in vorgelegter Pikrat-Lösung, Dicyan in reichlicheren Mengen in Erscheinung. Cyansäure, Kohlensäure, Ammoniak, Harnstoff, Ameisensäure, Hydroperoxyd sind in der Lösung nicht nachzuweisen. Die Bestimmung der H-Ionenkonzentration in einer mit kohlenensäure-freiem Wasser bereiteten Lösung ergab, daß nach 3-stdg. Belichtung eine geringe Verschiebung nach der alkalischen Seite hin erfolgt: p_{H} stieg von 6.00 auf 6.33.

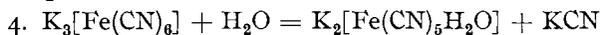
Besonders beachtenswert und für das Verständnis der Gesamtreaktion wesentlich ist die von allen früheren Autoren übersehene Bildung des Dicyans, durch die nunmehr auch das Auftreten des Ferrocyaniums zwanglos erklärt ist:



Die einfachste summarische Gleichung des Gesamtvorganges wäre danach:

$$3. \quad 4\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCN} + \frac{3}{2}(\text{CN})_2.$$

In quantitativer Beziehung wäre demnach zu erwarten, daß auf jedes gebildete Molekül Ferrocyanium $\frac{1}{2}$ Mol. Dicyan und $\frac{1}{3}$ Mol. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ entstände. Diese Beziehung stimmt für das Dicyan zwar innerhalb einer gewissen Fehlergrenze, trifft jedoch nicht für das $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zu, welches in seiner Menge etwa um die Hälfte des geforderten Betrages zurückbleibt. Diese Tatsache und die schon oben erwähnte Erscheinung, daß die Lösung bei der Belichtung alkalischer wird, während sie nach Gleichung 3 eine wenn auch geringe Erhöhung der Acidität erfahren sollte, zwingt zu der Annahme einer weiteren Nebenreaktion. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Hydrolyse des Ferricyaniums in erster Stufe ohne Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ unter Entstehung von Aquo-cyano-Komplexen verläuft. Nach der Gleichung:



entsteht neben dem Aquo-Komplex Kaliumcyanid. Die Reaktion der Lösung wird also nach der alkalischen Seite hin verschoben. Eine Isolierung

dieser oder einer ähnlichen Zwischenstufe war infolge der geringfügigen Menge nicht möglich. Ihre Entstehung dürfte aber auch im Hinblick auf die von Baudisch beobachtete analoge Reaktion des Ferrocyankaliums unzweifelhaft sein.

Die hier stattfindende Oxydation des Cyan-Ions zu Dicyan durch Ferricyanalkalium ist eine ausgesprochene Licht-Reaktion. Versuche zeigten, daß zwar in stark alkalischer Lösung Blausäure quantitativ durch $K_3[Fe(CN)_6]$ auch ohne Belichtung oxydiert wird, daß diese Reaktion jedoch in äußerst schwach alkalischer oder saurer Lösung, also in dem Medium, welches hier in Rede steht, im Dunkelversuch nicht stattfindet.

Zur quantitativen Untersuchung des Reaktionsverlaufes wurde während der Belichtung durch die Lösung Wasserstoff geleitet, um das entstehende Dicyan abfangen zu können. Vergleichende Versuche mit Kohlendioxyd zeigten den indifferenten Charakter beider Gase, wogegen beim Durchleiten von Sauerstoff überhaupt keine Zersetzung eintritt, weil das bei der Belichtung gebildete Ferrosalz sofort wieder rückoxydiert wird. In Wasserstoff-Atmosphäre und beim Durchleiten von Wasserstoff wird das Maximum der Zersetzung bei einer Beleuchtung von ca. 21000 Meter-Kerzen nach etwa 2 Stdn. erreicht und ergibt einen Zersetzungsgrad von durchschnittlich 1.1%. Wird kein Gasstrom durch die Lösung geleitet, verbleibt das Dicyan also in der Lösung, so steigen die Zersetzungswerte bis auf 3%. Die nach 2 Stdn. erhaltenen Werte erfahren auch bei fortgesetzter Belichtung keine Erhöhung mehr. Die angegebenen Zahlen stellen also Grenzwerte dar. Der Stillstand der Licht-Reaktion ist darauf zurückzuführen, daß infolge der zunehmenden Bildung von kolloidem $Fe(OH)_3$ die Licht-Durchlässigkeit der Lösung zurückgeht.

Der Gesamtverlauf der Reaktion wurde in folgender Weise verfolgt: Das vom Wasserstoff-Strom fortgeführte Dicyan wurde in Kalilauge aufgefangen, wo es sich nach $(CN)_2 + 2KOH = KCNO + KCN + H_2O$ zersetzt. Das Kaliumcyanid wurde dann nach Liebig titriert. Aus der belichteten Lösung wurde das kolloide $Fe(OH)_3$ ausgeflockt, abfiltriert und jodometrisch bestimmt. Die Menge des zersetzten Ferricyanalkaliums ergab sich durch jodometrische Titration des Filtrates aus der Differenz des ebenfalls jodometrisch bestimmten Anfangsgehaltes der Lösung.

Die nachstehende Tabelle enthält die Daten von fünf in dieser Weise durchgeführten Versuchen. Die Werte der einzelnen Rubriken bedeuten: 1. angewandte Menge $K_3[Fe(CN)_6]$ in g; 2. zersetzte Menge $K_3[Fe(CN)_6]$ in g; 3. gefundene Menge $(CN)_2$ in mg; 4. gefundene Menge —Fe (als $Fe(OH)_3$ abgeschieden) in mg; 5. Menge des $K_3[Fe(CN)_6]$, die dem gebildeten $Fe(OH)_3$ entspricht in g; 6. Differenz von Wert 2 und 5 in g; 7. bei der Belichtung entstandenes $K_4[Fe(CN)_6]$ in g und 8. die dem Wert 7 äquivalente Menge $(CN)_2$ in mg.

Tabelle 1.

Photochemische Zersetzung des $K_3[Fe(CN)_6]$ in n_{10} -Lösung bei 25° und 20800 Meter-Kerzen Beleuchtung (panchromatisch), Belichtungszeit 180 Min.

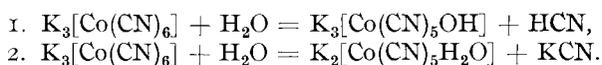
	1	2	3	4	5	6	7	8
I.	0.8200	0.0980	5.78	1.31	0.0077	0.0903	0.101	7.0
II.	0.8200	0.0900	4.8	1.31	0.0077	0.0833	0.092	6.5
III.	0.8157	0.1084	5.16	4.01	0.0236	0.0848	0.095	6.7
IV.	0.8157	0.0857	4.96	3.60	0.0212	0.0645	0.0745	5.2
V.	0.8260	0.0800	4.96	1.06	0.0062	0.0738	0.0825	5.8

Ein Vergleich der Spalten 3 und 8 zeigt, daß, wie bereits oben bemerkt, die nach Gleichung 2 berechneten Dicyan-Mengen mit den theoretisch geforderten befriedigend übereinstimmen. Im besten Falle werden sogar 96% des Dicyans gefunden. Die im allgemeinen zu niederen Werte sind, abgesehen von dem durch die geringe Menge verursachten Meßfehler, möglicherweise darauf zurückzuführen, daß auch das Dicyan bei Belichtung in wäßriger Lösung einer Zersetzung unterliegt, indem Disproportionierung zu CN' und CNO' eintritt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Kaliumferricyanid zu den wenig licht-empfindlichen Komplexsalzen gehört. Selbst bei Einstrahlung großer Mengen Licht-Energie beträgt der Zersetzungsgrad nur wenige Prozent. Der Verlauf der photochemischen Zersetzung ist durch zwei Hauptreaktionen gekennzeichnet: Erstens durch Hydrolyse, wobei Aquo-Komplexe und schließlich Eisenhydroxyd entstehen, zweitens durch einen Vorgang, in welchem unter Bildung von Kaliumferrocyanid Blausäure zu Dicyan oxydiert wird.

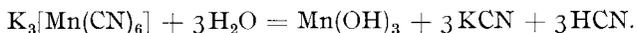
2. Kalium-Hexacyano-Cobaltiat, -Chromiat und -Manganiat.

Bei Belichtung einer Lösung von $K_3[Co(CN)_6]$ tritt im Gegensatz zum Eisen keine Ausscheidung von $Co(OH)_3$ ein. Die Lösung färbt sich lediglich schwach gelb und nimmt alkalische Reaktion an. Beim Durchleiten von Wasserstoff wird Blausäure weggeführt. Dicyan tritt nicht auf. Die quantitative Untersuchung an einer $n/10$ -Lösung ergab nach 3-stdg. Belichtung (unter den gleichen Bedingungen wie beim Kaliumferricyanid) 0.19 mg, bei 10-stdg. Belichtung 2.75 mg HCN, während im Dunkelversuch nach 10 Stdn. nur 0.06 mg HCN frei wurden. Die alkalische Reaktion und ebenso die Farbvertiefung der Lösung erklärt sich durch die Bildung von Pentacyano-Verbindungen. Der Mechanismus der Licht-Reaktion läßt sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:



Die Chromverbindung $K_3[Cr(CN)_6]$ verhält sich der Kobaltverbindung vollkommen analog. Auch hier tritt unter Farbvertiefung bei der Belichtung Blausäure in Erscheinung. Ihre Menge beträgt nach 3-stdg. Belichtung 1.89 mg, also genau das Zehnfache wie beim Kobalt-Komplex.

Das Kalium-Hexacyano-Manganiat zerfällt bereits im Dunkeln nach wenigen Minuten im Sinne der Gleichung:



Ein Vergleich der vier Hexacyano-Salze zeigt, daß in photochemischer Hinsicht der Kobalt-Komplex am stabilsten ist; die anderen Elemente schließen sich in der Reihenfolge Cr, Fe, Mn an. In der Art der Licht-Reaktion unterscheiden sich Kobalt und Chrom vom Eisen und Mangan dadurch, daß die beiden ersteren lediglich zu niedrigeren Cyan-Komplexen abgebaut werden, während die Eisen- und Mangan-Verbindungen über diese Stufe hinaus bis zum Hydroxyd zersetzt werden.