

426. G. A. Barbieri:

Über die Reaktion der Molybdänsäure mit den Ferrocyaniden.

(Eingegangen am 4. Oktober 1927.)

Im Verlauf von Untersuchungen über die Farbenreaktion der Molybdate mit Ferrocyaniden in saurer Lösung — eine der empfindlichsten Reaktionen zum Nachweis der Molybdänsäure — hatte ich Gelegenheit, zu beobachten, daß sich anstatt des bekannten gelatinösen, rotbraunen Niederschlages eine krystallinische, citronengelbe Verbindung bildet, wenn man zur Lösung eines mit Essigsäure angesäuerten Molybdates einen Überschuß an Ammonium- oder auch Kaliumferrocyanid und einen großen Überschuß an Ammoniumsalz hinzufügt. Die hierbei entstehende Verbindung entspricht nach der Analyse der Formel $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Sie ist fast unlöslich in konz. Ammoniumsalz-Lösungen (Nitraten, Sulfaten, Chloriden, Acetaten usw.), so daß die Fällung der Molybdänsäure in Gestalt dieser Verbindung in Gegenwart eines großen Überschusses an Ammoniumsalzen praktisch quantitativ ist. Man kann auch die Molybdänsäure mittels dieser Reaktion aus den Komplexen mit der Phosphorsäure abscheiden. Dazu genügt es, die Phosphormolybdänsäure oder ihre Salze in Ammoniak zu lösen, Kaliumferrocyanid und viel Ammoniumacetat in konz. Lösung und dann allmählich Essigsäure zuzufügen. Solange die Lösung freies Ammoniak enthält, entsteht an den Stellen, wo die Essigsäure-Tropfen einfallen, eine gelb-rötliche Färbung, die beim Schütteln wieder verschwindet. Wenn die Lösung kein freies Ammoniak mehr enthält, bewirkt das Hinzufügen von Essigsäure, außer der vorübergehenden rötlichen Färbung, die Entstehung der citronengelben Verbindung. Ist schließlich die ganze Molybdänsäure in Form der neuen Verbindung ausgefällt, so färbt weitere Essigsäure die Flüssigkeit, in welcher die Phosphorsäure gelöst ist, nicht mehr.

Wenn man statt eines Molybdates in neutraler oder alkalischer Lösung ein Polymolybdat anwendet, so tritt die Reaktion auch ohne Ansäuern, allerdings nur unvollkommen, ein. So bewirkt in einer Lösung von Ammoniumpolymolybdat das einfache Hinzufügen von Ammonium- oder auch Kaliumferrocyanid und Ammoniumsalz das Auftreten einer intensiven orangeroten Färbung, welche bald verschwindet, während die citronengelbe Verbindung ausfällt. Die Fällung der Molybdänsäure ist in diesem Falle jedoch nicht vollständig. Die citronengelbe Verbindung hat sich auf Kosten der Molybdänsäure gebildet, die in der Lösung aus den Polymolybdänat-Ionen entstanden ist, welche augenscheinlich nicht beständig, vielmehr im Gleichgewicht mit ihren Zerfallsprodukten sind. Um die vollständige Fällung der Molybdänsäure in Form der citronengelben Verbindung zu erreichen, muß

man auch in diesem Fall nach Abscheidung der ersten Anteile des Produktes, welche etwa einem Fünftel der ganzen Molybdänsäure entsprechen, dem Filtrat eine Säure, z. B. Essigsäure, bis zur sauren Reaktion zufügen.

Sehr interessant ist das Verhalten der Verbindung $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, 2MoO_3 , $3 \text{H}_2\text{O}$ gegen Säuren. Die schwächeren Säuren (Kohlensäure und organische Säuren) verwandeln ihre citronengelbe Farbe in rötlich- oder orange-gelb, ohne sie zu lösen. Die starken Säuren führen sie in ein ziegelrotes Pulver über. Auch das einfache Waschen mit Wasser verändert die Farbe der Verbindung nach rötlich. In den rötlich oder rot gefärbten, durch Säuren erhaltenen Produkten ist das Verhältnis zwischen Ferrocyanwasserstoffsäure und Molybdänsäure das gleiche, wie in der Ausgangssubstanz; dagegen verändert sich der Gehalt an Ammoniak, der um so kleiner ist, je mehr die Farbe der Verbindung sich dem Rot nähert. In einer konz. Lösung von Ammoniumacetat nehmen diese roten oder rötlichen Verbindungen die citronengelbe Färbung und das Verhalten der Ausgangssubstanz in Ammoniak wieder an. Dies alles spricht für ein Gleichgewicht: $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $2 \text{MoO}_3 + 4 \text{HX} \rightleftharpoons 4 \text{NH}_4 \cdot \text{X} + (\text{MoO}_2)_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Je nach der Stärke der Säure und der Menge des Ammoniumsalzes verschiebt sich die Reaktion in dem einen oder anderen Sinne.

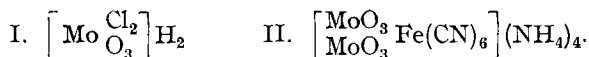
Auch die rotbraunen, gelatinösen Niederschläge, welche man erhält, wenn man Molybdate mit Kaliumferrocyanid in Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt, verwandeln sich, wenn man sie in eine konz. Lösung von Ammoniumacetat einträgt, in ein krystallinisches Pulver, das nach der Analyse $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, 2MoO_3 , $2 \text{H}_2\text{O}$ zu sein scheint. Die Existenz dieser Verbindungen und ihre Beziehung zu den roten Niederschlägen kann dazu dienen, den Mechanismus der Reaktion zwischen Molybdaten und Ferrocyaniden aufzuklären, über den die analytischen Untersuchungen von Wyrouboff¹⁾ und von Atterberg²⁾ wenig übereinstimmende Resultate ergeben haben.

Die von diesen Autoren den gelatinösen roten Niederschlägen zugeschriebenen Formeln sind sehr kompliziert, aber man muß sich vergegenwärtigen, daß es sich um amorphe Produkte handelt, die großes Adsorptionsvermögen für die in der Lösung befindlichen Salze besitzen. Die Tatsache, daß sie, in welcher Lösung sie sich auch gebildet haben, bei der Behandlung mit Ammoniumacetat die Verbindung $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, 2MoO_3 , $3 \text{H}_2\text{O}$ ergeben, macht es sehr wahrscheinlich, daß sie ausschließlich aus dem Ferrocyanid der Molybdänsäure, $(\text{MoO}_2)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, gebildet sind, analog dem Uranylferrocyanid. Über die Struktur der Verbindung $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, 2MoO_3 , $3 \text{H}_2\text{O}$ läßt sich wenig sagen, da es sich um ein unlösliches Produkt handelt, bei dem man nicht durch doppelte Umsetzungen die Existenz von Komplexen feststellen kann. Jedenfalls muß aber die Tatsache, daß durch Ansäuern ein sehr bedeutender Farbwechsel stattfindet, zu der Annahme führen, daß in ihr das Molybdänsäure-anhydrid in anderer Weise mit der Ferrocyanwasserstoffsäure verknüpft ist, als in dem Ferrocyanid der Molybdänsäure $(\text{MoO}_2)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. Während es wahrscheinlich ist, daß in letzterem das Molybdän durch Hauptvalenz an den Komplex $\text{Fe}(\text{CN})_6$ gebunden ist, muß es in der citronengelben Verbindung mit Nebenvalenzen gebunden

¹⁾ Wyrouboff, Ann. Chim. Phys. [5] 8, 444.

²⁾ Atterberg, Jahresber. Chem. 1875, 235; B. 9, 1475 [1876].

sein. Daß das Molybdänsäure-anhydrid sich mit solchen Valenzen an Salze und Säuren binden kann, ist bekannt. Zum Beispiel bildet es mit Salzsäure die flüchtige Verbindung I. Die citronengelbe Verbindung kann als Salz desselben Typus, nur verdoppelt (II), aufgefaßt werden. Zwar ist der Komplex



Fe(CN)_6 koordinativ gesättigt, aber wir wissen, daß die Grenzzahl 6 in vielen Fällen überschritten werden kann, und daß außerdem einige Verbindungen wie $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$, 3Hg(CN)_2 existieren, in denen dem Komplex Fe(CN)_6 eine gewisse Fähigkeit zukommen muß, sich an Moleküle zu binden, die valenzchemisch gesättigt sind.

Völlig negative Resultate gaben Versuche, entsprechende Verbindungen des Kaliums, Natriums, Rubidiums und Caesiums darzustellen.

Beschreibung der Versuche.

Zu 10 g in 50 ccm kaltem Wasser gelöstem Ammoniummolybdat fügt man 50 ccm einer 20-proz. Ammoniumferrocyanid-Lösung. Es entsteht zuerst eine intensiv orangerote Färbung, welche schwächer wird bis zum Verschwinden. Unterdessen wird die Flüssigkeit trübe, und es setzt sich langsam eine citronengelbe Substanz ab, welche unter dem Mikroskop bei starker Vergrößerung als aus kleinsten, durchscheinenden, tafelförmigen Krystallen bestehend erscheint. Die Substanz wird durch Filtrieren an der Pumpe von der Mutterlauge getrennt und zunächst mit einer 10-proz. Lösung von Ammoniumnitrat, dann mit Alkohol ausgewaschen. Hierauf läßt man sie an der Luft zwischen Filtrierpapier trocknen (Produkt I). Die Mutterlauge scheidet, tropfenweise mit verd. Essigsäure angesäuert, ein gelbes Pulver ab, welches abfiltriert und mit Alkohol ausgewaschen wird (Produkt II).

100 ccm einer zu 10% mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Ammoniummolybdat werden mit 50 ccm einer 20-proz. Kaliumferrocyanid-Lösung versetzt. Der rotbraune, gelatinöse Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt, mit Ammoniumnitrat-Lösung ausgewaschen und schließlich zu einer Lösung von 30-proz. Ammoniumacetat gefügt, in welcher er sich bald in ein citronengelbes Pulver verwandelt (Produkt III).

In den drei genannten Produkten wurden der Gesamt-Stickstoff, der Ammoniak-Stickstoff, das Eisen, der Glührückstand ($\text{MoO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) und von letzterem als Differenz das Molybdänsäure-anhydrid bestimmt. Das Eisen wurde als Ferrocyanwasserstoffsäure durch Titration mit Permanganat bestimmt. In Gegenwart der Molybdänsäure ist es nicht möglich, die Titration nach der Methode von de Haen³⁾ auszuführen, weil sich, sobald die Substanz schwefelsauer wird — auch wenn sie vorsichtshalber in Ammoniak gelöst worden ist —, der gewöhnliche rotbraune Niederschlag bildet, auf welchen das Permanganat so langsam einwirkt, daß man das Ende der Reaktion nicht erkennen kann. Es ist vorteilhaft, in folgender Weise zu arbeiten: Die Lösung der Substanz in verd. Ammoniak wird in einen Überschuß der titrierten, mit Schwefelsäure angesäuerten Permanganat-Lösung gegeben. In diesem Fall findet die Bildung des rotbraunen Niederschlages nicht statt, weil die Ferrocyanwasserstoffsäure zu Ferricyanwasserstoffsäure oxydiert wird, bevor sie sich mit der Molybdänsäure verbindet. Der Überschuß des Permanganats wird dann mit titrierter Ferrosulfat-Lösung bestimmt bis zur beständigen Blaufärbung (Turnbulls Blau).

³⁾ A. 90, 160.

	I	II	III	berechnet für (NH ₄) ₄ Fe(CN) ₆ , 2 MoO ₃ , 3 H ₂ O
Gesamt-N	22.34 %	22.57 %	22.05 %	22.38 %
Ammoniak-N	8.78 %	9.02 %	9.15 %	8.95 %
Fe	8.80 %	8.66 %	9.10 %	8.92 %
Glührückstand	59.05 %	58.52 %	58.68 %	58.76 %
MoO ₃ aus der Differenz ..	46.46 %	46.14 %	45.67 %	46.01 %

Laborat. für landwirtschaftl. Chemie an d. Landwirtschaftl. Hochschule zu Bologna.

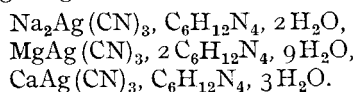
427. G. A. Barbieri und E. Parisi: Über einige komplexe Cyanide.

(Eingegangen am 4. Oktober 1927.)

Die Möglichkeit, viele Salze, welche aus ihren Lösungen sich durch Verdampfen nicht isolieren lassen, weil sie zersetzlich oder außerordentlich leicht löslich sind, in festem Zustand in Form von Additionsverbindungen mit Hexamethylentetramin zu erhalten, ist schon von dem einen von uns¹⁾, sowie von anderen Autoren²⁾ aufgefunden worden, welche diese Methode in einer langen Reihe von Untersuchungen weiter ausgebaut haben.

Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen wird dieselbe Methode angewandt, um einige komplexe Cyanide des Silbers und des vierwertigen Vanadins zu isolieren, die bisher noch nicht in festem Zustand erhalten worden waren, und deren Existenz in Lösung nur auf Grund physikalisch-chemischer Betrachtungen nachgewiesen werden konnte. Bodländer und Eberlein³⁾ haben durch Messung der elektromotorischen Kräfte gezeigt, daß in Lösungen von Silbercyanid und Kaliumcyanid, wenn letzteres im Überschuß zugefügt wurde, das Silber in Form zweiwertiger Ionen Ag(CN)₂'' vorhanden ist. Beim Verdampfen solcher Lösungen krystallisiert jedoch nicht K₂Ag(CN)₃, sondern nur die bekannte Verbindung KAg(CN)₂, zusammen mit Kaliumcyanid, aus.

Wir haben Hexamethylentetramin unter verschiedenen Bedingungen auf solche Lösungen einwirken lassen, die nach Bodländer und Eberlein die Verbindung K₂Ag(CN)₃ enthalten, und haben keine Additionsverbindung isolieren können. Dieses negative Resultat kann nicht überraschen, weil in der Regel die Kaliumsalze keine Additionsverbindungen mit Hexamethylentetramin bilden. Als wir aber das Kalium durch Natrium, Calcium und Magnesium ersetzen, sind wir zu folgenden, sehr gut krystallisierenden Additionsverbindungen gelangt:



¹⁾ G. A. Barbieri, F. Calzolari, Atti R. Accad. Lincei **1910**, II 584, **1911**, I 119, 164; Ztschr. anorgan. Chem. **71**, 347 [1911]; G. A. Barbieri, F. Lanzoni, Atti R. Accad. Lincei **1911**, I 161; G. A. Barbieri, Atti R. Accad. Lincei **1914**, II 8.

²⁾ F. Calzolari, N. Tagliavini, Atti R. Accad. Lincei **1915**, I 925; G. Scagliarini, Atti R. Accad. Lincei **1912**, II 88, 151, 640; G. Rossi, Gazz. chim. Ital. **42**, II 5 [1912].

³⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **39**, 222 [1904].