

Über die Löslichkeit des Berlinerblaus

Von

Moritz Kohn

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1922)

Vor längerer Zeit habe ich mitgeteilt, daß Berlinerblau¹ durch Einwirkung von Gemischen von Zinnchlorür und schwefeliger Säure sowie durch Einwirkung von Natriumhydrosulfit sich leicht und rasch zum weißen Ferroferrozyanid reduzieren läßt. Als nun in weiterer Verfolgung dieser Beobachtungen Versuche über Reduktionsvorgänge in den bekannten blauen Lösungen des Berlinerblaus in Oxalsäure sowie Versuche über die reduzierende Wirkung der Oxalsäure selbst und der neutralen Oxalate auf das Berlinerblau ausgeführt werden sollten, hat sich herausgestellt, daß das Berlinerblau sich in den neutralen Oxalaten des Kaliums, Natriums und Ammoniums mit grüner Farbe löst. Diese Lösungen zeigen alle Eigenschaften echter Lösungen, während die blauen Lösungen des Berlinerblaus in Oxalsäure als kolloidale Lösungen² angesehen werden.

In den folgenden Zeilen sollen einige Angaben über die Fällung des Berlinerblaus und über die Lösungen in neutralen Oxalaten gemacht werden.

Es wurde eine Eisenchloridlösung verwendet, die mit Permanganat nach Zimmermann-Reinhardt gestellt war und in 10 cm^3 0.2640 g FeCl_3 enthielt. Die benützte Ferrozyanidkaliumlösung war oxydimetrisch nach de Haën titriert worden und enthielt in

¹ M. Kohn, Zeitschrift für anorg. Chemie, 49, 443 und 444 (1906).

² z. B. in P. Woringers Ausführungen in F. Rose, Die Mineralfarben. Leipzig, 1916, p. 231.

Nach Messners Beobachtungen, Zeitschrift für anorg. Chemie, 9, 131, ist es übrigens unrichtig zu behaupten, daß Berlinerblau in Oxalsäure löslich sei, denn diese Behauptung trifft nicht immer zu, darf also auch nur bedingt ausgesprochen werden. Von zwanzig in seiner verschiedener Art dargestellten Berlinerblaupräparate lösten sich vier nur scheinbar in Oxalsäure.

10 cm^3 0·6470 g $Fe(CN)_6K_4 + 3 H_2O$. Es erfordern somit 10 cm^3 der Eisenchloridlösung 7·97 cm^3 der Ferrozyankaliumlösung zur vollständigen Fällung des Berlinerblaus. Wenn die Fällung in der Hitze vorgenommen wurde, geschah dies immer so, daß in die heiße Ferrozyankaliumlösung die Eisenchloridlösung eingetragen wurde.

Zuerst wurde aus stöchiometrischen Mengen von Ferrozyankalium und Eisenchlorid gefälltes Berlinerblau, um seine Löslichkeit in Oxalaten nachzuweisen, verwendet.

Aus 10 cm^3 $FeCl_3$ -Lösung (entsprechend 0·1300 g Fe_2O_3) und 8 cm^3 $K_4Fe(CN)_6$ -Lösung heiß gefälltes Berlinerblau wurde 2 Tage im verkorkten Kolben stehen gelassen, hierauf wurden 3 g oxalsaures Ammon eingetragen und 50 cm^3 Wasser zugegeben. Nach neuerlichem Zusatz von 5 g oxalsaurem Ammon wurde bis zur Lösung des Salzes erhitzt, wobei die Flüssigkeit grün wurde. Sie wurde mit 75 cm^3 Wasser verdünnt und nach mehreren Stunden durch ein trockenes Filter gegossen. Das Filtrat wurde so oft durch dasselbe Filter gegossen, bis eine völlig klare Lösung¹ resultierte. Dieselbe wurde mit 5 cm^3 konzentrierten wässrigen Ammoniak bei Wasserbadtemperatur gefällt. Die Eisenhydroxydfällung wurde nach gründlichem Auswaschen mit heißem Wasser getrocknet, verascht und das Fe_2O_3 gewogen. Es wurde so gefunden in zwei Versuchen bei I 0·1245 g Fe_2O_3 , bei II 0·1217 g Fe_2O_3 . Somit sind bei I 95·8 0/0, bei II 93·6 0/0 des Berlinerblaus in Lösung gegangen.

Bei zwei in völlig gleicher Weise mit kalt gefälltem Berlinerblau ausgeführten Versuche ergab sich bei I 0·1252 g Fe_2O_3 , bei II 0·1215 g Fe_2O_3 . Somit sind bei I 96·3 0/0, bei II 93·4 0/0 des Berlinerblaus in Lösung gegangen.

Auch wenn eine der Komponenten, das Eisenchlorid oder das Ferrozyankalium, im Überschusse vorhanden ist, bleibt das Berlinerblau in Oxalaten löslich. Dies erwiesen die folgenden Versuche:

8 cm^3 der Ferrozyankaliumlösung wurden heiß mit 13 cm^3 der Eisenchloridlösung gefällt (der Überschuß der $FeCl_3$ -Lösung beträgt 3 cm^3 , entsprechend 0·0390 g Fe_2O_3). Die weitere Verarbeitung war die früher beschriebene. Es wurde erhalten bei zwei Versuchen: I 0·1561 g Fe_2O_3 , II 0·1552 g Fe_2O_3 . Nach Abzug des aus dem $FeCl_3$ -Überschuß stammenden Fe_2O_3 , somit bei I 0·1171 g Fe_2O_3 , bei II 0·1162 g Fe_2O_3 . In der Lösung sind daher bei I 90 0/0, bei II 89·4 0/0 des gebildeten Berlinerblaus enthalten gewesen. Bei zwei in der Kälte gefällten Proben, die sonst in völlig gleicher Art verarbeitet wurden, wurde erhalten nach Abzug des dem Überschusse von 3 cm^3 $FeCl_3$ -Lösung entsprechenden Fe_2O_3 -Menge von 0·0390 g: I 0·1280 g Fe_2O_3 , II 0·1294 g Fe_2O_3 . Hier sind also bei I 98·4 0/0, bei II 99·5 0/0 des Berlinerblaus in Lösung gegangen.

War das Ferrozyankalium im Überschuß vorhanden, so wurde folgendes ermittelt:

10 cm^3 der heißen $K_4Fe(CN)_6$ -Lösung (ein Überschuß von 2 cm^3) wurden mit 10 cm^3 der Eisenchloridlösung zusammengeschüttet und im übrigen so weiter verarbeitet wie bei den früheren Bestimmungen. Es wurde erhalten: bei I 0·1215 g, bei II 0·1202 g Fe_2O_3 . Das entspricht bei I 93·4 0/0, bei II 92·4 0/0 in Lösung gegangenen Berlinerblaus.

¹ Bei sämtlichen Versuchen wurde das Filter niemals ausgewaschen, sondern nur vollständig abtropfen gelassen.

Bei einem mit überschüssigem Ferrozyankalium heiß gefällten Berlinerblau ergab sich ferner: 16 cm^3 der $K_4Fe(CN)_6$ -Lösung (ein Ferrozyankaliumüberschuß von 8 cm^3) wurden mit 50 cm^3 Wasser verdünnt und in die siedende Flüssigkeit 10 cm^3 der Eisenchloridlösung eingegossen, dann wurden 8 g Ammonoxalat und 75 cm^3 Wasser zugegeben. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt, 1 g Tierkohle in die heiße Lösung eingetragen, sodann filtriert. Aus dem Filtrat wurden durch Ammoniakfällung 0.1013 g Fe_2O_3 erhalten. Das Filtrat hatte daher 77.9 0/10 des gebildeten Berlinerblaus in gelöster Form enthalten. Wurde dieser Versuch unter völlig gleichen Bedingungen wiederholt, nur der Zusatz von Tierkohle unterlassen, so wurden aus dem Filtrate 0.1167 g Fe_2O_3 erhalten; das entspricht 89.8 0/10 in Lösung gegangenen Berlinerblaus.

Die Löslichkeit des Berlinerblaus in den neutralen Alkali-oxalaten bewirkt, daß bei Zusatz von Ferrozyankalium zur Alkali-oxalate enthaltenden Ferrisalzlösung keine Berlinerblaubildung erfolgt. Das Ferrieisen kann in diesem Falle sich dem Nachweis durch die Berlinerblauprobe entziehen. Dies soll durch die folgenden Versuche gezeigt werden:

- I. 10 cm^3 der Eisenchloridlösung wurden mit 8 g Natriumoxalat (nach Sörensen, Präparat von Kahlbaum) und 50 cm^3 Wasser versetzt. Sodann wurden 8 cm^3 der $K_4Fe(CN)_6$ -Lösung und 75 cm^3 Wasser zugegeben. Das Gemisch wurde filtriert. Das gelblichgrüne, klare Filtrat lieferte 0.1320 g Fe_2O_3 , während 0.1300 g Fe_2O_3 bei vollständiger Lösung des Berlinerblaus gefunden werden sollten.
- II. Wiederholung von I; nur wurden an Stelle der 8 g Natriumoxalat 2 g Kaliumoxalat verwendet. Erhalten wurden aus dem Filtrat 0.1301 g Fe_2O_3 . (Theorie = 0.1300 g Fe_2O_3 .)

War das Kaliumferrozyanid im Überschusse, so wurde folgendes beobachtet:

- I. 20 cm^3 der $Fe(CN)_6.K_4$ -Lösung¹ wurden mit 50 cm^3 Wasser und 5 g gepulvertem Ammoniumoxalat versetzt, hierauf 10 cm^3 der Eisenchloridlösung und schließlich 75 cm^3 Wasser zugefügt. Das Gemisch wurde, nachdem 1 g Tierkohle eingetragen worden war, unter häufigem Umschütteln mehrere Stunden stehen gelassen. Das klare Filtrat lieferte 0.1051 g Fe_2O_3 , enthielt also 80.8 0/10 des Berlinerblaus in gelöster Form.
- II. 16 cm^3 der $K_4Fe(CN)_6$ -Lösung² wurden hier verwendet; alles andere blieb unverändert. Das Filtrat lieferte 0.1066 g Fe_2O_3 , enthielt also 82 0/10 des Berlinerblaus in gelöster Form.

Faßt man die Ergebnisse der vorangehenden Darlegungen zusammen, so kommt man zu folgenden Schlüssen:

- I. Berlinerblau ist in den neutralen Oxalaten des Kaliums, Natriums und Ammoniums mit grünlicher Farbe löslich.
- II. Diese Löslichkeit wird nicht wesentlich beeinflusst, wenn von der Fällung ein Überschuß von Eisenchlorid oder von Ferrozyankalium in der Flüssigkeit vorhanden bleibt.

¹ Ein Überschuß von 12 cm^3 .

² Ein Überschuß von 8 cm^3 .

- III. Im Gegensatz zu den bisher bekannten kolloidalen, tiefblauen Lösungen des Berlinerblaus in Oxalsäure zeigen die Lösungen des Berlinerblaus in den neutralen Oxalaten alle Eigenschaften echter Lösungen.
 - IV. Der Nachweis des Ferrieisens durch die Berlinerblauprobe verliert bei Anwesenheit neutraler Oxalate seine Verlässlichkeit.
-

Herrn Ingenieur E. Hofmann danke ich für seine bewährte Unterstützung.
