

Zur Kenntnis der Eisenzyanverbindungen

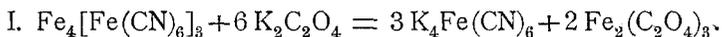
Von

Moritz Kohn und Leon Benczer

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1923)

In einer vor kurzem veröffentlichten Abhandlung hat der eine von uns dargelegt, daß Berlinerblau in den neutralen Oxalaten des Kaliums, Natriums und Ammoniums sich löst.¹ Es konnte festgestellt werden, daß nicht nur aus stöchiometrischen Mengen von Ferrisalz und Ferrozyankalium, sondern auch bei Anwendung eines Überschusses einer dieser Komponenten gefälltes Blau in den genannten Oxalaten löslich ist. Wir erklären diese Löslichkeit des Berlinerblaus derart, daß es zur Bildung von Ferrioxalat und Ferrozyankalium kommt und daß das Ferrioxalat durch den Überschuß des Alkali-oxalats in das Alkaliferrioxalat übergeht:



Diese Lösungen des Berlinerblaus in den neutralen Oxalaten scheiden beim Ansäuern mit Salzsäure im Laufe mehrerer Stunden den größten Teil des gelösten Berlinerblaus aus. Wir haben, um dies nachzuweisen, die folgenden Bestimmungen ausgeführt:

1. 10 cm^3 einer Ferrichloridlösung, entsprechend 0·2675 g FeCl_3 , wurden mit 8 cm^3 einer Ferrozyankaliumlösung (10 $\text{cm}^3 = 0\cdot5874$ g $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$), 100 cm^3 Wasser und 25 g neutralem Kaliumoxalat versetzt und 12 Stunden stehen gelassen. Nach dem Filtrieren wurde das klare Filtrat in einem Meßkolben auf 200 cm^3 mit Wasser verdünnt, ohne daß eine Trübung entstand.

100 cm^3 dieser Lösung wurden mit einer Mischung von 15 cm^3 konzentrierter Salzsäure und 30 cm^3 Wasser versetzt und mehrere Stunden stehen gelassen. Nach dem Filtrieren wurde der Inhalt des Filters mit heißem Ammoniak übergossen; das Filtrat war eisenfrei. Das Ferrihydroxyd wurde in Salzsäure gelöst und nach der neuerlichen Fällung mit Ammoniak als Fe_2O_3 gewogen. Es wurden erhalten 0·0649 g Fe_2O_3 .

¹ M. Kohn, Monatshefte für Chemie 1922, 373.

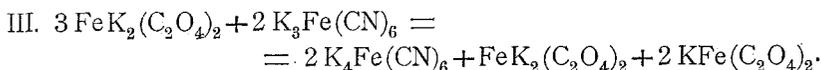
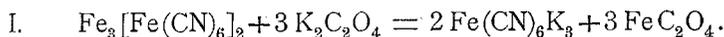
Die restlichen 100 cm^3 der Lösung wurden mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst und nach neuerlicher Fällung mit Ammoniak als Fe_2O_3 gewogen. Es wurden erhalten 0·0652 g Fe_2O_3 . Die gesamte Lösung hätte somit $2 \times 0\cdot0652 = 0\cdot1304$ g Fe_2O_3 geliefert; wäre alles $FeCl_3$ als Berlinerblau in Lösung gegangen, so hätte man 0·1316 g Fe_2O_3 erhalten müssen, es sind daher 99·09 % des Berlinerblaus in Lösung gegangen.

2. Eine Wiederholung ergab: bei der Salzsäurefällung wurden 0·0633 g Fe_2O_3 , bei der direkten Ammoniakfällung wurden 0·0645 g Fe_2O_3 erhalten.

3. Bei einer Wiederholung unter Anwendung von 25 g Natriumoxalat wurden bei der Salzsäurefällung 0·0613 g Fe_2O_3 , bei der direkten Ammoniakfällung 0·0604 g Fe_2O_3 erhalten.

4. Eine Wiederholung von 3. ergab die Werte 0·0647 g Fe_2O_3 bei der Salzsäurefällung und 0·0633 g Fe_2O_3 bei der direkten Ammoniakfällung.

Wir haben es für notwendig gehalten, auch das Verhalten des Turnbullsblaus zu den neutralen Alkalioxalaten zu untersuchen. Dabei hat sich herausgestellt, daß das Turnbullsblau ebenfalls löslich ist. Ein Unterschied kann also in dieser Hinsicht zwischen dem Berlinerblau und dem Turnbullsblau nicht nachgewiesen werden. Die Löslichkeit des Turnbullsblaus in den neutralen Alkalioxalaten erklären wir so, daß zunächst Bildung von Kaliumferrooxalat neben Ferrizyankalium erfolgt (Gleichung I und II), woraus dann Kaliumferrioxalat neben Ferrozyankalium hervorgehen (Gleichung III):



Es müßte allerdings gemäß diesen Gleichungen noch ein Molekül Kaliumferrooxalat übrig bleiben, welches aber durch Oxydation an der Luft in die Ferriverbindung übergehen wird.

Zum Zwecke der Feststellung der Löslichkeit des Turnbullsblaus sind von uns die folgenden Bestimmungen ausgeführt worden:

I. Turnbullsblau, welches unter Anwendung überschüssiger Ferrizyankaliumlösung gefällt wurde:

1. 0·5914 g $FeSO_4$ -7 aq. wurden in 100 cm^3 heißen Wassers gelöst, hierauf 8 cm^3 (berechnet 7·7 cm^3) der Ferrizyankaliumlösung [1 $cm^3 = 0\cdot06068$ g $K_3Fe(CN)_6$], gestellt nach der Methode von Müller und Diefenthaler,¹ rasch zufließen gelassen, mit 15 g neutralem Kaliumoxalat versetzt und bis zu dessen Lösung stehen gelassen. Dann wurden noch 5 g neutrales Kaliumoxalat hinzugefügt, das Gemisch auf dem Wasserbad bis zur Lösung erhitzt, mit 50 cm^3 Wasser verdünnt und mit 1 g Tierkohle geschüttelt.

Nach dem Erkalten wurde der gesamte Kolbeninhalt mit 25 cm^3 einer 20 prozentigen neutralen Kaliumoxalatlösung in ein Becherglas gespült, durch ein Faltenfilter filtriert und mit weiteren 20 cm^3 derselben Kaliumoxalatlösung nachgewaschen.

¹ Zeitschr. für anorg. Ch. 1910, p. 418.

Die Lösung wurde hierauf auf dem Wasserbad erwärmt, mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat gab mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ keine Reaktion, war daher völlig eisenfrei. Das Ferrihydroxyd wurde auf dem Filter in warmer verdünnter Salzsäure gelöst, neuerlich auf dem Wasserbade mit Ammoniak gefällt, worauf der Niederschlag filtriert und als Fe_2O_3 gewogen wurde. Es wurden erhalten $0.1657 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$. Somit sind 97.56% des gebildeten Turnbullsblaus in Lösung gegangen.

2. $0.5473 \text{ g FeSO}_4+7 \text{ aq}$ wurden in 100 cm^3 heißen Wassers gelöst und rasch 7.5 cm^3 (berechnet 7.1 cm^3) der Ferrizyankaliumlösung zufließen gelassen. Hierauf wurde mit 20 g neutralem Kaliumoxalat versetzt, 12 Stunden stehen gelassen, filtriert und das klare Filtrat mit 150 cm^3 Wasser verdünnt, ohne daß eine Trübung entstand. Aus dieser Lösung wurde nach doppelter Fällung mit Ammoniak das gelöste Eisen in der Form von Fe_2O_3 bestimmt. Es wurden erhalten $0.1253 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$. Es sind somit 79.72% des gebildeten Turnbullsblaus in Lösung gegangen.

3. Eine Wiederholung von 2., jedoch unter Anwendung von $0.3974 \text{ g FeSO}_4+7 \text{ aq}$ und 5.5 cm^3 (berechnet 5.1 cm^3) der Ferrizyankaliumlösung ergab $0.1127 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$. Es sind somit 98.75% des gebildeten Turnbullsblaus in Lösung gegangen.

II. Turnbullsblau, welches unter Anwendung überschüssigen Ferrosulfats gefällt wurde:

1. Eine Wiederholung von I/2 unter Anwendung von $0.4650 \text{ g FeSO}_4+7 \text{ aq}$ und 5.5 cm^3 der Ferrizyankaliumlösung (berechnet 6 cm^3 ; 5.5 cm^3 entsprechen nur $0.4263 \text{ g FeSO}_4+7 \text{ aq}$) ergab $0.1205 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$. Es sind somit 98.43% des gebildeten Turnbullsblaus in Lösung gegangen.

2. Eine Wiederholung unter Anwendung von $0.8147 \text{ g FeSO}_4+7 \text{ aq}$ und 9.6 cm^3 der Ferrizyankaliumlösung (berechnet 10.6 cm^3 ; 9.6 cm^3 entsprechen nur $0.7378 \text{ g FeSO}_4+7 \text{ aq}$) ergab $0.2060 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$. Es sind somit 97.22% des gebildeten Turnbullsblaus in Lösung gegangen.

3. Eine Wiederholung unter Anwendung von $0.5329 \text{ g FeSO}_4+7 \text{ aq}$ und 6.3 cm^3 der Ferrizyankaliumlösung (berechnet 6.9 cm^3 ; 6.3 cm^3 entsprechen nur $0.4866 \text{ g FeSO}_4+7 \text{ aq}$) ergab $0.1347 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$. Es sind daher 96.40% des gebildeten Turnbullsblaus in Lösung gegangen.

4. Eine Wiederholung, jedoch unter Anwendung von $0.4420 \text{ g FeSO}_4+7 \text{ aq}$, 4.7 cm^3 der Ferrizyankaliumlösung (berechnet 5.7 cm^3 ; 4.7 cm^3 entsprechen nur $0.3645 \text{ g FeSO}_4+7 \text{ aq}$) und 25 g neutralem Kaliumoxalat ergab $0.1033 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$. Es sind somit 98.68% des gebildeten Turnbullsblaus in Lösung gegangen.

5. Eine Wiederholung von 4. unter Anwendung von $0.7346 \text{ g FeSO}_4+7 \text{ aq}$ und 8.1 cm^3 der Ferrizyankaliumlösung (berechnet 9.5 cm^3 ; 8.1 cm^3 entsprechen nur $0.6264 \text{ g FeSO}_4+7 \text{ aq}$) ergab $0.1629 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$. Es sind daher 90.56% des gebildeten Turnbullsblaus in Lösung gegangen.

6. Eine weitere Wiederholung von 4. unter Anwendung von $0.5379 \text{ g FeSO}_4+7 \text{ aq}$ und 5.8 cm^3 der Ferrizyankaliumlösung (berechnet 7 cm^3 ; 5.8 cm^3 entsprechen nur $0.4457 \text{ g FeSO}_4+7 \text{ aq}$) ergab $0.1212 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$. Es sind somit 94.69% des gebildeten Turnbullsblaus in Lösung gegangen.

III. Turnbullsblau aus stöchiometrischen Mengen von Ferrosalz und Ferrizyankalium:

1. Das aus $0.9592 \text{ g FeSO}_4+7 \text{ aq}$ und der berechneten Menge von 12.5 cm^3 der Ferrizyankaliumlösung erhaltene Turnbullsblau wurde analog I/2 weiter verarbeitet. Es wurden erhalten $0.2857 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$, somit sind 84.3% des gebildeten Turnbullsblaus in Lösung gegangen.

2. Eine Wiederholung unter Anwendung von $0.3600 \text{ g FeSO}_4+7 \text{ aq}$ und der berechneten Menge von 4.7 cm^3 der Ferrizyankaliumlösung ergab $0.0996 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$. Es sind somit 96.34% des gebildeten Turnbullsblaus in Lösung gegangen.

3. Eine Wiederholung unter Anwendung von $0.5827\text{ g FeSO}_4+7\text{ aq}$ und der berechneten Menge von 7.6 cm^3 der Ferrizyankaliumlösung ergab $0.1435\text{ g Fe}_2\text{O}_3$. Es sind daher 85.75% des gebildeten Turnbullsblaus in Lösung gegangen.

4. Eine Wiederholung, jedoch unter Anwendung von $0.3005\text{ g FeSO}_4+7\text{ aq}$, der berechneten Menge von 3.9 cm^3 der Ferrizyankaliumlösung und 25 g neutralem Ammonoxalat ergab $0.0708\text{ g Fe}_2\text{O}_3$. Somit sind 82.04% des gebildeten Turnbullsblaus in Lösung gegangen.

5. Eine Wiederholung unter Anwendung von $0.3390\text{ g FeSO}_4+7\text{ aq}$, der berechneten Menge von 4.4 cm^3 der Ferrizyankaliumlösung und 25 g neutralem Natriumoxalat ergab $0.0838\text{ g Fe}_2\text{O}_3$. Es sind somit 86.08% des gebildeten Turnbullsblaus in Lösung gegangen.

Auch die Lösungen des Turnbullsblaus liefern nach dem Ansäuern mit Salzsäure im Laufe mehrerer Stunden reichliche Ausscheidungen eines blauen Niederschlages, den wir als Berlinerblau ansehen müssen, da nach der von uns im Vorangehenden gegebenen Erklärung für die Löslichkeit des Turnbullsblaus in den neutralen Oxalaten die Flüssigkeit schließlich nur Ferrozyankalium und Ferrisalz enthalten kann.

1. $1.2544\text{ g FeSO}_4+7\text{ aq}$ wurden in 100 cm^3 heißen Wassers gelöst und mit der berechneten Menge von 16.3 cm^3 der Ferrizyankaliumlösung [$1\text{ cm}^3 = 0.06068\text{ g K}_3\text{Fe(CN)}_6$] versetzt. Nach Zugabe von 25 g neutralem Kaliumoxalat ließen wir 12 Stunden stehen, worauf nach dem Filtrieren das klare Filtrat in einem Meßkolben auf 200 cm^3 mit Wasser verdünnt wurde, ohne daß eine Trübung entstand.

100 cm^3 dieser Lösung wurden mit einer Mischung von 20 cm^3 konzentrierter Salzsäure und 30 cm^3 Wasser versetzt und mehrere Stunden stehen gelassen. Nach dem Filtrieren wurde der Rückstand auf dem Filter mit heißem Ammoniak zerlegt. Das Filtrat war eisenfrei. Das Ferrihydroxyd wurde in Salzsäure gelöst und nach der neuerlichen Fällung mit Ammoniak als Fe_2O_3 gewogen. Es wurden erhalten $0.1121\text{ g Fe}_2\text{O}_3$.

In den restlichen 100 cm^3 der Lösung wurde nach doppelter Fällung mit Ammoniak $0.1353\text{ g Fe}_2\text{O}_3$ erhalten. Die ganze Lösung hätte somit $2 \times 0.1353 = 0.2706\text{ g Fe}_2\text{O}_3$ geliefert; wäre alles Ferrosalz als Turnbullsblau in Lösung gegangen, so hätte man $0.3603\text{ g Fe}_2\text{O}_3$ erhalten müssen, es sind daher 75.11% des gebildeten Turnbullsblaus in Lösung gegangen.

2. Eine Wiederholung unter Anwendung von $0.5254\text{ g FeSO}_4+7\text{ aq}$ und der berechneten Menge von 6.8 cm^3 der Ferrizyankaliumlösung ergab bei der Salzsäurefällung $0.0559\text{ g Fe}_2\text{O}_3$, bei der direkten Ammoniakfällung $0.0656\text{ g Fe}_2\text{O}_3$.

3. Eine Wiederholung mit $0.4975\text{ g FeSO}_4+7\text{ aq}$ und der berechneten Menge von 6.5 cm^3 der Ferrizyankaliumlösung ergab bei der Salzsäurefällung $0.0586\text{ g Fe}_2\text{O}_3$, bei der direkten Ammoniakfällung $0.0663\text{ g Fe}_2\text{O}_3$.

4. Eine Wiederholung mit $0.3478\text{ g FeSO}_4+7\text{ aq}$ und der berechneten Menge von 4.5 cm^3 der Ferrizyankaliumlösung ergab bei der Salzsäurefällung $0.0440\text{ g Fe}_2\text{O}_3$, bei der direkten Ammoniakfällung $0.0486\text{ g Fe}_2\text{O}_3$.

5. Eine Wiederholung mit $0.3479\text{ g FeSO}_4+7\text{ aq}$ und der berechneten Menge von 4.5 cm^3 der Ferrizyankaliumlösung ergab bei der Salzsäurefällung $0.0451\text{ g Fe}_2\text{O}_3$, bei der direkten Ammoniakfällung $0.0484\text{ g Fe}_2\text{O}_3$.

6. Eine Wiederholung unter Anwendung von $0.2531\text{ g FeSO}_4+7\text{ aq}$, der berechneten Menge von 3.3 cm^3 der Ferrizyankaliumlösung und 25 g neutralem Ammonoxalat ergab bei der Salzsäurefällung $0.0305\text{ g Fe}_2\text{O}_3$, bei der direkten Ammoniakfällung $0.0355\text{ g Fe}_2\text{O}_3$.

7. Eine Wiederholung, jedoch unter Anwendung von $0.3193\text{ g FeSO}_4+7\text{ aq}$, der berechneten Menge von 4.15 cm^3 der Ferrizyankaliumlösung und 25 g neutralem Natriumoxalat ergab bei der Salzsäurefällung $0.0389\text{ g Fe}_2\text{O}_3$, bei der direkten Ammoniakfällung $0.0427\text{ g Fe}_2\text{O}_3$.

Versetzt man die Lösung des Berlinerblaus in den neutralen Oxalaten mit Ferrosulfatlösung, so fällt ein weißer Niederschlag aus. Derselbe kann nur Ferroferrozyanid sein, das aus dem Ferrozyankalium und Ferrosulfat gebildet wird, während das in der erwähnten Lösung befindliche Kaliumferrioxalat unverändert bleibt. Wir haben uns jedoch überzeugt, daß das weiße Ferroferrozyanid beim Schütteln in einer neutralen Oxalatlösung in Gegenwart von Luft mit der Zeit in Lösung geht.

0·2656 g FeSO_4+7aq wurden in 50 cm^3 Wasser gelöst, mit der berechneten Menge von $3\cdot1\text{ cm}^3$ der Ferrozyankaliumlösung [10 cm^3 enthalten $0\cdot5674\text{ g K}_4\text{Fe(CN)}_6$] und 25 g neutralem Kaliumoxalat versetzt und bei Luftzutritt unter häufigem Umschütteln bis zur Lösung des entstandenen Niederschlages mehrere Tage stehen gelassen. Nach dem Filtrieren wurde in der Lösung nach doppelter Fällung mit Ammoniak das gelöste Eisen in Form von Fe_2O_3 bestimmt. Es wurde erhalten $0\cdot0618\text{ g Fe}_2\text{O}_3$, während bei vollständiger Lösung $0\cdot0763\text{ g Fe}_2\text{O}_3$ hätten erhalten werden sollen.

Auch wenn man Ferrosulfatlösung mit Ferrozyankaliumlösung fällt, das Gemisch mehrere Tage unter kräftigem Umschütteln unter Luftzutritt stehen läßt, wobei unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs intensive Bläuung erfolgt und sodann ein neutrales Alkalioxalat zugebt, geht der Niederschlag zum Teil in Lösung:

$0\cdot1622\text{ g FeSO}_4+7\text{aq}$ wurden in 50 cm^3 Wasser gelöst, $1\cdot9\text{ cm}^3$ der Ferrozyankaliumlösung zugefügt und das Gemisch unter häufigem Umschütteln der Oxydation an der Luft während mehrerer Tage überlassen. Nach Eintritt einer dunklen Blaufärbung wurden 25 g neutrales Natriumoxalat hinzugegeben, nach dessen Lösung filtriert und aus dem Filtrat nach doppelter Fällung mit Ammoniak das gelöste Eisen als Fe_2O_3 bestimmt. Es wurde erhalten $0\cdot0125\text{ g Fe}_2\text{O}_3$, während bei vollständiger Lösung $0\cdot0466\text{ g Fe}_2\text{O}_3$ hätten erhalten werden sollen.

Diese Ermittlungen haben wir auch deswegen vorgenommen, da wir bei der Erklärung der Löslichkeit des Turnbillsblaus in den neutralen Oxalaten die Entstehung von Kaliumferrioxalat angenommen hatten, welches mit dem daselbst vorhandenen Ferrozyankalium weißes Ferroferrozyanid bilden müßte. Daß das Turnbillsblau doch zum allergrößten Teil durch neutrale Alkalioxalate in Lösung gebracht wird, ist daher jedenfalls auch auf eine Mitwirkung des Luftsauerstoffs zurückzuführen.

Die vorliegende Arbeit hat somit zu den folgenden Ergebnissen geführt:

I. Die Löslichkeit des Berlinerblaus in den neutralen Alkalioxalaten erklärt sich durch die Bildung von Kaliumferrioxalat und Ferrozyankalium.

II. Die Lösung des Turnbullsblaus in den neutralen Alkali-oxalaten ist im wesentlichen auf die primäre Entstehung von Kaliumferrooxalat und Ferrizyankalium und darauffolgende Umsetzung zu Kaliumferrioxalat und Ferrozyankalium zurückzuführen.

III. Sowohl die Lösungen des Berlinerblaus als auch die Lösungen des Turnbullsblaus in den neutralen Alkali-oxalaten werden auf Salzsäurezusatz unter Bildung von Berlinerblau gefällt.

IV. Weißes Ferroferrozyanid löst sich allmählich in den neutralen Oxalaten unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs.
