

Über die Reaktion zwischen Hexazyanoferrosäure und Äthylalkohol

Von

FRANZ HÖLZL und JOSEF KRAKORA

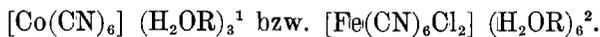
Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität in Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Februar 1934)

Die Hexazyanoferrosäure (= H. Fe. S.) reagiert in der Kälte mit Alkohol ähnlich wie die Hexazyankobaltisäure (= H. Co. S.), über deren Verhalten in vorausgegangenen Mitteilungen berichtet wurde.

Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die alkoholischen Lösungen der H. Co. S. bzw. der H. Fe. S. entstehen Alkoxoniumsalze:



Durch vorsichtige thermische Zersetzung lassen sich aus diesen Salzen die freien Säuren zurückgewinnen.

Längeres Erwärmen der alkoholischen Lösungen der H. Co. S. führt zur teilweisen Veresterung der koordinierten Blausäuregruppen zu Isonitril und mithin auch zur stufenweisen Alkylierung der komplexen Kobaltisäure unter Bildung isonitrilhaltiger, wenig beständiger Verbindungen³.

Ein Teil der beim Verfall dieser Stoffe entstehenden Aufspaltungsprodukte reagiert miteinander unter Ausscheidung gefärbter mehrkerniger Kobaltkomplexe.

Die vorliegende Arbeit weist ein analoges Verhalten der H. Fe. S. nach. Beim Erwärmen ihrer alkoholischen Lösungen tritt stufenweise Veresterung zu isonitrilhaltigen Komplexen ein,

¹ F. HÖLZL, THUSN. MEIER-MOHAR und F. VIDITZ, *Monatsh. Chem.* 52, 1929, S. 73, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)*, 138, 1929, S. 241.

² F. HÖLZL, *Monatsh. Chem.* 62, 1933, S. 1, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 141, 1932, S. 763.

³ F. HÖLZL, *Monatsh. Chem.* 58, 1931, S. 29 und 249 und 62, 1933, S. 349, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 140, 1931, S. 29 und 249 und 142, 1933, S. 155.

die, wenig beständig, teilweise Blausäure und Isonitril abspalten und durch die Vereinigung eines Teiles der entstandenen Reaktionsprodukte die Ausfällung hochmolekularer Verbindungen, die sich als isonitrilhaltige Aquocyano-eisenkomplexe erweisen, herbeiführen.

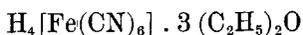
Die Bildung der esterartigen Stoffe aus den Alkohol-Säure-Lösungen ist mit einem Rückgang des Säuretitors verbunden, der sowohl titrimetrisch unter Verwendung von Farbstoffindikatoren (Phenolphthalein) festgestellt, als auch durch potentiometrische Messungen der Wasserstoffionkonzentration an einer Platin-Wasserstoffelektrode mittels eines Dolezalekschen Binanten-Elektrometers mit Spiegelablesung genau verfolgt wurde.

Die Durchführungen der potentiometrischen Titrationen ist nötig, um die Konstitutionsaufklärung der entstehenden löslichen sauren Verbindungen anzubahnen.

Versuchsteil.

Das Ausgangsmaterial. Zu den folgenden Versuchen wurde neben absolutem, nach der Kalkmethode getrocknetem Äthylalkohol freie H. Fe. S. verwendet. Sie wurde nach K. C. BROWNING⁴ aus Kaliumferrozyanid über das Ätherat gewonnen.

Das *Ätherat* ist nach A. v. BAEYER und V. VILLIGER⁵ eine chemische Verbindung der H. Fe. S. mit Äther. Es fällt aus einer mit Chlorwasserstoffsäure versetzten und vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid befreiten Kaliumhexazyanoferroatlösung auf Zusatz von Äther in glänzenden Täfelchen aus. Diese Verbindung wurde näher untersucht. Sie ist in Wasser leicht löslich und läßt sich mit Natronlauge gegen Phenolphthalein wie freie Säure scharf vierbasisch titrieren. Die Titration ergab ein Äquivalentgewicht von 108·03 bzw. 108·01, woraus sich unter Berücksichtigung der Vierwertigkeit der Säure für das Ätherat ein Molekulargewicht von 432·08 berechnet. Es entspricht somit der Verbindung



mit dem Molekulargewicht 428·16 und ist als tertiäres Diäthoxonium-Hexazyanoferroat



aufzufassen.

⁴ K. C. BROWNING, Journ. Chem. Soc. London 77, 1900, S. 1233.

⁵ A. v. BAEYER und V. VILLIGER, Ber. D. ch. G. 35, 1902, S. 1203.

Durch thermische Zersetzung des Ätherats im Wasserstoffstrom erhält man daraus die freie H. Fe. S.

Die Einwirkung von Alkohol auf H. Fe. S. in der Wärme. Freie H. Fe. S. wurde in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung in ein Glasrohr eingeschmolzen und vor Licht geschützt, durch 15 Stunden in den Dampfraum eines kochenden Wasserbades gebracht. Das Rohr wurde hierauf abgekühlt und geöffnet. Es hatte sich ein hellblauer Körper abgeschieden, der abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vakuumexsikkator bei Zimmertemperatur getrocknet wurde. (Bei höherer Temperatur verliert der Körper sein kristallines Gefüge.)

Elementaranalyse:

Gef.: Fe 32·87, H 3·07, C 23·38, N 23·56, O 17·12 %.

Ber.: Fe 33·61, H 2·88, C 23·47, N 23·17, O 16·86 %

für $\text{Fe}_4\text{C}_{13}\text{N}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_7$.

Isonitrilstickstoffbestimmung nach GUILLEMARD⁶:

Gef.: N 2·38 %.

Ber.: N 2·18 %

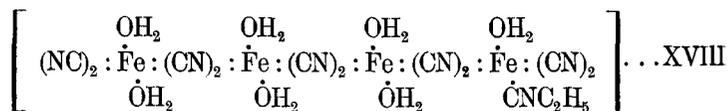
für $\text{Fe}_4\text{C}_{10}\text{N}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_7 \cdot \text{CNC}_2\text{H}_5$.

Wertigkeitsbestimmung des Eisens (manganometrisch):

Gef.: Fe^{II} 15·76, Fe^{III} 17·60 %.

Ber.: Fe^{II} 16·80, Fe^{III} 16·80 %

für $\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{CN})_{10}(\text{H}_2\text{O})_7 \cdot \text{CNC}_2\text{H}_5$ oder



Formelbild XVIII enthält zwei- und dreiwertiges Eisen. Die blaue Farbe der isolierten Verbindung spricht für das Vorliegen von verschiedenwertigem Eisen im Molekül. Die Entstehung von Fe (3) ist wohl auf Luftoxydation zurückzuführen.

Eine Verbindung, die der Elementaranalyse entspricht und nur zweiwertiges Eisen enthält, müßte eine komplexe, starke zwei-basische⁷ Säure sein :



Die azidimetrische Titration spricht gegen die Formel. Sie weist das Vorliegen eines ausgedehnten Pufferungsgebietes nach, das weit in das Umschlagsintervall von Phenolphthalein hineinreicht.

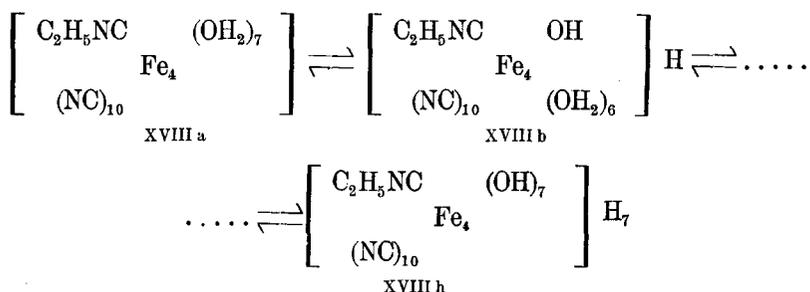
⁶ GUILLEMARD, Ann. chim. phys. 14, 1908, S. 311.

⁷ Der saure Charakter der Aquogruppen ist bei der Angabe der Säurewertigkeit nicht berücksichtigt.

Eine Bestimmung des Äquivalentgewichtes ist auf diesem Wege daher kaum oder nur in größter Annäherung möglich:

Gef.: $\text{ÄG} = 800\text{—}900$; ber.: $333 \cdot 3$ für XIX.

Die potentiometrische Titration zeigt, daß keine starke oder auch nur mittelstarke Säure vorliegt. Sie läßt erkennen, daß der untersuchte Stoff nur sehr schwach sauren Charakter trägt ($p_{\text{H}} = 6.4$ in zirka 1%iger Lösung) und weist auf ein Gleichgewicht hin, das allein durch die Anwesenheit der (7) Aquogruppen in XVIII bedingt ist, aus denen bei Störung des Gleichgewichtes durch NaOH-Zusatz — praktisch kontinuierlich — H abdissoziiert⁸:



Die Kontinuität der Gleichgewichtsverschiebung (H-Abspaltung) bei gleichmäßig fortschreitendem Laugezusatz ist bedingt durch die große Zahl (7!) der Aquogruppen und gibt sich in der Titrationskurve (Fig. 1) in einem dem Laugezusatz angenähert proportionalen Ansteigen der p_{H} -Werte zu erkennen⁹.

Die Änderung, die das System H. Fe. S.-Äthylalkohol in der Wärme erleidet, läßt sich nicht allein am Auftreten eines neuen Bodenkörpers erkennen, sondern auch an der gesetzmäßigen *Titerabnahme* verfolgen. Dies zeigen die Titrationsergebnisse der Systeme mit Natronlauge gegen Phenolphthalein, die in die Fig. 2 eingetragen wurden, sowie die potentiometrischen Bestimmungen der Lage des im alkalischen Gebiet auftretenden p_{H} -Sprunges.

Kleine Mengen H. Fe. S. (= *E* in g) wurden abgewogen, mit einem gemessenen Volumen absoluten Äthylalkohol (*V* in cm^3) in kleine Bombenrohre eingeschmolzen und auf zirka 98° konstant erhitzt. Nach *t* Stunden wurden die Rohre geöffnet, der Gesamtinhalt

⁸ Vergl. F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 253, 62, 1933, S. 357, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 523, 142, 1933, S. 155.

⁹ Von der Wiedergabe der gefundenen Werte in Tabellenform wird in dieser Abhandlung vielfach ganz abgesehen und allein auf deren Einzeichnung in die Kurven verwiesen.

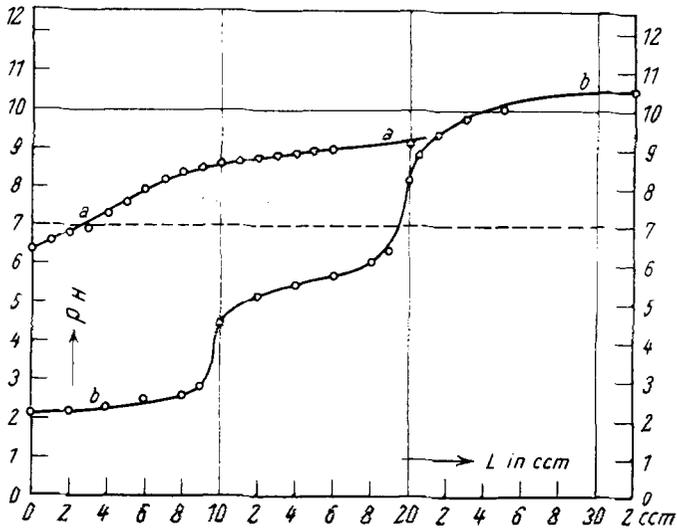


Fig. 1.

- a) Titration des blauen Bodenkörpers XVIII. $t = 25^\circ$.
- b) Titration der Säurelösung ohne Bodenkörper. $t = 25^\circ$.

(Lösung und Bodenkörper) in zirka 10 V cm^3 Wasser gelöst und mit 0.1 n. NaOH titriert (Laugeverbrauch = $L \text{ cm}^3$). Die Abnahme des Titors kommt in der Fig. 2 durch LF/E zum Ausdruck, wobei F so gewählt wurde, daß zur Zeit $t = 0$ der Wert des angegebenen Quotienten 100.0 beträgt ¹⁰.

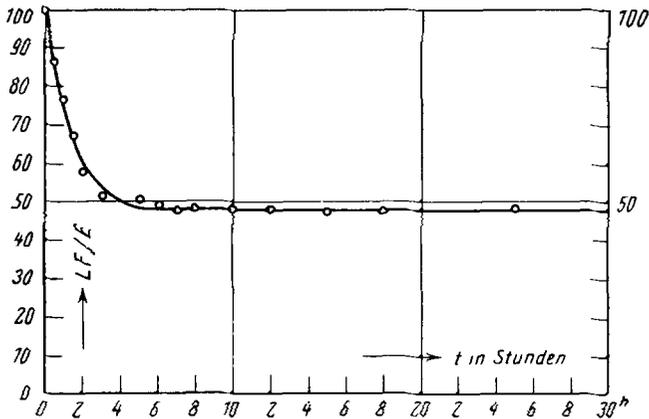


Fig. 2.

Der Titrerwert LF/E des Systems $\text{H}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ als Funktion der Zeit t .

¹⁰ Vergl. F. HÖLZL, W. BRELL und G. SCHINKO, Monatsb. Chem. 62, 1933, S. 352, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (11 b) 142, 1933, S. 158.

Die Werte des Gesamttiters, die anfangs rasch abfallen, bleiben nach 8—10stündigem Erwärmen der Systeme auf 98° konstant. Sie erleiden nach dieser Zeit keine weitere Veränderung, was auch der Vergleich der potentiometrischen Titrations bestätigt. (Fig. 3 und 1.)

In der folgenden Tabelle sind nur die wichtigsten Punkte langer und sorgfältiger potentiometrischer Messungen angeführt, die in ihrer Gesamtheit, in Fig. 3 eingetragen, die Titeränderungen des Systems H. Fe. S.-Äthylalkohol erkennen lassen¹¹. Die angeführten Systeme (H. Fe. S. + $V\text{ cm}^3\text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$) wurden während der Zeit t auf 98° erhitzt, abgekühlt, mit zirka 10 V cm^3 Wasser versetzt und bei 25° unter Anwendung einer Pt. H₂-Elektrode mit NaOH titriert. Die Einwaagen E betragen 0.15—0.21 g, V bis 3 cm^3 .

Tabelle 1.

t	E	V	L	LF/E	Millivolt ε_h	p_H	Anmerkung
0	0.1577	0	0	0.0	-83.8	1.4 ₂	Freie H. Fe. S.-Lösung
			4.5	21.9	97.5	1.6 ₅	I. Stufe; kein wesentlicher p_H -Sprung.
			5.0	25.3	103.7	1.7 ₆	
			6.0	30.3	105.6	1.7 ₉	
			9.5	48.1	127.4	2.1 ₆	
			10.0	50.5	136.0	2.3 ₀	II. Stufe; kein wesentlicher p_H -Sprung
			10.5	53.0	137.4	2.3 ₃	
			14.5	72.4	178.9	3.0 ₃	III. Stufe; kein wesentlicher p_H -Sprung
			15.0	75.7	190.8	3.2 ₃	
			15.5	78.2	196.8	3.3 ₃	
			19.5	98.3	309.8	5.2 ₄	
			19.8	100.0	448.5	7.5 ₉	IV. Stufe; sehr großer p_H -Sprung
			20.0	100.9	623.0	10.5 ₄	
			20.5	103.5	682.7	11.5 ₅	
1	0.2004	3	0.0	0.0	95.6	1.6 ₂	p_H -Anfangswert
			6.0	23.8	115.5	1.9 ₅	I. Stufe; sehr kleiner p_H -Sprung
			6.5	25.2	131.4	2.2 ₂	
			7.0	27.8	141.3	2.3 ₉	
			—	—	—	2.6	
			12.0	47.7	194.8	3.3 ₀	II. Stufe; ausgeprägter p_H -Sprung
			12.6	49.9	254.3	4.3 ₀	
			13.0	51.7	289.8	4.9 ₀	
			—	—	—	5.7	maximale Pufferung
			19.0	75.5	393.9	6.6 ₇	III. Stufe; sehr großer p_H -Sprung
			19.1	75.9	482.3	8.1 ₆	
			19.5	77.6	535.8	9.0 ₇	

¹¹ In der Tabelle 1 sind die Werte des Gesamttiters der mehrbasischen Säuren, der allein (angenähert) auch durch azidimetrische Titration gegen Phenolphthalein bestimmt werden kann, durch Fettdruck hervorgehoben.

t	E	V	L	LF/E	Millivolt ε_h	p_H	Anmerkung			
5	0·1957	3	0·0	0·0	115·5	1·9 ₅	p_H -Anfangswert			
			6·0	24·4	171·0	2·8 ₀	I. Stufe; ausgeprägter p_H -Sprung			
			6·2	25·2	230·4	3·9 ₀				
			6·5	26·4	254·3	4·3 ₀				
						—	—	4·8	maximale Pufferung	
						12·0	48·8	313·7	5·3 ₁	II. Stufe; sehr großer p_H -Sprung
						12·5	50·9	417·1	7·0 ₈	
						13·0	52·9	508·4	8·6 ₀	
12	0·1585	2·5	0·0	0·0	121·2	2·0 ₅	p_H -Anfangswert			
			4·5	22·4	190·3	3·2 ₂	I. Stufe; großer p_H -Sprung			
			5·0	25·1	298·5	5·0 ₅				
			6·0	30·2	343·4	5·8 ₁				
						—	—	6·1	maximale Pufferung	
						9·5	44·8	383·2	6·4 ₈	II. Stufe; großer p_H -Sprung
						10·0	50·2	511·8	8·6 ₆	
						10·9	54·7	579·7	8·9 ₁	
25	0·1945	3	0	0·0	119·4	2·0 ₀	p_H -Anfangswert			
			5·5	22·4	174·9	2·9 ₆	I. Stufe; großer p_H -Sprung			
			6·0	24·4	289·9	4·9 ₁				
			6·5	26·5	329·6	5·5 ₇				
						—	—	6·1	maximale Pufferung	
						11·5	46·9	389·1	6·5 ₈	II. Stufe; großer p_H -Sprung
						11·8	48·0	460·2	7·7 ₉	
						12·0	48·9	492·1	8·3 ₃	

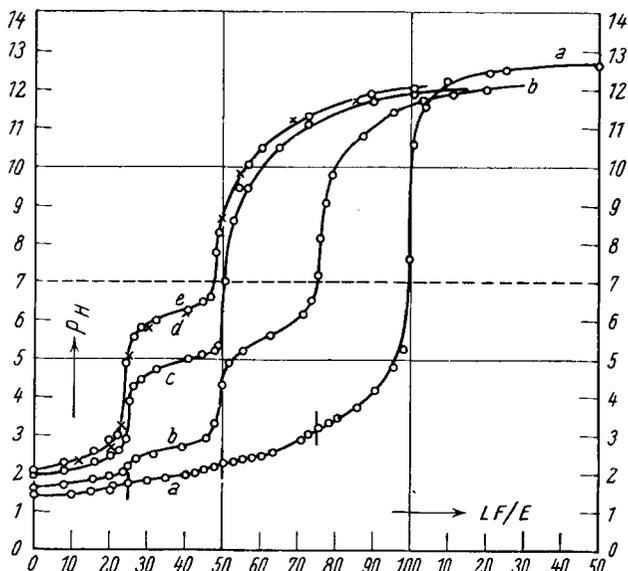


Fig. 3.

Titration des Systems $H_4 [Fe(CN)_6] - C_2H_5OH$ nach a) 0stündigem, b) 1stündigem, c) 5stündigem, d) 12stündigem, e) 25stündigem Erhitzen auf 98° bei $25^\circ C$.

In der vorstehenden Tabelle hat der Faktor F den gleichen Wert und dieselbe Bedeutung wie in der Fig. 2. Die Bezugnahme der Messungen auf LF/E erleichtert den Vergleich aller Titrationsergebnisse untereinander.

Die durch Fettdruck hervorgehobenen Werte zeigen, daß die untersuchten Systeme nach $t = 10^h$ keine weitere Veränderung erleiden.

Der Verlauf der Titrationskurven wird praktisch allein durch die Bildung der in Wasser löslichen Säure (oder Säuren) bestimmt und durch den entstehenden Bodenkörper nur unwesentlich beeinflusst. Dies zeigt die Titration des Filtrates allein (Tabelle 2) im Vergleich mit den Titrationsen der Gesamtsysteme.

Tabelle 2.

t	L^{12}	Millivolt e_h	p_H	Anmerkung
10 ^h	0·0	127·0	2·1 ₅	p_H -Anfangswert
	9·0	166·7	2·8 ₂	I. Stufe; großer p_H -Sprung
	10·0	268·8	4·5 ₃	
	12·0	301·9	5·1 ₄	
	—	—	5·7	maximale Pufferung
	19·0	372·5	6·3 ₅	II. Stufe; großer p_H -Sprung
	20·0	508·0	8·2 ₆	
	20·5	528·3	8·9 ₃	

Der Kurvenzug b der Figur 1, der sich aus der Tabelle 2 ableitet, entspricht in seinem Charakter weitestgehend den Titrationskurven d und e der Figur 3. Hiedurch wird bewiesen, daß die über dem Bodenkörper der Systeme stehende Lösung der Hauptträger der Säurefunktionen ist und dem Bodenkörper, wie bereits durch die Fig. 1a gezeigt wurde, keine stärker ausgeprägten sauren Eigenschaften zukommen.

Die potentiometrischen Titrationsen zeigen:

1. Freie H. Fe. S. läßt sich, da bloß die Bildung des Neutralsalzes der Säure, nicht aber die der sauren Salze durch einen ausgeprägten p_H -Sprung angezeigt wird, nur vierbasisch titrieren.

2. Beim Erwärmen mit Alkohol erleidet die vierbasische Säure eine chemische Umwandlung. Es entstehen primär drei Säuren in genau äquivalenter Menge bzw. es bildet sich eine dreibasische Säure. Die zugehörigen Dissoziationskonstanten lassen

¹² Da die Trennung der titrierten sauren Lösung vom blauen Bodenkörper nicht quantitativ durchführbar war, unterblieb die Bezugnahme der Messungen auf LF/E .

sich aus dem p_H der untersuchten zirka 0·1 n. Lösungen und aus dem p_H der Gebiete maximaler Pufferung angenähert ableiten. Es sind nach einstündigem Erhitzen ($t = 1^h$) der Systeme etwa

$$K_1 = 6 \cdot 10^{-3}, K_2 = 2 \cdot 10^{-3}, K_3 = 2 \cdot 10^{-6}.$$

3. Bei weiterem Erwärmen schreitet die Umwandlung fort. Es sind nunmehr in äquivalenter Menge zwei Säuren bzw. eine zweibasische Säure als Zwischenprodukt zu beobachten. Die zugehörigen Dissoziationskonstanten betragen für $t = 5^h$ angenähert

$$K_1 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ und } K_2 = 2 \cdot 10^{-5}.$$

4. Nach 8—10 Stunden tritt das System in einen relativ stabilen Zustand: Konstanz der Titer, Identität der Kurven für $t = 12^h$ und $t = 25^h$. An Stelle der instabilen Säure (oder Säuren) liegen nun eine stabile zweibasische bzw. zwei stabile einbasische Säuren in äquivalenter Menge vor. Die angenäherten Dissoziationskonstanten sind für $t \geq 10^h$ etwa

$$K_1 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ und } K_2 = 2 \cdot 10^{-6}.$$

5. Die relativ stabilen Säuren (bzw. Säure) lassen sich auch im Filtrat des 10 Stunden auf 98° erwärmten Systems nachweisen. Die Dissoziationskonstanten wurden angenähert zu

$$K_1 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ und } K_2 = 2 \cdot 10^{-6}.$$

ermittelt. Sie sind u. E. als identisch mit den unter 4. angegebenen Konstanten anzusehen und die Abweichung der einander entsprechenden Werte auf Konzentrationsunterschiede und verschiedenem Alkoholgehalt der untersuchten Lösungen zurückzuführen.

Weitere Untersuchungen, die sich besonders mit der Zusammensetzung der beobachteten löslichen Säuren befassen, sind im Gange.

Es sei uns an dieser Stelle gestattet, dem Vorstand des Institutes für theoretische und physikalische Chemie Herrn Professor DR. ROBERT KREMANN für die Überlassung der Apparatur und der Arbeitsräume zur Durchführung dieser Messungen sowie für die Erteilung wertvoller Ratschläge den besten Dank auszusprechen.