

Einwirkung von Oxalaten auf die blauen Eisenzyanverbindungen

(VI. Mitteilung über Eisenzyanverbindungen¹)

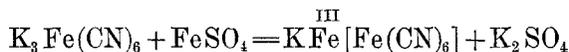
Von

MORITZ KOHN

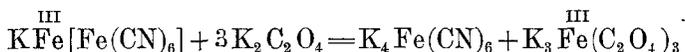
Aus dem Laboratorium für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 4. 7. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 4. 7. 1935)

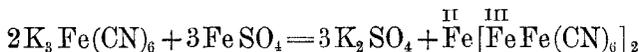
Die Einwirkung von 1 Mol Kaliumferrizyanid auf 1 Mol Ferrosulfat vollzieht sich, wie jetzt meist angenommen wird, so, daß lösliches Berlinerblau, d. i. Kaliumferriferrozyanid



gebildet wird. Mit dieser Auffassung steht in Übereinstimmung das Verhalten des auf dem genannten Wege dargestellten löslichen Berlinerblaus zu überschüssigem neutralen Kaliumoxalat. Dabei entsteht eine schwach lichtgelbgrüne, völlig klare Lösung von Kaliumferrozyanid und Kaliumferrioxalat:



Läßt man hingegen 2 Mole Kaliumferrizyanid auf 3 Mole Ferrosulfat wirken, so kann bei vollständiger Umsetzung das Ferroferrisalz des Ferrozyanwasserstoffs [Turnbullsblau]

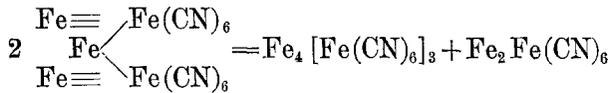


gebildet werden. Es ist zwar bereits früher² mitgeteilt worden, daß auch das Turnbullsblau in neutralem Kaliumoxalat löslich ist. Aber diese Löslichkeit ist, wie betont werden muß, keine ganz vollständige wie die Löslichkeit des gewöhnlichen Berlinerblaus und des löslichen Berlinerblaus in den neutralen Alkali-oxalaten. Denn in den beiden letzteren Fällen kann bei der Ein-

¹ Frühere Mitteilungen: Z. anorg. allg. Chem. **49** (1906) 443; Mh. Chem. **43** (1922) 373, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **131** (1922) 373; Mh. Chem. **44** (1923) 97, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **132** (1923) 97; Z. anorg. allg. Chem. **197** (1931) 287, 197 (1931), 289.

² M. KOHN und L. BENCZER, Mh. Chem. **44** (1923) 98 u. f., bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **132** (1923) 98 u. f.

wirkung des $K_2C_2O_4$ nur Kaliumferrozyanid und Kaliumferrioxalat entstehen. Hingegen wird bei der Einwirkung von $K_2C_2O_4$ auf das Turnbellsblau beobachtet, daß stets ein weißer, an der Luft sich bläuender Niederschlag zurückbleibt, während das Filtrat Ferrozyankalium und Kaliumferrioxalat enthält. Der weiße, in $K_2C_2O_4$ unlösliche Rückstand muß Ferroferrozyanid sein. Die Einwirkung des $K_2C_2O_4$ auf das Turnbellsblau erklärt sich einfach durch die Annahme, daß das Turnbellsblau sich nach der Gleichung

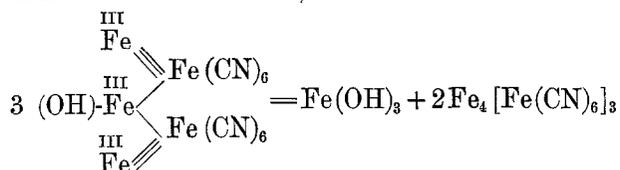


disproportioniert zu Berlinerblau und Ferroferrozyanid. Von diesen beiden Zerfallsprodukten ist nur das Berlinerblau in $K_2C_2O_4$ löslich, während das Ferroferrozyanid ungelöst zurückbleibt. Daß das Ferroferrozyanid in $K_2C_2O_4$ jedenfalls viel schwerer löslich ist wie das Berlinerblau, ist schon in einer früheren Abhandlung³ mitgeteilt worden. Bei einem quantitativen Verlauf der Einwirkung des $K_2C_2O_4$ auf das Turnbellsblau sollte das nach dem Abfiltrieren des weißen $\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ resultierende Filtrat zwei Drittel der dem verwendeten Ferrosulfat entsprechenden Menge an Eisen in der Ferriform enthalten. Ein solcher quantitativer Verlauf ist aber schon von vornherein nicht zu erwarten; denn die Bildung des Turnbellsblaus erfolgt nicht ganz vollständig durch Umsetzung von 3 Molen FeSO_4 mit 2 Molen $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, ferner läßt sich die Einwirkung des Luftsauerstoffs auf das Ferroferrozyanid auch bei raschem Abfiltrieren dieses Niederschlages nicht ganz ausschließen, so daß zum Teil Oxydation zu in $K_2C_2O_4$ löslichem Berlinerblau erfolgt, und schließlich ist es auch kaum anzunehmen, daß das $\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ in $K_2C_2O_4$ völlig unlöslich ist. So findet man denn auch nach dem raschen Filtrieren der Lösung des Turnbellsblaus in $K_2C_2O_4$ im Filtrat vom $\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ mehr Eisen in der Ferriform, als zwei Dritteln der verwendeten FeSO_4 -Menge entsprechen würde. Aber solche Versuche stellen doch außer Zweifel, daß die Löslichkeit des Turnbellsblaus in $K_2C_2O_4$ keine restlose ist. Vermindert man bei der Darstellung des Turnbellsblaus die zur vollständigen Umsetzung erforderliche FeSO_4 -Menge von $1\frac{1}{2}$ Molen für 1 Mol $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ auf $1\frac{1}{4}$ Mole FeSO_4 für

³ M. KOHN und L. BENCZER, Mh. Chem. 44 (1923) 101, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (Iib) 132 (1923) 101.

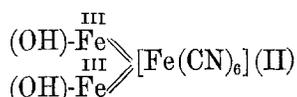
1 Mol $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, so ist, wie man sich leicht überzeugt, der blaue Niederschlag in $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ebenfalls noch nicht völlig restlos löslich.

Die im vorangehenden gegebene Erklärung des Verhaltens des Turnbillsblaus zu neutralem Kaliumoxalat findet eine Bestätigung und Ergänzung durch die Ergebnisse, welche bei der Einwirkung von $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ auf das Oxydationsprodukt des Turnbillsblaus erhalten werden. Die Oxydation des Turnbillsblaus durch verdünntes Wasserstoffsperoxyd sollte das basische Ferrisalz des Ferrozyanwasserstoffs $(\text{OH})\overset{\text{III}}{\text{Fe}}[\overset{\text{III}}{\text{Fe}}\overset{\text{III}}{\text{Fe}}(\text{CN})_6]_2$ (I) ergeben. Der durch Vermischen titrierter Lösungen von 2 Mol $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ mit 3 Mol FeSO_4 und darauffolgende Oxydation mit H_2O_2 resultierende Niederschlag ist auch durch das Verhalten zu neutralem Kaliumoxalat als basisches Berlinerblau erkennbar. Denn beim Erhitzen mit $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung bleibt $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in der theoretisch zu erwartenden Menge ungelöst zurück, während das Kaliumferrioxalat und Ferrozyankalium enthaltende Filtrat bei der Fällung mit NH_3 den der verwendeten Ferrosulfatmenge entsprechenden Rest von Ferrieisen als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ausscheidet. Dies ist leicht verständlich durch die Disproportionierung des basischen Blaus (I) zu Eisenhydroxyd und gewöhnlichem Berlinerblau,



welch letzteres mit dem Kaliumoxalat Kaliumferrioxalat und Ferrozyankalium liefert. Gemäß der obigen Gleichung sollte der in $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ unlösliche Rest von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ einem Neuntel der verwendeten FeSO_4 -Menge entsprechen. Wenn man die Bestimmung durchführt, findet man, daß dies tatsächlich der Fall ist.

Zwei weitere blaue basische Eisenzyanverbindungen sollten durch Oxydation der weißen Ferrosalze des Ferrozyanwasserstoffs entstehen. Mischt man 1 Mol $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung mit 2 Molen FeSO_4 , so ist der weiße Niederschlag bei vollständiger Umsetzung das Ferroferrozyanid $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, welches bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd das basische Blau (II)

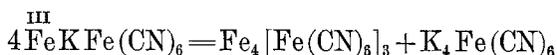


ergeben sollte. Stellt man auf dem genannten Wege basisches

läßt. Das Filtrat enthält natürlich auch hier das Ferrozyankalium und den Rest des Ferrieisens als Kaliumferrioxalat.

Basisches Berlinerblau bildet sich daher auch, wenn man möglichst neutrales Eisenchlorid durch überschüssiges Ferrozyankalium zu löslichem Berlinerblau $[\overset{\text{III}}{\text{K}}\text{FeFe}(\text{CN})_6]$ umsetzt und sodann auf das Gemisch verdünntes wässriges Wasserstoffsperoxyd in Hitze einwirken läßt. Das überschüssige Ferrozyankalium wird dabei zu Ferrizyankalium oxydiert, während die Flüssigkeit neutral bleibt, weil die nach Gleichung IV auf Seite 396 gleichzeitig entstehenden Hydroxylionen von dem blauen Niederschlag unter Bildung von Eisenhydroxyd und $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ abgefangen werden. Der blaue Niederschlag ist auch hier als basisches Blau daran kenntlich, daß beim Erhitzen mit $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in reichlicher Menge zurückbleibt.

Diese für die Bildung des basischen Blaus gegebene Erklärung läßt die Frage offen, ob nicht lösliches Berlinerblau allein, also auch ohne die Anwesenheit überschüssigen $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, bei der Einwirkung von H_2O_2 basisches Berlinerblau liefern könnte. Denn es wäre möglich, daß das lösliche Blau unter Disproportionierung



zu Berlinerblau und Ferrozyankalium reagiert. Bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd könnte dann Ferrizyankalium und gleichzeitig, wie in den beiden bereits dargelegten Fällen, basisches Berlinerblau entstehen. Die Versuche haben jedoch gelehrt, daß aus 1 Mol FeSO_4 und 1 Mol $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ dargestelltes lösliches Blau bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd keine nennenswerten Mengen von basischem Berlinerblau liefert.

Die im vorangehenden genannten Berlinerblaupräparate I auf Seite 395 [aus $3\text{FeSO}_4 + 2\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ und darauffolgende Oxydation mit H_2O_2] und II (auf Seite 395) [aus $2\text{FeSO}_4 + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ und darauffolgende Oxydation mit H_2O_2] scheiden sich nach dem Verrühren mit Wasser nach einiger Zeit als Niederschläge wiederum aus. Sie sind daher basisches, unlösliches Berlinerblau. Hingegen ist das aus 1 Mol FeSO_4 und 1 Mol $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ und darauffolgende Oxydation mit H_2O_2 darstellbare Berlinerblau, da es beim Verrühren mit Wasser eine kolloidale, nur langsam sedimentierende Flüssigkeit bildet, basisches lösliches Berlinerblau.

Daß die Lösungen des Berlinerblaus in Alkalioxalaten beim Ansäuern mit Salzsäure wiederum Berlinerblau ausscheiden, ist bereits früher⁵ mitgeteilt worden. Hingegen werden die Lösungen des Berlinerblaus in $K_2C_2O_4$ durch Zusatz von Oxalsäure nicht verändert. Daher löst eine Kaliumbioxalatlösung Berlinerblau auf, unter Bildung von Ferrozyanwasserstoff und Kaliumferrioxalat. Man kann zum Zwecke der Umsetzung des Blaus mit dem Kaliumbioxalat entweder eine kaltgesättigte Lösung des Bioxalats auf das Berlinerblau bei gewöhnlicher Temperatur⁶ wirken lassen, oder man kann das Berlinerblau zuerst mit $K_2C_2O_4$ in Kaliumferrioxalat und $K_4Fe(CN)_6$ umwandeln und dann die der verwendeten $K_2C_2O_4$ -Menge äquimolekulare Menge Oxalsäure in Form einer wässrigen Lösung zugeben. Nur muß bei Zusatz der Oxalsäure berücksichtigt werden, daß die Konzentration der Oxalsäurelösung so zu bemessen ist, daß eine bei gewöhnlicher Temperatur nahezu gesättigte Kaliumbioxalatlösung entsteht, damit nichts auskristallisiert. Die Lösungen des Berlinerblaus in KHC_2O_4 sind sehr lichtempfindlich.

Einwirkung von $K_2C_2O_4$ auf lösliches Berlinerblau.

I. 0'2613 g $FeSO_4 + 7aq$ (1 Mol) wurden in ausgekochtem heißem Wasser gelöst und 1 Mol $K_3Fe(CN)_6$ in Form von 9'3 cm^3 einer $K_3Fe(CN)_6$ -Lösung (1 cm^3 enthielt 0'034 g $K_3Fe(CN)_6$) hinzugegeben. Das Gemisch wurde nach Verdünnung mit Wasser auf 140 cm^3 auf dem Wasserbade unter Zusatz von 15 g $K_2C_2O_4$ erhitzt. Beim Umrühren geht das Oxalat in Lösung, die Flüssigkeit hellt sich auf, und man erhält rasch eine klare, lichtgrüne Lösung.

II. 0'3796 g $FeSO_4 + 7aq$ wurden mit 28 cm^3 einer Ferrizyankaliumlösung, die 16'66 g im Liter enthielt, in lösliches Berlinerblau umgewandelt. Das Flüssigkeitsvolum war vor dem Eintragen von 15 g $K_2C_2O_4$ 80 cm^3 . Beim Erhitzen auf dem Wasserbade entstand beim Umrühren eine völlig klare Lösung.

Einwirkung von $K_2C_2O_4$ auf das Turnbullsblau aus $3(FeSO_4 + 7aq)$ und $2K_3Fe(CN)_6$.

I. 0'4689 g $FeSO_4 + 7aq$ wurden in heißem Wasser gelöst und mit 22'23 cm^3 einer $K_3Fe(CN)_6$ -Lösung vermischt. In der $K_3Fe(CN)_6$ -Lösung waren 0'3705 g $K_3Fe(CN)_6$ enthalten. Das Flüssigkeitsvolum wurde auf 120 cm^3 verdünnt, 15 g $K_2C_2O_4$ eingetragen und auf dem siedenden Wasserbade bis zur vollständigen Umsetzung erhitzt. Die Flüssigkeit ist in diesem Zeitpunkt licht gelbgrün und enthält eine weiße Trübung. Sie wird rasch durch ein Blaubandfilter filtriert, das Filter mit 50 cm^3 einer heißen verdünnten $K_2C_2O_4$ -Lösung nachgewaschen,

⁵ M. KOHN und L. BENZGER, Mh. Chem. 44 (1923) 97 u. f., bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 132 (1923) 97 u. f.

⁶ Erwärmung muß wegen der Zersetzlichkeit des $H_4Fe(CN)_6$ in saurer Lösung in der Hitze vermieden werden.

das Filtrat mit NH_3 gefällt und das Fe_2O_3 gewogen, wobei 0'1143 g Fe_2O_3 erhalten wurden. Würde das Turnbillsblau völlig in Lösung gegangen sein, so hätte man 0'1347 g Fe_2O_3 erhalten müssen.

II. 0'3209 g FeSO_4+7aq wurden in wenig heißem Wasser gelöst mit 0'2536 g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, die in 15'22 cm^3 Wasser gelöst waren, versetzt, das Gemisch auf 80 cm^3 mit Wasser verdünnt und nach dem Eintragen von 12 g $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ wie bei I weiterverarbeitet. Aus der vom ungelöst gebliebenen $\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ abfiltrierten Flüssigkeit wurden 0'0829 g Fe_2O_3 erhalten, während man bei vollständiger Löslichkeit des Turnbillsblaus 0'0921 g Fe_2O_3 hätte erhalten müssen.

Einwirkung von $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ auf Turnbillsblau aus 1'25 Mol FeSO_4+7aq und 1 Mol $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Auf 0'4593 g $\text{FeSO}_4+7\text{H}_2\text{O}$ (entsprechend 1'25 Molen) wurde 1 Mol $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in Form von 26'15 cm^3 einer Lösung, von der im Liter 16'6713 g enthalten waren, genommen. Es wurden 16 g oxalsaures Kalium für die Umsetzung verwendet. Die weitere Verarbeitung erfolgte so wie beim Turnbillsblau (S. 398). Aus dem Filtrate vom $\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ wurden 0'1262 g Fe_2O_3 erhalten, während bei der vollständigen Lösung des Turnbillsblaus 0'1319 g hätten erhalten werden sollen.

Einwirkung von $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ auf das unlösliche basische Berlinerblau (I), dargestellt aus $3\text{FeSO}_4, 2\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ und darauffolgende Oxydation mit H_2O_2 .

I. 0'3404 g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 50 cm^3 Wasser und 0'4363 g FeSO_4+7aq in 50 cm^3 H_2O [das sind 2 Mole $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ auf etwas mehr als 3⁷ Mole FeSO_4+7aq] wurden vermischt, auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und durch allmählichen Zusatz von 2'5 cm^3 Perhydrol in 100 cm^3 Wasser unter Umrühren oxydiert. Nach vollständiger Zersetzung des H_2O_2 wurde erkalten gelassen. Die klare, über dem blauen Niederschlag stehende Flüssigkeit wurde durch ein Blaubandfilter abdekantiert. Der Rückstand im Becherglas wurde mit 200 cm^3 Wasser übergossen, umgerührt, stehen gelassen, bis der Niederschlag sich wiederum gut abgesetzt hatte und durch dasselbe Filter abdekantiert. Dieses Auswaschen durch Dekantation wurde noch zweimal wiederholt. Der kleine blaue Rückstand auf dem Filter wurde mit einigen Kubikzentimetern einer heißen konzentrierten Lösung von $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ übergossen und das Filtrat in einem kleinen Bechergläschen aufgefangen, das erhitze Filtrat wieder auf das Filter gegossen und dies so oft wiederholt, bis der Filterinhalt rein braun geworden war. Der Inhalt des kleinen Bechergläschens wurde zur Hauptmenge des blauen Niederschlages gegossen, das Gläschen mit Wasser nachgespült und 30 g $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ zugegeben. Das Gemisch wurde unter Zusatz von Wasser, dessen Menge so bemessen wurde, daß beim Erkalten gerade kein $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ auskristallisieren konnte, auf dem siedenden Wasserbade unter Umrühren erhitzt, bis sich ein rein brauner, sich gut absetzender Niederschlag von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gebildet hatte. Dieser Niederschlag wurde auf einem Schwarzbandfilter abfiltriert und mit einer heißen verdünnten Lösung von $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ebenso wie der geringe $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Niederschlag auf dem Blauband-

⁷ Theoretisch erforderlich wären 0'4308 g FeSO_4+7aq .

filter ausgewaschen. Schließlich wurden beide Filter mit heißem Wasser oxalatfrei ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurden beide Filter in demselben Tiegel verascht. Es wurden 0'0137 g Fe_2O_3 erhalten. Die vereinigten Filtrate wurden mit NH_3 auf dem Wasserbade erhitzt, der dabei ausgefällte $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Niederschlag wurde abfiltriert, mit heißem, ammoniakalischem Wasser oxalatfrei ausgewaschen, getrocknet und nach dem Veraschen das Fe_2O_3 gewogen. Dabei wurden 0'1143 g Fe_2O_3 erhalten. Beim Zerfall des basischen Blaus I (auf Seite 395) nach der dort angegebenen Gleichung sollte ein Neuntel der verwendeten $\text{FeSO}_4 + 7\text{aq}$ -Menge als Fe_2O_3 bei der Zersetzung mit $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ gefunden werden, d. h. aus 0'4363 g $\text{FeSO}_4 + 7\text{aq}$ 0'0139 g Fe_2O_3 , während 0'0137 g Fe_2O_3 erhalten wurden. Das Filtrat hätte somit 0'1116 g Fe_2O_3 bei der NH_3 -Fällung ergeben sollen, während 0'1143 g Fe_2O_3 erhalten wurden.

II. Bei der Wiederholung wurden 0'3372 g $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ und 0'4324 g $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ eingewogen. Bei der vollständigen Umsetzung wären 0'4267 g $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ erforderlich gewesen. Die Verarbeitung wurde so wie beim I. Ansatz vorgenommen. Bei der Zersetzung mit $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ wurden erhalten 0'0155 g Fe_2O_3 , während theoretisch 0'0138 g Fe_2O_3 hätten erhalten werden sollen. Das Filtrat ergab hier bei der NH_3 -Fällung 0'1129 g Fe_2O_3 , während es theoretisch 0'1104 g Fe_2O_3 hätte ergeben sollen.

Einwirkung von $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ auf das unlösliche basische Berlinerblau (II), dargestellt aus 2 FeSO_4 , 1 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ und darauffolgende Oxydation mit H_2O_2 .

I. 20 cm^3 einer Kaliumferrozyanidlösung, welche 0'8455 g $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$, d. h. 1 Mol enthielten, wurden mit einer Lösung von 1'1355 g $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ in 50 cm^3 Wasser versetzt (2 Mole $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ wären 1'1121 g) und auf dem siedenden Wasserbade unter Umrühren eine Lösung von 2'5 cm^3 Perhydrol in 80 cm^3 Wasser hinzugegeben. Die übrige Verarbeitung wurde so wie bei I. auf S. 399 vorgenommen. Nach wiederholtem Auswaschen des blauen Niederschlages mit Wasser durch Dekantation wurden bei der Zerlegung mit 35 g $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0'1187 g Fe_2O_3 erhalten. Der verarbeiteten $\text{FeSO}_4 + 7\text{aq}$ -Menge würden theoretisch, da beim Zerfall des basischen Blaus unter dem Einfluß des $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ im Sinne der Reaktion auf S. 396 ein Drittel des $\text{FeSO}_4 + 7\text{aq}$ als Fe_2O_3 erhalten werden sollte, 0'1087 g Fe_2O_3 entsprechen. Das Filtrat lieferte bei der NH_3 -Fällung 0'2090 g Fe_2O_3 , während die Berechnung 0'2175 g Fe_2O_3 fordert.

II. Die Wiederholung wurde mit 10 cm^3 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung, enthaltend 0'4228 g $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ und 0'5577 g $\text{FeSO}_4 + 7\text{aq}$ [2 Molen Ferrosulfat auf 1 Mol Ferrozyankalium würden 0'5561 g $\text{FeSO}_4 + 7\text{aq}$ entsprechen] vorgenommen. Nach der Zerlegung mit $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ wurden 0'0545 g Fe_2O_3 statt der berechneten 0'0534 g Fe_2O_3 erhalten. Bei der NH_3 -Fällung des Filtrates wurden 0'1099 g Fe_2O_3 statt der berechneten 0'1068 g Fe_2O_3 erhalten.

III. 20 cm^3 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung, enthaltend 0'8455 g $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$, wurden auf 1'1352 g $\text{FeSO}_4 + 7\text{aq}$ zur Einwirkung gebracht. Nach der Umsetzung des durch Oxydation mit H_2O_2 dargestellten basischen Blaus mit $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ wurden aus dem ungelöst gebliebenen Eisenhydroxydniederschlag 0'1193 g Fe_2O_3 erhalten, während theoretisch 0'1087 g Fe_2O_3 hätten erhalten werden sollen.

Einwirkung von $K_2C_2O_4$ auf basisches lösliches
Berlinerblau, dargestellt aus 1 Mol $FeSO_4$, 1 Mol
 $K_4Fe(CN)_6$ und darauffolgende Oxydation mit H_2O_2 .

I. 0'5565 g $FeSO_4 + 7H_2O$ (1 Mol wären 0'5561 g $FeSO_4 + 7H_2O$) wurden in wässriger Lösung mit 20 cm³ Ferrozyankaliumlösung, enthaltend 0'8455 g $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$, vermischt, sodann mit einer Lösung von 2'5 cm³ Perhydrol in 100 cm³ Wasser auf dem siedenden Wasserbade unter Umrühren oxydiert. Der beim Erkalten sich gut absetzende Niederschlag wurde vollständig durch ein Blaubandfilter abfiltriert. Ein Nachwaschen mit Wasser darf hier nicht vorgenommen werden, weil kolloidale Lösung erfolgen würde. Das Filter wurde mit einigen Kubikzentimetern einer heißen konzentrierten Lösung von $K_2C_2O_4$ übergossen, der Filterinhalt mit Wasser zu dem das $K_2C_2O_4$ enthaltenden Filtrate abgespritzt, 30 g $K_2C_2O_4$ zugegeben und auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Eisenhydroxydniederschlag sich gut abgesetzt hatte. Es wurden dann alles durch das bereits benützte Filter abfiltriert, das Eisenhydroxyd erst mit heißer verdünnter $K_2C_2O_4$ -Lösung, dann mit Wasser ausgewaschen und das Fe_2O_3 gewogen. Es wurden erhalten 0'0817 g Fe_2O_3 , während, da hier ein Drittel der verwendeten $FeSO_4 + 7H_2O$ -Menge das Fe_2O_3 ergeben sollte, die Entstehung von 0'0532 g Fe_2O_3 sich berechnet. Es wurden daher um 53'7% mehr gefunden, wie der Theorie entspricht. Aus den vereinigten Filtraten vom Eisenhydroxydniederschlag wurden durch die NH_3 -Fällung in der Hitze und weitere Verarbeitung in der üblichen Weise 0'0846 g Fe_2O_3 erhalten. In der Summe wurden daher 0'0817 g + 0'0846 g = 0'1663 g Fe_2O_3 erhalten während aus der ganzen Ferrosulfatmenge 0'1599 g Fe_2O_3 hätten entstehen sollen.

II. 0'5612 g $FeSO_4 + 7aq$ und 20 cm³ der Ferrozyankaliumlösung wurden wie bei I. verarbeitet. Es wurden nach der Zersetzung mit $K_2C_2O_4$ 0'0818 g Fe_2O_3 erhalten gegenüber den berechneten 0'0537 g Fe_2O_3 , somit 52'3% mehr als die berechnete Menge. Das Filtrat lieferte bei der NH_3 -Fällung 0'0868 g Fe_2O_3 . In der Summe wurden daher erhalten 0'0818 g und 0'0868 g Fe_2O_3 = 0'1686 g Fe_2O_3 , während theoretisch 0'1612 g Fe_2O_3 hätten entstehen sollen.

III. 0'5526 g $FeSO_4 + 7aq$ wurden mit 20 cm³ der gleichen Ferrozyankaliumlösung wie bei I. verarbeitet. Bei der Zerlegung des basischen Blaus mit $K_2C_2O_4$ wurden 0'0784 g Fe_2O_3 aus dem ungelöst gebliebenen Eisenhydroxydniederschlag erhalten gegenüber den berechneten 0'0529 g Fe_2O_3 , somit 48'2% mehr als die berechnete Menge.

IV. 0'5356 g $FeSO_4 + 7aq$ wurden nach Zusatz von 20 cm³ der Ferrozyankaliumlösung auf basisches Blau verarbeitet und letzteres mit $K_2C_2O_4$ zersetzt. Dabei wurden aus dem ungelöst gebliebenen Eisenhydroxydniederschlag 0'0837 g Fe_2O_3 erhalten gegenüber den berechneten 0'0519 g Fe_2O_3 , somit 61'2% mehr als die berechnete Menge.

Bildung von basischem Berlinerblau bei der
Einwirkung von H_2O_2 auf lösliches Berlinerblau in
Gegenwart von überschüssigem Ferrozyankalium.

70 cm³ Ferrozyankaliumlösung, enthaltend 2'9592 g $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$, wurden mit 20 cm³ einer möglichst neutralen Eisenchloridlösung, enthaltend 0'3703 g $FeCl_3$, vermischt. Für die Bildung von löslichem Berlinerblau wären 0'9648 g $K_4Fe(CN)_6 +$

+3H₂O erforderlich. Es wurde demnach das Dreifache der berechneten Ferrozinkaliummenge genommen. Zu dem Gemisch wurde auf dem siedenden Wasserbade unter häufigem Umrühren allmählich eine Lösung von 1 cm³ Perhydrol in 100 cm³ Wasser hinzugegeben und dann bis zur Zerstörung des Wasserstoffsperoxyds erhitzt. Der sich gut absetzende Niederschlag wurde hier durch Dekantation mit 15% KCl-Lösung ausgewaschen und hierauf mit 25 g K₂C₂O₄ in der üblichen Weise zersetzt. Das aus dem Eisenhydroxydniederschlag erhaltene Fe₂O₃ wog 0'1489 g, somit 81'7% des verarbeiteten FeCl₃. Aus dem das K₂C₂O₄ enthaltenden Filtrate wurden durch die NH₃-Fällung 0'0378 g Fe₂O₃ erhalten. Summarisch wurden somit 0'1489+0'0378=0'1867 g Fe₂O₃ erhalten, während die verwendete Eisenchloridmenge 0'1823 g Fe₂O₃ hätte ergeben sollen.

Einwirkung von H₂O₂ auf lösliches Berlinerblau.

I. 0'4018 g FeSO₄+7aq wurden mit 29'6 cm³ einer K₃Fe(CN)₆-Lösung, die im Liter 16'66 g enthält, in lösliches Berlinerblau umgewandelt. Das Volum betrug 110 cm³; dazu wurden 1'5 cm³ Perhydrol, die in 100 cm³ Wasser gelöst waren, unter Umrühren auf dem siedenden Wasserbade hinzugegeben. Nach der Zerstörung des H₂O₂ wurden 20 g KCl in die kolloidale blaue Lösung eingetragen. Die Lösung mit dem nach einiger Zeit ausgefallenen blauen Niederschlag wurde auf ein Blaubandfilter gebracht. Als nichts mehr abfloß, wurde der Niederschlag vom Filter abgespritzt und mit 35 g K₂C₂O₄ auf dem Wasserbade zersetzt. Ein ganz kleiner Rest von Fe(OH)₃ war dabei ungelöst geblieben. Er wurde auf dem gleichen Filter abfiltriert, oxalatfrei gewaschen und lieferte schließlich 0'0036 g Fe₂O₃. Aus dem Filtrat wurden durch die NH₃-Fällung 0'1159 g Fe₂O₃ erhalten. In der Summe wurden daher 0'1195 g Fe₂O₃ statt der berechneten 0'1154 g Fe₂O₃ erhalten.

II. 0'4190 g FeSO₄+7aq wurden mit 31'2 cm³ der auch beim vorangehenden Ansatz verwendeten Ferrizinkaliumlösung in lösliches Berlinerblau verwandelt. Das Lösungsvolum betrug 140 cm³. Darauf wurde in der bei I. beschriebenen Weise eine Lösung von 1'5 cm³ Perhydrol in 60 cm³ Wasser zur Einwirkung gebracht. Die Zersetzung mit 30 g K₂C₂O₄ lieferte 0'0037 g Fe₂O₃; aus dem das K₂C₂O₄ enthaltenden Filtrate wurden 0'1200 g Fe₂O₃ erhalten, daher summarisch 0'1237 g Fe₂O₃, während theoretisch 0'1204 g Fe₂O₃ hätten erhalten werden sollen.

Lösungen des Berlinerblaus in primärem Kaliumoxalat.

a) Bei Anwendung einer kalten Bioxalatlösung:

1 cm³ FeCl₃-Lösung, die 0'03925 g FeCl₃ enthält, wurde mit 3'5 cm³ K₄Fe(CN)₆+3H₂O-Lösung $\frac{1}{20}$ n [F=1'025] gefällt und 5'5 cm³ Wasser zugegeben. Ferner wurde aus 4'5 g K₂C₂O₄+H₂O (1 Mol) und 3 g C₂O₄H₂+2H₂O (1 Mol) mit 200 cm³ Wasser eine KHC₂O₄-Lösung bereitet. Die Berlinerblaufällung wurde mit der KHC₂O₄-Lösung übergossen. Das Gemisch blieb bei öfterem Umrühren 5 Stunden vor Licht geschützt stehen. Eine ganz kleine Spur des ungelöst gebliebenen Berlinerblaus wurde durch ein Blaubandfilter abfiltriert, wobei ein klares, ganz schwach lichtgelbgrünes Filtrat erhalten wurde. Das Filtrat wurde nicht nachgewaschen, um eine kolloidale Lösung des Filtrerrückstandes zu vermeiden. Aus dem Filtrat wurden durch die NH₃-Fällung 0'0197 g Fe₂O₃ erhalten, während bei vollständiger Lösung 0'0193 g Fe₂O₃ hätten erhalten werden sollen.

b) Bei Anwendung von 1 Mol $K_2C_2O_4 + H_2O$ und 1 Mol $C_2O_4H_2 + 2H_2O$.

10 cm^3 einer Eisenchloridlösung, welche 0,3925 g $FeCl_3$ enthielten, wurden mit 10 cm^3 einer $\frac{1}{5}$ n-Lösung von $K_4Fe(CN)_6 + 3 H_2O$ vermischt und 100 cm^3 Wasser zugegeben. Beim Eintragen von 15 g $K_2C_2O_4$ erfolgte bei gelinder Erwärmung auf dem Wasserbade völlig klare Lösung, die bis auf ein Volum von 250 cm^3 verdünnt wurde. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 12 g Oxalsäure in 750 cm^3 Wasser unter Umrühren hinzugegeben, so daß das Flüssigkeitsvolum nunmehr 1000 cm^3 betrug.

Salzsäure fällt aus diesen ganz schwach lichtgrünen, sehr lichtempfindlichen Lösungen zwar langsam, aber doch vollständig das Berlinerblau wiederum aus.

500 cm^3 der obigen Lösung⁸ wurden mit 50 cm^3 rauchender Salzsäure versetzt, gut umgerührt und das Gemisch zwei Tage stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde KCl bis zur Sättigung eingetragen, der Niederschlag durch ein Blaubandfilter abfiltriert, mit konzentrierter KCl-Lösung ausgewaschen und mit einer heißen Lösung von $K_2C_2O_4$ in Lösung gebracht. Durch NH_3 wurde auf dem siedenden Wasserbade das Eisen ausgefällt und als Fe_2O_3 gewogen. Es wurden erhalten 0,0989 g Fe_2O_3 , während aus 0,1963 g $FeCl_3$ 0,0966 g Fe_2O_3 hätten erhalten werden sollen.

Auch Kalilauge fällt diese Lösung des Berlinerblaus in primärem Kaliumoxalat vollständig. Um dies zu erweisen, wurde die zweite Hälfte mit einer konzentrierten Lösung von 10 g festen Kalis in der Hitze gefällt, das $Fe(OH)_3$ abfiltriert, mit heißer verdünnter Kalilauge, dann mit Wasser ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure wiederum gelöst und mit NH_3 in der Hitze gefällt. Es wurden schließlich erhalten 0,1000 g Fe_2O_3 , während 0,0966 g Fe_2O_3 hätten erhalten werden sollen.

Bei den Zersetzungen des basischen Berlinerblaus wurde stets $K_2C_2O_4$ verwendet. Ammoniumoxalat kann für diesen Zweck nicht in Betracht kommen, da das ausgeschiedene $Fe(OH)_3$ mit dem Ammoniumoxalat unter NH_3 -Entwicklung und Bildung von Ammoniumferrioxalat in der Hitze reagieren könnte und da ferner das Ammoniumferrozyanid, welches bei der Einwirkung von Ammonoxalat auf das Berlinerblau neben Ammoniumferrioxalat entsteht, wegen seiner Unbeständigkeit⁹ in der Hitze in der Lösung sich zersetzen würde. Berlinerblau wird nicht nur

⁸ Sowohl für diese Bestimmung wie auch für die folgende Bestimmung wurde die Lösung von einer Spur einer Trübung, die vermutlich auf Lichteinwirkung zurückzuführen ist, durch Filtration befreit.

⁹ Zersetzung der wässrigen Ammoniumferrozyanidlösung beim Kochen. GMELIUS Handb., 8. Aufl., Eisen, Teil B, S. 1025.

durch Oxalsäure, sondern auch durch primäres Kaliumoxalat sowie auch durch neutrales Kaliumoxalat zur kolloidalen Lösung peptisiert; erst bei Zusatz größerer Mengen von KHC_2O_4 bzw. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ entsteht unter Bildung von Kaliumferrioxalat und Ferrozyanwasserstoff, bzw. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ die lichtgelbgrüne Lösung. Man wird demgemäß das kolloidale Blau als die Zwischenstufe bei der genannten, zu $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, bzw. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ und Kaliumferrioxalat führenden Reaktion betrachten müssen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung lassen sich somit folgendermaßen kurz zusammenfassen;

1. Lösliches Berlinerblau sowie gewöhnliches Berlinerblau sind in $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ unter Bildung von $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ und $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ vollständig löslich. Turnbullsblau ist in $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ auch zum größten Teile, aber doch nicht vollständig löslich; denn es bleibt ein Rückstand von weißem Ferrihydroxyd.

2. Oxydiert man ein Gemisch von $3\text{FeSO}_4 + 2\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, d. i. Turnbullsblau mit H_2O_2 , wobei bei vollständigen Umsetzungen $(\text{OH})\overset{\text{III}}{\text{Fe}}[\overset{\text{III}}{\text{Fe}}\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ sich ergeben sollte, sowie ein Gemisch von $2\text{FeSO}_4 + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, wobei bei vollständiger Umsetzung $(\text{OH})_2\overset{\text{III}}{\text{Fe}}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sich ergeben sollte, so sind die in den genannten beiden Fällen darstellbaren blauen Präparate in Wasser unlösliches basisches Berlinerblau, welches durch $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ zu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in der theoretisch zu erwartenden Menge, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ und $\text{K}_3\overset{\text{III}}{\text{Fe}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ umgesetzt wird.

3. Oxydiert man ein Gemisch von $\text{FeSO}_4 + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ mit H_2O_2 , so erhält man ein basisches, in Wasser kolloidal lösliches Berlinerblau, welches bei der Einwirkung von $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ neben $\text{K}_3\overset{\text{III}}{\text{Fe}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ und $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ wesentlich mehr $\text{Fe}(\text{OH})_3$ liefert, als theoretisch zu erwarten ist, da gleichzeitig das unverbrauchte $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ zu $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ oxydiert wird und die bei dieser Oxydation entstehenden Hydroxyionen von dem blauen Niederschlag verbraucht werden.

4. Daher entsteht auch basisches Blau aus löslichem Berlinerblau in Gegenwart von überschüssigem $K_4Fe(CN)_6$ bei der Einwirkung von H_2O_2 .

5. Bei der Einwirkung von H_2O_2 auf lösliches Berlinerblau allein entstehen keine nennenswerten Mengen von basischem Berlinerblau.

6. Mit KHC_2O_4 wird Berlinerblau nicht nur zu den längst bekannten kolloidalen blauen Lösungen peptisiert, sondern bei Anwendung größerer Mengen von Kaliumbioxalat auch zu $H_4Fe(CN)_6$ und $K_3Fe(C_2O_4)_3$ umgesetzt, wobei ganz lichtgelbgrüne, lichtempfindliche Lösungen entstehen.