

Thermischer Zerfall einfacher und komplexer Cyanide unter Bildung von Alkalimetallen, besonders von Kalium

Von

B. ORMONT und B. A. PETROW

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 30. 4. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 7. 5. 1936)

Es ist bekannt, daß wasserfreies gelbes Blutlaugensalz $K_4Fe(CN)_6$ bei Erhitzung in einem trägen Gase sich unter Bildung von Cyankali zersetzt.

Bei vorsichtiger Erwärmung bildet sich, wie ETARD und BÉMONT¹ gezeigt haben, anfänglich Williamsonsches Salz:



Nach den Literaturangaben wird das Komplexion bei Rotglut zerstört, wobei die Reaktionsgleichung in Abwesenheit von Luft folgendes Aussehen hat:



(s. z. B. TREADWELL, EPHRAIM²).

Wie MITTASCH, KUSS und EMERT³ in Übereinstimmung mit den röntgenographischen Daten der Analyse von BRILL und MARK⁴ gezeigt haben, stellt $|FeC_2|$ ein Gemisch von α -Fe, Graphit und Fe_3C dar.

Nach MITTASCH, KUSS und EMERT ist die Zusammensetzung dieses Stoffes $|FeC_2|$, der durch Zersetzung von $(NH_4)_4Fe(CN)_6$ erhalten wird, genauer, der Eisen- und Kohlengehalt einerseits und der Carbidgehalt Fe_3C , andererseits, eine Funktion der Temperatur und Zersetzungsdauer. Siehe auch TAMMANN⁵.

Die Bezeichnung $|FeC_2|$ wird deswegen benutzt, um darauf hinzuweisen, daß FeC_2 keine typische chemische Verbindung darstellt, obwohl es eine stöchiometrische Zusammensetzung hat, die der Formel FeC_2 entspricht. Denn bis in die letzte Zeit

¹ ETARD et BÉMONT, C. R. Acad. Sci. Paris **100** (1894) 108.

² TREADWELL, *Analyt. Chem.*; F. EPHRAIM, *Anorg. Chem.* S. 226, Dresden (1929).

³ MITTASCH, KUSS u. EMERT, *Z. anorg. allg. Chem.* **170** (1928) 198.

⁴ BRILL u. MARK, *Z. physik. Chem.* **133** (1928) 443.

⁵ TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **167** (1927) 390.

hinein blieb die Bildung einer individuellen Verbindung strittig, und eine Reihe Autoren, beginnend mit BERZELIUS⁶, hielten es für eine innige Mischung von Kohle und Eisen (s. ebenso TERREIL⁷, BROWNING⁸).

Bekannt ist der Versuch zur Gewinnung von metallischem Kalium aus $K_4Fe(CN)_6$ und aus KCN durch die Reduktion dieser Verbindungen mit Eisen in einem inerten Gase⁹.

1931 wurden von uns beim Versuche, reines FeC_2 durch Zersetzung von wasserfreiem $K_4Fe(CN)_2$ im Vakuum beim Vertreiben des sich bildenden KCN zu erhalten, bei einer Temperatur bis 700—750° C Spuren von Kalium gefunden. Im selben Jahre wurde von HACKSPILL und PINK¹⁰ eine analoge Beobachtung veröffentlicht, die bei einer anderen Serie von Versuchen gemacht wurde. Leider trug diese Mitteilung nur qualitativen Charakter.

Wir versuchten möglichst tief in den Mechanismus dieser Reaktion einzudringen, die Untersuchungsobjekt im Laufe von fast hundert Jahren gewesen ist, ohne daß die Bildung von Kalium entdeckt wurde. Die erste eingehende Mitteilung über den Mechanismus der Reaktion wurde von uns 1933 gemacht¹¹, wobei die Untersuchung weiter fortgesetzt wurde^{12, 13}.

Die Resultate der ganzen Untersuchung sollen in der vorliegenden Arbeit kurz zusammengefaßt werden.

Die möglichen Reaktionsgleichungen.

Es wurde also durch vorläufige Versuche festgestellt, daß im Vakuum der Zerfall von $K_4Fe(CN)_6$ unter Bildung von metallischem Kalium möglich ist, wobei das Hinzugeben von Eisen zur Reduktion des gebildeten KCN durchaus nicht notwendig ist, wie dies andere Autoren versuchten.

Als Resultat welchen Prozesses konnte die Ausscheidung metallischen Kaliums auftreten? A priori könnte man drei Möglichkeiten zulassen:

⁶ BERZELIUS, Ann. Chem. Physique (2) 15 (1820) 228.

⁷ TERREIL, C. R. Acad. Sci. Paris 82 (1876) 455.

⁸ BROWNING, J. chem. Soc. London 77 (1900) 1233.

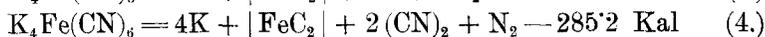
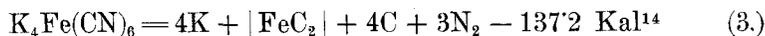
⁹ D. R. P. 277.773 40·47.

¹⁰ HACKSPILL et PINK, Bull. Soc. Chim. France (4) 49 (1931) 54.

¹¹ B. ORMONT und B. A. PETROW, J. physic. Chem. (russ.) IV (1933) 706.

¹² B. ORMONT und B. A. PETROW, J. physic. Chem. (russ.) IV (1935) 695.

¹³ B. A. PETROW und B. ORMONT, J. angew. Chem. (russ.) VIII (1936) 1930.



Übrigens schien der Verlauf der Reaktion (5) höchst zweifelhaft zu sein: insofern wir es in diesem Falle mit einem kondensierten System zu tun haben, weist der beträchtliche negative Effekt darauf hin, daß sogar bei ziemlich hohen Temperaturen die linke Seite den Gleichgewichtszustand darstellen müßte.

Als außerordentlich wichtiges Kriterium zur Beurteilung der verhältnismäßigen Festigkeit beider Verbindungen der Gleichung (5) müßte man auch ihre magnetischen Eigenschaften und die Lichtabsorption berücksichtigen.

Nach der LADENBURG'schen Regel¹⁵ sind die Komplexionen mit einer effektiven Ordnungszahl des Zentralatoms, die gleich der Atomnummer eines Edelgases sind, diamagnetisch (s. a. die Arbeiten von WELO u. BAUDISCH¹⁶, KLEMM, JACOBI, TILK¹⁷, BILTZ¹⁸ und SIDGWICK¹⁹).

Und tatsächlich, während $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (effektive Ordnungszahl 36) diamagnetisch ist, ist $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (effektive Ordnungszahl 35) paramagnetisch. Die Lichtabsorption, die nach verständlichen Vorstellungen im engen Zusammenhange mit den magnetischen Eigenschaften der Ionen steht, wird im Falle des $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ durch eine Kurve ausgedrückt, die im Gebiete von $\lambda = 400 m\mu$ bis $\lambda = 270 m\mu$ 4 Maxima hat, während das $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ je eins im Gebiete von $\lambda = 280 m\mu$ und besonders von $230 m\mu$ (GETMAN²⁰, SAMUEL²¹ hat.

Auf Grund dieser Daten konnten wir schließen, daß die Komplexsphäre des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ beständiger sein muß als die Sphäre des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, bei Bedingungen, wo die Existenz dieser Ionen möglich ist, d. h. bis zu 250—300° C.

¹⁴ Diese Reaktion könnte ja stufenweise verlaufen, z. B.:

a) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 = 4\text{KCN} + |\text{FeC}_2| + \text{N}_2$

b) $4\text{KCN} = 4\text{K} + 4\text{C} + 2\text{N}_2$

¹⁵ LADENBURG, Z. physik. Chem. **126** (1927) 133.

¹⁶ WELO a. BAUDISCH, Nature **116** (1925) 606.

¹⁷ KLEMM, JACOBI, TILK, Z. anorg. allg. Chem. **200** (1932) 1.

¹⁸ BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **170** (1927) 161.

¹⁹ SIDGWICK, The electron. theor. of Valence Oxf. (1927).

²⁰ GETMAN, J. physik. Chem. **32** (1928) 187.

²¹ SAMUEL, Z. physik. Chem. **70** (1931) 43; siehe auch Z. physik. Chem. B. **22** (1933) 431.

Andererseits unterliegt es keinem Zweifel, daß ein beträchtlicher Teil des $K_4Fe(CN)_6$ in unseren Versuchen sich unter Bildung von Cyankali nach Gleichung (2) zersetzt und daß folglich Kalium entweder bei der nachfolgenden thermischen Zersetzung des sich bildenden KCN entsteht, oder bei einer anderen Zerfallsreaktion des $K_4Fe(CN)_6$, die gleichzeitig unter Bildung von KCN vor sich geht. Im ersten Falle müßte man bei Berücksichtigung der thermischen Beständigkeit des KCN bei Temperaturen bis zu $1000^\circ C$ annehmen: 1. daß das bei der Reaktion (2) sich bildende Eisen (wenn FeC_2 keine individuelle Verbindung ist) offenbar die Zerfallsreaktion des KCN beschleunigt und 2. daß, wenn sich auch FeC_2 bei der Wechselwirkung von $KCN + Fe$ bildet, so doch nur als Zwischenprodukt, das bei niedrigen Temperaturen und bei Abkühlung in Komponenten zerfällt. Bei Beachtung dessen, daß die Spuren von Kalium sich schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen bilden ($600^\circ C$), nahmen wir an, daß die Stellung des Kaliums außerhalb der Koordinationssphäre (und die starke Polarisierung der CN-Gruppen mit einem Zentralion der Sphäre) die leichtere Ausscheidung des Kaliums im Augenblick des thermischen Zerfalls des $K_4Fe(CN)_6$ -Moleküls begünstigt, oder mit anderen Worten, daß in einem gewissen Maße die Bildung des Kaliums nach dem Schema (3) ohne Bildung von KCN als Zwischenprodukt vor sich gehen kann. In diesem Falle könnte man die Bildung des Kaliums mit merklicher Geschwindigkeit beobachten, sogar bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen, d. h. wenn die Reaktionsgeschwindigkeit von $KCN + Fe$ noch gering ist.

Wir stellen uns gleichzeitig die Aufgabe, eingehender auch die Eigenschaften des $|FeC_2|$ zu untersuchen, um die Literaturangaben über diesen Stoff zu prüfen, der von wesentlichem Interesse im Zusammenhang mit dem Mechanismus des Reaktionszerfalles der komplexen Cyanide und der Wechselwirkungsreaktion ist.

Experimenteller Teil.

Zu Beginn wurden orientierende Versuche angestellt, um ungefähr festzustellen, wie die Reaktion der Bildung des Kaliums beim Zersetzungsprozeß des $K_4Fe(CN)_6$ unter verschiedenen Bedingungen vor sich geht. Hierzu wurde eine abgewogene Menge des $K_4Fe(CN)_6$ von ungefähr 2–4 g auf einem Porzellanschiffchen in eine Porzellanröhre gebracht. Letztere wurde mittels einer

GAEDESchen Ölpumpe bis zu $p = \frac{1}{2} - 1 \text{ mm Hg}$ evakuiert, und danach wurde die Temperatur der Röhre durch einen elektrischen Ofen auf $600 - 900^\circ \text{ C}$ erhöht. Nach Verlauf von 2—4—6 Stunden wurde die Röhre schnell abgekühlt, und der Inhalt der Röhre wurde titriert, wobei die Wasserstoffmenge bestimmt wurde, die sich bei der Reaktion mit Wasser bildet, und die Mengen an KOH, KCN, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in Lösung.

Die bei 600° gebildete Kaliummenge erwies sich von der Größenordnung von einigen Prozenten, die bei höheren Temperaturen 20% und mehr der theoretischen Ausbeute erreichte. Dann wurden unter strengeren Bedingungen quantitative Versuche angestellt (s. vorhergehenden Aufsatz).

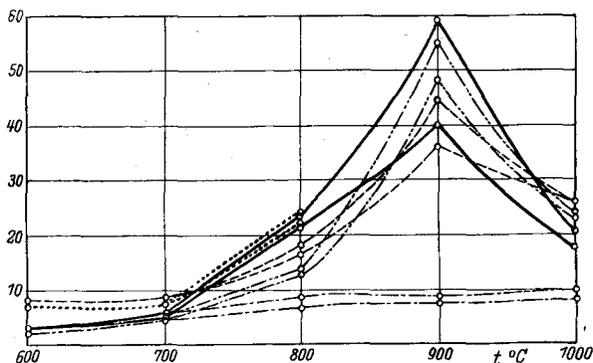


Fig. 1. Kaliumausbeute bei verschiedenen Reaktionstemp. (nach 4 St.).

Kaliumausb. bei Zerfall von KCN				in Gegenw. v. Fe.	
"	"	"	" KCN	"	" Fe C ₂
"	"	"	" $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	"	" Fe
"	"	"	" $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	"	" Fe.
"	"	"	" $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	"	" Fe.

Die Versuchsergebnisse werden durch entsprechende Kurven dargestellt (Fig. 1, 2 u. 3). Auf die Analyse der Kurven kommen wir noch zurück. Da aus diesen Daten folgte, daß die Reaktion in einem beträchtlichen Teil durch die Bildung von KCN verläuft (wobei indessen schon bei tiefen Temperaturen 5—6% der theoretischen Ausbeute von Kalium sich bilden), so mußte die Zerfallsgeschwindigkeit des letzteren in Gegenwart von FeC_2 , das sich beim Zerfall des $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ bildete, mit der Zerfallsgeschwindigkeit des KCN in Gegenwart von Eisen verglichen werden. Deshalb wurden in den folgenden Versuchsserien die Zerfallsgeschwindigkeiten untersucht (1) von KCN in Gegenwart von reduziertem Eisen, (2) von KCN in Gegenwart von FeC_2 ,

das durch Zersetzung von Dyaetherat der Ferrocyan säure $[H_4Fe(CN)_6 \cdot 2(C_2H_5)_2O]$ dargestellt wurde (s. unten). Die erhaltenen Daten sind in Fig. 1 und 2 wiedergegeben. Schließlich wurden, um Vergleichsmaterial zu bekommen, Zerfallsversuche von

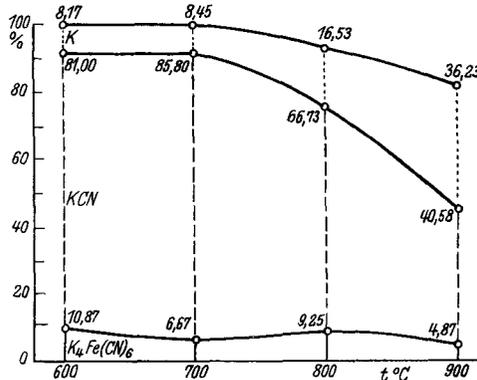


Fig. 2. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte nach 4 St. bei verschiedenen Reaktionstemp.

(K-Zerfall von $K_4Fe(CN)_6$ in Gegenw. v. Fe.)

$K_4Fe(CN)_6$ und $K_3Fe(CN)_6$ in Gegenwart von zugegebenem Eisen durchgeführt (Fig. 1).

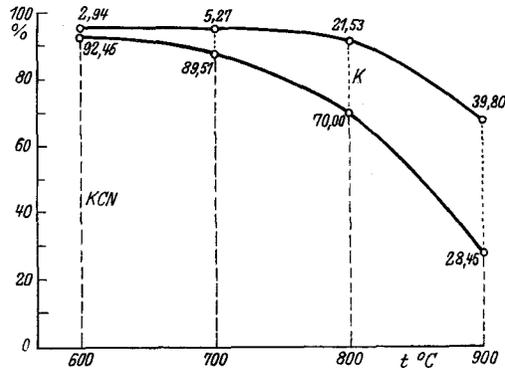


Fig. 3. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte nach 4 St. bei verschiedenen Reaktionstemp.

K-Zerfall von KCN in Gegenw. von Fe.

Es ist wesentlich zu bemerken, daß bei allen thermischen Zerfallsreaktionen des $K_4Fe(CN)_6$ die Bildung von $K_3Fe(CN)_6$ niemals beobachtet wurde.

Die plötzliche Verringerung der Ausbeute von Kalium bei mehr als 900° wurde von uns, offenbar mit Recht, dem Umstand

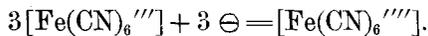
zugeschrieben, daß infolge des beträchtlichen Dampfdruckes des KCN bei diesen Bedingungen letzteres sich sublimiert und sich an den kälteren Stellen der Röhre kondensiert, weswegen zum Teil an der Reaktion nicht teilnimmt.

Außerdem ist bei solchen Temperaturen eine Wechselwirkung zwischen dem Kaliumdampf (und zum Teil von KCN) mit den Wänden der Porzellanröhre unvermeidlich.

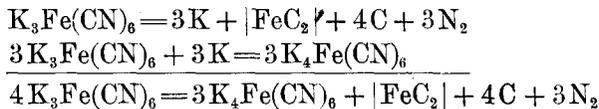
Thermische Zerfallsreaktion des $K_3Fe(CN)_6$.

Weiter oben wiesen wir darauf hin, daß sich $K_3Fe(CN)_6$ beim Zerfall von $K_4Fe(CN)_6$ nicht bildet, wie man es erwarten könnte — mit anderen Worten — bei den Temperaturen innerhalb von 300—600° C, bei denen die $Fe(CN)_6'''$ -Sphäre unbeständig ist und zu zerfallen beginnt, ist die $Fe(CN)_6'''$ -Sphäre noch weniger beständig: deshalb führt der Zerfall des $Fe(CN)_6'''$, da er schon einmal begonnen hat, zur Bildung: 1. von beträchtlichen KCN-Mengen und 2. von geringen Kaliummengen.

Interessant war es, festzustellen, ob der umgekehrte Übergang der $Fe(CN)_6'''$ -Sphäre in der $Fe(CN)_6''''$ -Sphäre stattfindet. Dieses Interesse wird noch durch den Umstand verstärkt, daß das unmittelbare Einfangen eines Elektrons durch die $Fe(CN)_6''''$ -Schale im betrachteten Systeme nur auf Kosten des Zerfalls einer $Fe(CN)_6'''$ -Sphäre vor sich gehen kann, unter Verlust ihrer drei Elektronen, die zu drei anderen $Fe(CN)_6'''$ -Sphären übergehen:



Außerordentlich interessant ist, daß dieser Übergang mit einer ganzen Katastrophe im $K_3Fe(CN)_6$ -Gitter verbunden sein muß, da an der gesamten Reaktion dieser Art nicht weniger als vier Moleküle $K_3(CN)_6$ teilnehmen:



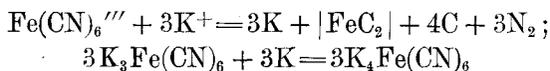
wobei, wie aus der Gleichung ersichtlich ist, das Einfangen eines Elektrons durch die $Fe(CN)_6''''$ -Sphäre durch den Übergang von Kaliumatomen im Innern des Gitters von einer zerfallenden $Fe(CN)_6'''$ -Sphäre zu einer noch unversehrten stattfindet.

Bei der Untersuchung des thermischen Zerfalles von $K_3Fe(CN)_6$ bei Temperaturen von 400—500° C und darüber wurde sowohl auf chemischem als auch auf röntgenographischem Wege festgestellt, daß tatsächlich in allen Fällen die Bildung beträchtlicher Mengen $K_4Fe(CN)_6$ unter vollständigem Verschwinden von $K_3Fe(CN)_6$ stattfindet. (Die röntgenographische Untersuchung der von uns bei dieser Arbeit erhaltenen Präparate wurde im selben Institut von W. I. KASSATOTSCCHKIN durchgeführt, dem wir hiermit unseren aufrichtigen Dank aussprechen.)

Somit tritt Cyankalium bei der Zersetzungstemperatur von $K_3Fe(CN)_6$ hauptsächlich als Produkt nur des $K_4Fe(CN)_6$ -Zerfalls auf, das sich nach der oben beschriebenen sehr interessanten Umgruppierung gebildet hat.

Die Bildungsgeschwindigkeit des Kaliums beim $K_3Fe(CN)_6$ -Zerfall darf sich im allgemeinen, wie aus dem eben Gesagten leicht zu verstehen ist, nicht von der Bildungsgeschwindigkeit des Kaliums im Falle von $K_4Fe(CN)_6$ unterscheiden, was auch wirklich beobachtet wird.

Zur Bestätigung der Annahme, daß der Übergang eines Elektrons von zerfallenden $Fe(CN)_6'''$ -Ionen zu den übrigen $Fe(CN)_6'''$ -Ionen über die Bildung von Kaliumatomen



vor sich geht, die mit $K_3Fe(CN)_6$ unverzüglich $K_4Fe(CN)_6$ bilden, wurde folgender Versuch von uns ausgeführt: $K_3Fe(CN)_6$ wurde zwei Stunden lang mit ammoniakalischer Kaliumlösung (bekanntlich dunkelblau) verrührt. Dabei wurde die Lösung farblos und $K_3Fe(CN)_6$ ging, wie zu erwarten war, nach der Reaktionsgleichung



in $K_4Fe(CN)_6$ über.

Die Betrachtung der Kurven Fig. 1 ergibt, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Kaliums bei der Reaktion $KCN + Fe$ und $KCN + |FeC_2|$ bei 600° und sogar 700° C im Vergleich zu der Bildungsgeschwindigkeit des Kaliums aus $K_4Fe(CN)_6$ bei den gleichen Temperaturen sehr klein ist, obwohl bei höherer Temperatur (800° und höher) die Reaktionsgeschwindigkeit $KCN + Fe$ beträchtlich die Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart von den Produkten des Zerfalls von $K_4Fe(CN)_6$ übertrifft. Damit wird unsere Annahme bestätigt, daß im Moment des Zerfalls der Sphäre eines komplexen $Fe(CN)_6'''$ -Ions eine gewisse Menge Kaliumionen

Elektronen erhält und sich als Metall ausscheidet. Jedoch bleibt eine beträchtliche Menge des Kaliums mit der CN-Gruppe verbunden und scheidet sich nur bei weiterer Zersetzung des KCN in Gegenwart von $|\text{FeC}_2|$ oder Fe aus.

Analysenmethode.

Das Kühlrohr wurde gewaschen, ebenso wie die erste Waschflasche mit Glasperlen. Die Lösung wurde bis zu einem bestimmten Volumen hinzugegeben und eine Probe von ihr wurde titriert.

1. Die Bestimmung der Summe KCN + KOH wurde durch Titration mit Salzsäure (Methylrot) vorgenommen.

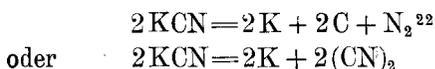
2. Die Summe KCN + $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ wurde durch Titration von CN' und $\text{Fe}(\text{CN})_6$ nach FAULHARDT bestimmt. Zur Feststellung des Reaktionsschemas $\text{AgNO}_3 + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ wurden vorher Vergleichstitrationsen von $\text{Fe}(\text{CN})_6$ nach DE HÄEN und nach FAULHARDT vorgenommen, die übereinstimmende Resultate gaben, woraus folgte, daß die Reaktion $4\text{Ag} + \text{Fe}(\text{CN})_6 = 4\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ quantitativ vor sich geht.

3. Die $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Menge wurde nach DE HÄEN bestimmt.

Aus 3 und 2 wurde der KCN-Gehalt in der Lösung bestimmt; hieraus und 1 — der KOH-Gehalt, der dem sich bildenden Kalium entspricht. Im Durchschnitt wurden einige hundert Bestimmungen für alle Serien aller vier Zerfallsreaktionen vorgenommen.

Untersuchung des „Eisenkarbids“ von der Zusammensetzung $|\text{FeC}_2|$.

Man gewinnt also einen beträchtlichen Teil des Kaliums bei der thermischen Zerfallsreaktion der komplexen Ferro-(Ferri-)Cyanide durch die Wechselwirkung KCN + FeC_2 . Welchen Charakter hat diese Wechselwirkung? Wenn die Bildung des Eisenkarbids nicht stattfindet, so wird schließlich der Prozeß des KCN-Zerfalls durch die Formel



wiedergegeben, wobei das Eisen die Rolle des Katalysators spielt, sogar wenn auf seiner Oberfläche die Bildung des bei hohen Temperaturen unbeständigen Zwischenproduktes $|\text{FeC}_2|$ oder eines

²² Der Prozeß vollzieht sich in der Hauptsache — nach der ersten Gleichung in den Grenzen der untersuchten Temperaturen.

anderen vor sich geht. Zur Aufklärung des Mechanismus des Prozesses wäre es daher wesentlich, zu prüfen, ob $|\text{FeC}_2|$ eine innige Bindung von α -Eisen, Kohle und Fe_3C darstellt, wie dies z. B. MITTASCH, KUSS und EMERT³ fanden, oder ob es doch eine chemische Verbindung ist, wie dies gewisse Autoren annahmen.

Die Übereinstimmung der Zusammensetzung dieses Stoffes mit der stöchiometrischen Formel des FeC_2 ist für die Schlußfolgerung auf seine chemische Individualität nicht bindend, da die Zusammensetzung des Rückstandes arithmetisch durch die Differenz der Zahl der Atome der in die Zusammensetzung des Moleküls eingehen und aus ihm ausgeschieden werden. So muß z. B. nach Gleichung (2) bei der Ausscheidung von Stickstoff und KCN aus $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ die Zusammensetzung des Rückstandes gleich $|\text{FeC}_2|$ sein. Wenn man jedoch berücksichtigt, daß bei dem Zerfall 5—6% Kalium metallisch ausgeschieden wird, so daß eine hinzukommende Ausscheidung von Kohlenstoff nach Gleichung 3 nicht ausgeschlossen ist, so kann man erwarten, daß der Eisengehalt in dem betrachteten Produkte um 1—2% niedriger sein muß als der stöchiometrische.

Während MITTASCH, KUSS und EMERT³ ebenso wie BRILL und MARK⁴ das „Carbid“ untersuchten, das durch die Zersetzung von $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ erhalten wurde, wurden von uns Carbide untersucht, die im Vakuum erhalten wurden durch Zersetzung von

1. $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.
2. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.
3. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Im ersten Falle verliert der Stoff zu Beginn Äther bei der verhältnismäßig niedrigen Temperatur von ungefähr 100° C und danach 4HCN. Der zurückbleibende Stoff von der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CN})_2$ muß sich offenbar ebenso verhalten wie in dem von MITTASCH und seinen Mitarbeitern untersuchten Fall.

Die Untersuchung der erhaltenen fein zerriebenen Carbide zeigte, daß letztere äußerlich ein vollkommen homogenes schwarzes Pulver darstellen, das sich restlos vom Magnet anziehen läßt. Der Versuch, dieses Pulver in 2 Teile (ärmer oder reicher an Eisen) sowohl im Magnetfelde als auch im Gravitationsfelde zu trennen, war ohne Erfolg (zur Trennung des Präparates im Gravitationsfelde wurde der Stoff in einer 80 cm langen, aufrecht stehenden, mit CCl_4 gefüllten Röhre fallen gelassen), was zu dem Schluß zwang, daß die Bestandteile in dem

untersuchten Stoff sich in einer wirklich innigen Vermischung befinden. Der Eisengehalt in ihm entsprach 97,66% des theoretischen im FeC_2 .

Bei der Wechselwirkung des „Carbids“ mit Säuren wurde außer Wasserstoff ohne jeglichen Zweifel im Einklange mit der Untersuchung von MITTASCH die Ausscheidung von Kohlenwasserstoff bemerkt. Die auf unsere Bitte hin von W. I. KASSATOTSCHKIN ausgeführte Untersuchung der DEBYE-Diagramme des von uns erhaltenen Stoffes stellte zweifellos das Vorhandensein von α -Eisen und Graphit fest, in Übereinstimmung mit den Daten von BRILL und MARK. Aber von der Existenz der Verbindung FeC_2 bei normalen Temperaturen kann man offenbar nicht sprechen, wenn auch zweifellos eine bestimmte Wechselwirkung wenigstens zwischen einem Teil der Fe- und C-Atome des untersuchten Stoffes vorhanden ist.

Prüfung der oben dargelegten Schlußfolgerungen und ergänzende Erläuterungen gewisser Reaktions-einzelheiten.

Mit dem Ziel, den Reaktionsgang der thermischen Zersetzung des $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ sorgfältiger zu verfolgen und gewisse Reaktions-einzelheiten zu klären, führten wir eine Reihe von Versuchen in einem größeren und sogar viel größeren Maßstabe von 50—100 *g* bis zu *einigen Kilogrammen* $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ oder KCN bei jedem Versuch durch.

Diese Versuche wurden in Öfen durchgeführt, die aus verchromten Eisenröhren hergestellt waren (Fig. 4). Da die Möglichkeit des Überganges von KCN an die kälteren Stellen des Ofens während des Sublimationsprozesses in unserer Apparatur praktisch gleich Null war¹³, erhielten wir die Ausbeute, die anstatt des Bruchteiles eines Grammes — anfangs gleich einige Gramm — und späterhin einige Zehner und Hunderte von Gramm Kalium wurden. Das sich ausscheidende Kalium gelangte in Form schöner, reiner Tropfen von silbernem Glanz in einen Behälter.

Somit kann man also die Tatsache der Kaliumbildung als Ergebnis der oben beschriebenen Reaktionen (oder von Kalium-Natrium-Legierungen in Abhängigkeit vom Natriumgehalt in den Ausgangspräparaten) als *sicher und unbestreitbar erwiesen* ansehen.

Von der gesamten Kaliummenge werden in Wirklichkeit ungefähr 5% bei der Zersetzung von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ bei 400—600° C

ausgeschieden. Da diese Menge in den Versuchen von solchem Ausmaße nicht weniger als 20—30 g betrug, so kann man die analoge Schlußfolgerung, die von uns vorher auf Grund graphischer Analyse gezogen wurde (Untersuchung des Kurvenverlaufes der Ausbeute und Verluste), als richtig ansehen.

Die Kaliumausbeute erreichte in unseren Versuchen mit der Modellapparatur 50—80% des theoretischen Wertes; die Ausbeute = 80% des theoretischen Wertes kann ohne Schwierigkeiten erhalten werden.

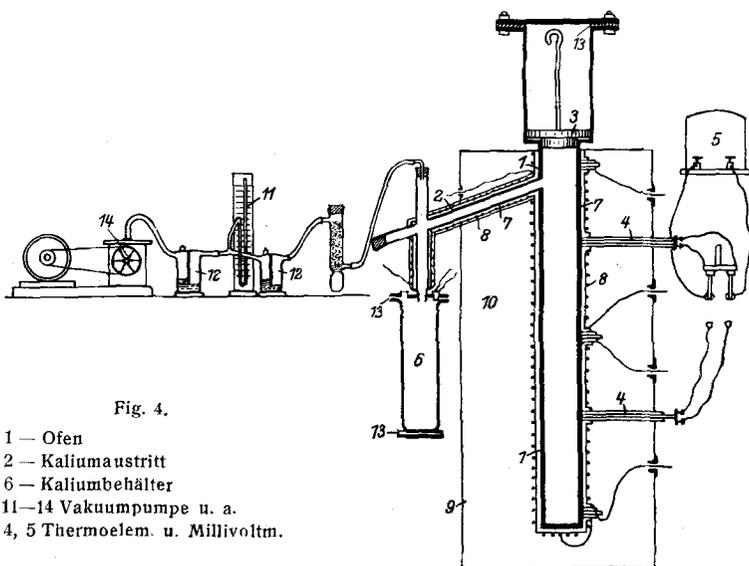


Fig. 4.

- 1 — Ofen
- 2 — Kaliumaustritt
- 6 — Kaliumbehälter
- 11—14 Vakuumpumpe u. a.
- 4, 5 Thermoelem. u. Millivoltm.

Es ist zu bemerken, daß die Anwesenheit von gewissen Stoffen im System (z. B. einiger Kohlenwasserstoffe) eine schroffe Senkung der Ausbeute und sogar den Stillstand der Reaktion nach sich zieht, was sehr an die Erscheinung der negativen Katalyse erinnert.

Außer den oben dargelegten Resultaten möchten wir noch bei einem Faktor verweilen, dessen Einfluß von uns geprüft wurde — die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck im System¹².

Die mehrfach von uns bei 900° aufgenommenen Isothermen der Reaktionsgeschwindigkeit (nach dem gemessenen Druck des Stickstoffes im System) hatten unverändert folgendes Aussehen

(Fig. 5), was zweifellos auf eine schroffe Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit hinweist, z. B. bei höherem Druck als 90—100 mm. Wurde der Druck im System mit Hilfe einer Pumpe auf $\frac{1}{2}$ —1 mm erniedrigt, so stellte sich sofort die ursprüngliche Reaktionsgeschwindigkeit wieder ein.

Aus diesen Tatsachen folgt der wichtige Schluß, daß, wenn die im Laufe des letzten Jahrhunderts ausgeführten Versuche

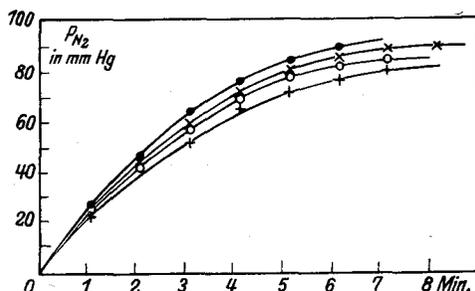


Fig. 5. Reaktionsgeschwind.-Isotherme (bei 900° und wechs. Druck).
(Druck des Stickstoffes, nachdem man die Evakuierung des Systems aufhebt.)

thermischer Zersetzung des gelben Blutlaugensalzes in einem inerten Gase bei Drucken in der Nähe des Atmosphärendruckes nur zur Bildung von KCN, aber nicht von Kalium führten, so war einer der wesentlichen Gründe hierfür die schroffe Verzögerung des zweiten Stadiums der Reaktion 1 ($\text{KCN} = \text{K} + \text{C} + \frac{1}{2}\text{N}_2$), die schon bei vom Atmosphärendruck sehr entfernten Drucken auftritt.

Die Ursachen dieser Verzögerung der Reaktion liegen augenscheinlich in folgendem:

Da man den Prozeß $2\text{KCN} = 2\text{K} + 2\text{C} + \text{N}_2$ bei den Reaktionsbedingungen praktisch als nichtumkehrbar ansehen kann, so kann man nicht den Grenzdruck $p_{\text{N}_2}^{\text{lim}}$, bei welchem praktisch die Reaktion zum Stillstand kommt, dem Druck p_{N_2} gleichsetzen, welcher dem Gleichgewichtszustande der Komponenten dieser Gleichung bei gegebener Temperatur entsprechen würde. Daher muß man annehmen, daß, wenn auf der Oberfläche des Eisens, das den Zerfallsprozeß katalysiert, sich ein bei der gegebenen Temperatur beständiges Eisennitrid bilden kann oder eine feste Lösung von Stickstoff in Eisen, der Prozeß stark verzögert wird.

Augenscheinlich entspricht der gemachte Vorschlag ziemlich der Wirklichkeit, denn als Ergebnis der langen Diskussion, an

welcher eine Reihe von Forschern teilnahm, muß man zweifellos nicht nur die Existenz von mindestens zwei Nitriden NFe_2 und NFe_4 (bei tiefen Temperaturen) anerkennen, sondern auch die Existenz der α - und γ -Phase einer festen Stickstoff-Eisenlösung bei höheren Temperaturen als 600°C . Davon zeugen besonders die letzten röntgenographischen Untersuchungen von BRILL²³, OSAWA und IWAIZUMI²⁴, HÄGG²⁵, die magnetometrischen Untersuchungen von LEHRER²⁶ und schließlich Arbeiten von FREI²⁷, der ein Zustandsdiagramm des Systems Fe—N₂ gab, das durch die

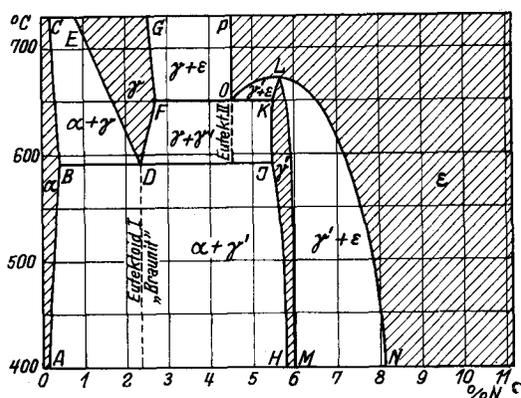


Fig. 6. Zustandsdiagramm des Systems Fe—N nach LEHRER.

weiteren Arbeiten von EISENHUT und KAUPP²⁸ und LEHRER²⁹ bestätigt wurde (Fig. 6).

In Ergänzung zu diesen Untersuchungen müssen wir hier die ausführliche Arbeit von A. SIEWERTS³⁰ nennen, welcher auf Grund seiner Arbeiten und auch der Arbeiten anderer Forscher feststellte, daß die Löslichkeit des Stickstoffes in Eisen unter Bildung einer festen Lösung bei 750°C beobachtet wird und sich außerordentlich mit der Erhöhung der Temperatur bis zu 900°C vergrößert, um weiterhin langsam abzunehmen, wobei bei 750°C

²³ R. BRILL, Z. Kristallogr. **68** (1928) 379; Naturwiss. **16** (1928) 593.

²⁴ OSAWA und IWAIZUMI, Z. Kristallogr. **69** (1928) 26.

²⁵ HÄGG, Nature **121** (1928) 826; Z. physik. Chem. B. **8** (1930) 455.

²⁶ LEHRER, Z. Elektrochem. **36** (1930) 460.

²⁷ A. FREI, Stahl u. Eisen **43** (1923) 1271.

²⁸ EISENHUT und KAUPP, Z. Elektrochem. **36** (1930) 392.

²⁹ LEHRER, Z. Elektrochem. **36** (1930) 383.

³⁰ SIEWERTS, Z. physik. Chem. A. **155** (1931) 299.

0·4, bei 910° C 25·0, bei 1000° C 22·5 mg N₂ auf 100 g Eisen entfallen. Auf Grund der Dissertation von HAGEN, der die Absorptionsisothermen des Stickstoffes bei 1000° C bestimmte, kommt SIEWERTS zu dem Schluß, daß die vom Eisen adsorbierte Stickstoffmenge proportional der Quadratwurzel aus dem Stickstoffdrucke im Systeme ist und z. B. (auf 38·5 g Eisen) bei $p=757 \text{ mm Hg}$ — 8·29 cm³ bei $p=191 \text{ mm Hg}$ — 4·31 cm³ N₂ beträgt.

Somit ergibt sich aus den Untersuchungen der oben angeführten Autoren, daß im System $2\text{Fe}_n\text{N} = 2n\text{Fe} + \text{N}_2$ sich die Komponenten im labilen Gleichgewicht befinden. Leider fehlt in der Arbeit von SIEWERTS der uns interessierende Teil der Isotherme, der niedrigen Drucken entspricht. In dem von uns betrachteten Falle wird das System durch den Kohlenstoffgehalt im Eisen komplizierter. Nichtsdestoweniger aber steht außer Zweifel, daß bei sehr niedrigem Drucke die Eisenoberfläche in beträchtlichem Maße vom adsorbierten Stickstoff frei werden und folglich ihre katalytische Wirkung äußern kann.

Es sei bemerkt, daß die Versuche, Lithium durch thermische Zersetzung von $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ zu gewinnen, in den orientierenden Versuchen nach derselben Methode befriedigende Resultate gaben: die Bildung einer geringen Metallmenge. Die Vertiefung der Untersuchung in dieser Richtung fiel nicht in den Rahmen unserer Aufgabe.

Ebenso ist zu bemerken, daß, wenn die Ausgangscyanide gleichzeitig Natrium- und Kaliumsalze enthalten, sich eine Kalium-Natriumlegierung bildet, die in den Behälter in Form von flüssigen, bei Zimmertemperatur nicht erstarrenden, großen silbrigen Tropfen destilliert, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit im System KCN-NaCN-Fe nicht kleiner ist als im System KCN-Fe.

Auf diese Weise sind wir auf Grund der von uns allseitig durchgeführten Untersuchung des thermischen Zerfalls einfacher und komplexer Cyanide zu Schlußfolgerungen gekommen, deren wichtigste wir hier anführen.

Schlußfolgerungen.

1. Der thermische Zerfall im Vakuum der Koordinationssphäre begünstigt in der Tat die Ausscheidung im Augenblick des Zerfalls, von Kalium, das sich außerhalb der Grenzen der Sphäre befindet; jedoch kann eine verhältnismäßig kleine Menge der Kaliumionen (bis zu 5—6%) von der Gesamtmenge auf diese

Weise Elektronen bekommen (nach Gl. 3). Jedoch die hauptsächliche Masse des gelben Blutlaugensalzes zerlegt sich, wie unten in 3 dargelegt wird.

2. Der thermische Zerfall von $K_4Fe(CN)_6$ verläuft in Wirklichkeit nicht über die Bildung von $K_3Fe(CN)_6$. Umgekehrt, der thermische Zerfall von $K_3Fe(CN)_6$ geht über die Bildung von $K_4Fe(CN)_6$ vor sich, wobei beim Zerfall des letzteren sich metallisches Kalium ausscheidet.

3. In der Hauptsache geht der Zerfall des gelben Salzes über die Bildung von Cyankali als Zwischenprodukt vor sich, das darauf in seine Bestandteile zerfällt, sowohl bei Anwesenheit von Eisen als auch von $|FeC_2|$ (einem Gemisch von α -Eisen, Graphit und Eisencarbiden), d. h.



4. Der beim Zerfall der Verbindungen $H_4Fe(CN)_6$, $2(C_2H_5)_2O$; $K_4Fe(CN)_6$ und $K_3Fe(CN)_6$ zurückbleibende Stoff FeC_2 ist homogen, ist aber offenbar doch keine typische chemische Verbindung. Nichtsdestoweniger muß auf die große Reaktionsfähigkeit des Kohlenstoffes, der im Eisen eingesprengt ist, hingewiesen werden — im Vergleich zum gewöhnlichen Graphit — was auch durch die Beobachtungen von MITTASCH und seinen Mitarbeitern bestätigt wird.

5. Die Kaliumausbeute, die beim KCN-Zerfall in komplexen Cyaniden zu beobachten ist, ist ziemlich groß und kann bis zu 80% des theoretischen Wertes gemäß Gleichung (3) gebracht werden. Diese unsere Ergebnisse ebenso wie die Schlußfolgerungen 1 und 3 wurden von uns durch eine spezielle Untersuchung des Zerfallsprozesses des im Vakuum entwässerten $K_4Fe(CN)_6$ und KCN in Modellöfen völlig bestätigt, wobei es uns gelang, die Kaliumausbeute bis zu einigen Zehnern und Hunderten von Gramm zu bringen. Dieser Prozeß gelang uns in Geräten sehr einfacher Konstruktion, wobei in den Behälter das chemisch reine Metall gelangte.

6. Wenn der Ablauf des Prozesses im ersten Stadium des Zerfalls praktisch nicht vom Druck (in den Grenzen bis 1 Atm.) abhängt (p. 173, Gl. a), so verläuft er im zweiten Stadium des Zerfalls (p. 173, Gl. b) in Anwesenheit von Fe oder $|FeC_2|$ mit genügender Geschwindigkeit erst bei einem Druck von $1/2$ —1 mm Hg; sie nimmt bei der Druckerhöhung z. B. bis 100 mm Hg stark

ab, nach der Erniedrigung des Druckes auf $\frac{1}{2}$ —1 mm Hg verläuft die Reaktion wieder mit der ursprünglichen Geschwindigkeit.

7. Versuche, Lithium durch thermische Zersetzung von $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ zu gewinnen, führten zur Bildung einer geringen Menge des Metalls. Die Vertiefung der Untersuchung in dieser Richtung fiel nicht in den Rahmen unserer Aufgabe.

8. Es ist zu bemerken, daß, wenn die Ausgangscyanide gleichzeitig Natrium- und Kaliumsalze enthalten, sich eine Kalium-Natriumlegierung bildet, die in den Behälter in Form von flüssigen, bei Zimmertemperatur nicht erstarrenden, großen silbrigen Tropfen destilliert, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit im System $\text{NaCN}—\text{KCN}—\text{Fe}$ nicht kleiner ist als im System $\text{KCN}—\text{Fe}$.