Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der
Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Ueber die blauen Eisencyanverbindungen;

von *K. A. Hofmann* und *F. Resenscheck*.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingelaufen am 13. Mai 1905.)

Wie früher¹⁾ in diesen Annalen hervorgehoben wurde, ist in den blauen Eisencyaniden der vierwerthige Ferrocyan-complex mehr oder weniger vollständig mit Ferriatomen verbunden.

Der einfachste Vertreter der ganzen Klasse ist das aus einem Mol. Ferrocyankalium und einem Mol. Ferrisalz oder aus einem Mol. Ferricyankalium und einem Mol. Ferrosalz in nicht saurer Lösung entstehende *wasserlösliche* Berlinerblau; in ihm haben wir das wasserhaltige Kaliumferrisalz des Ferrocyanwasserstoffs zu erblicken entsprechend der Formel

Daraus leitet sich dann durch vollständigen Ersatz des Kaliums gegen dreiwerthiges Eisen das unlösliche Berlinerblau und das damit identische Turnbull's Blau ab.

Bis auf eine geringfügige Differenz im Wassergehalt stimmt der Analyse nach mit dem löslichen Blau überein das Violett von Williamson, das man durch Oxydation des bei der Blausäurebereitung entstehenden weissen Rückstandes erhält. Aber, wie der Name sagt, ist diese Verbindung anders gefärbt als das Isomere und zweifellos von ihm verschieden. Denn Williamson's Violett löst sich auch frisch bereitet weder in Wasser, noch in Oxalsäure, verliert unter dem Einfluss ver-

¹⁾ Diese Annalen **337**, 1 (1904).

dünnter Mineralsäuren kein Alkali und wird durch Ammoniakwasser nur sehr langsam zersetzt.

In der eingangs citirten Abhandlung wurde dem Violett von Williamson die Constitutionsformel

zugeschrieben, d. h. es wurden brückenartige Eisenbindungen zwischen den Ferrocyancomplexen angenommen, wie solche auch für den noch nicht oxydirten Rückstand von der Blausäure-darstellung wahrscheinlich gemacht werden konnten. Bei dem Zustandekommen dieser eigenartigen Verkettungen übt die anwesende Mineralsäure unterstützt von der hohen Temperatur den entscheidenden Einfluss aus, wie ja überhaupt in dieser ganzen Körperklasse der jeweilige Effect ganz wesentlich von den bei der Bildung gegebenen speciellen Bedingungen abhängt.

Sehr auffallend tritt dies, wie auch schon früher²⁾ mitgetheilt wurde, hervor, wenn man Ferrosulfat und Ferrocyankalium in molekularem Verhältniss aufeinander wirken lässt. Arbeitet man bei Ausschluss von freier Säure, so erhält man einen anfangs weissen Niederschlag, der sich an der Luft bald oxydirt und dabei in ein Blau übergeht, das gleich dem gewöhnlichen löslichen Blau sich in reinem Wasser löst und wie dieses durch Ammoniak sehr schnell zersetzt wird, im Verhalten gegen Oxalsäure aber einen charakteristischen Unterschied aufweist, worauf wir in einer späteren Mittheilung zurückkommen werden.

Säuert man die Mischung bis zu circa 1 pC. freier Schwefelsäure an, dann ist die anfangs weisse Fällung dem Luftsauerstoff gegenüber viel weniger reactionsfähig und wenn sie schliesslich oxydirt wird, dann kommt ein Blau zu Stande, das sich ganz wesentlich anders verhält als das gewöhnliche lösliche Blau oder das Violett von Williamson, das aber, wie wir neuerdings ermittelten, dieselbe analytische Zusammensetzung

²⁾ loc. cit. Seite 23.

aufweist wie diese beiden und zu ihnen im Verhältniss der Isomerie resp. Polymerie steht.

Dieses bisher noch nicht näher bekannte „wasserlösliche beständige Blau“, wie wir die Substanz wegen ihrer vergleichsweise beträchtlichen Widerstandsfähigkeit gegen Ammoniak oder Säuren nennen wollen, stellt man am einfachsten in folgender Weise dar.

Zu einer Lösung von 21 g Ferrocyankalium ($\frac{1}{2}$ Mol.) in 500 ccm Wasser fügt man unter stetigem Rühren allmählich 13 g reinen Eisenvitriol ($\frac{1}{2}$ Mol.) in 400 ccm Wasser und 50 ccm 20 procentiger Schwefelsäure gelöst und oxydirt alsdann durch mehrtägiges Aussetzen an die freie Luft in einem mit Rührwerk versehenen weiten Gefässe. Zum Auswaschen, eventuell zum Füllen, eignet sich eine Mischung gleicher Volumina Spiritus und Wasser mit $\frac{1}{2}$ pC. freier Schwefelsäure. Getrocknet wird zunächst über Schwefelsäure, dann nach dem Zerkleinern und Zerreiben über Phosphorpentoxyd im Vacuum bis zur vollkommenen Gewichtsconstanz, die nach circa zwei Monaten erreicht wird.

0,3312 g	gaben	0,1629 Eisenoxyd	und	0,1021 Kaliumsulfat.
0,0855 g	„	20,4 ccm Stickgas	bei	16,5° und 707 mm Druck.
0,1611 g	„	0,0464 Kaliumsulfat.		
0,1920 g	„	0,1494 CO ₂	und	0,0118 H ₂ O.

Schwefelsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

	Berechnet für	Gefunden
	FeCy ₆ FeK + 1 H ₂ O	
Fe	34,40	34,41
C	22,15	21,22
N	25,92	26,17
K	12,05	13,84 12,93
H	0,61	0,68

Die Differenz im Alkaligehalte ist darauf zurückzuführen, dass wegen der Löslichkeit der Verbindung in Wasser beim Auswaschen 50 procentiger Spiritus verwendet werden musste, von dem das anfangs beigemengte Kaliumsulfat nur mässig aufgenommen wird. Im übrigen stimmt die Zusammensetzung mit

der des Williamson'schen Violetts überein und weicht von der des löslichen Berlinerblaus (aus einem Mol. FeCy_6K_4 und einem Mol. Ferrisalz) nur durch den etwas geringeren Wassergehalt ab. Um so auffallender sind die qualitativen Unterschiede, wie die folgende Zusammenstellung der diagnostischen Reactionen lehrt.

Das neue wasserlösliche beständige Blau wird auch nach monatelangem Trocknen von reinem Wasser sowohl als auch von zehnprocentiger Oxalsäure mit leuchtend blauer Farbe gelöst und giebt auf Zusatz von überschüssigem vierprocentigen Ammoniakwasser bei circa 10^0 erst nach einigen Minuten eine blaue Fällung, die dann allmählich durch grün in olive und zuletzt (sechs bis sieben Minuten) in rothbraunes Ferrihydroxyd übergeht. Im Filtrate konnte unter keinen Bedingungen Ferricyanalkali nachgewiesen werden, stets trat nur Ferrocyan-salz in Lösung.

Behandelt man das in Wasser gelöste Blau mit circa 10 pC. freier Salzsäure mehrere Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur, so scheiden sich blaue Flocken ab, die sich nach dem Auswaschen in reinem Wasser nicht mehr lösen, gegen Ammoniak oder Oxalsäure aber das vorstehend beschriebene Verhalten der Ausgangssubstanz zeigen.

Die Wirkung der zehnprocentigen Salzsäure kann nur auf der Entfernung von Alkali aus dem Molekül beruhen, ein Vorgang, der aber wie die Darstellung des neuen Blau lehrt, bei stark verdünnter Säure ($\frac{1}{2}$ pC.) nicht erfolgt. Offenbar ist das Alkali nicht so beweglich wie im gewöhnlichen allbekannten löslichen Blau; denn dieses giebt auf Zusatz von Eisenchlorid sofort unter Austritt von Kaliumchlorid unlösliches Blau, während in unserem neuen Falle nur allmählich absitzende Flocken zu beobachten sind, die nach dem Decantiren in reinem Wasser sich wieder auflösen und allem Anscheine nach das unveränderte Blau sind.

Eine Erniedrigung des Eispunktes konnte an der wässrigen Lösung bei circa 1 pC. der Substanz auch mit einem grossen

Beckmann'schen Thermometer nicht constatirt werden, woraus man schliessen muss, das Blau ist colloïdal gelöst. Damit steht auch im Einklange das Verhalten im elektrischen Felde. Die blaue Substanz wandert wie die meisten Colloïde an die Anode und wird dort allmählich ausgeflockt. Dass die in reiner wässriger Lösung befindlichen Moleküle grösser sind als die des gewöhnlichen löslichen Blaus, kann man aus dem optischen Verhalten schliessen. Lässt man nämlich das mit einer Sammellinse concentrirte Sonnenlicht in die wässrigen Lösungen treten, so zeigt sich im Gegensatz zu gewöhnlichem löslichen Blau bei dem neuen Blau ein starker rother Reflex und die Flüssigkeit erscheint keineswegs optisch klar. Der rothe Reflex erinnert an die Oberflächenfarbe des Williamson'schen Violetts, mit dem das neue Blau auch sonst eine gewisse Aehnlichkeit hat. Von einer Identität kann aber doch keine Rede sein, wie das grundverschiedene Verhalten gegen Wasser, Oxalsäure oder zehnprocentige Salzsäure zeigt. Bei Betrachtung des gelösten neuen Blau mit dem Ultramikroskop konnten bei Dunkelfeldanordnung keine discreten Partikel aufgefunden werden, auch lässt sich die wässrige Flüssigkeit wiederholt durch gehärtete Filter ohne Rückstand bringen.

Lösliches zersetzliches Berlinerblau, wie wir die altbekannte, durch Zusatz von Ferrisalz (ein Mol.) zu Ferrocyankalium (ein Mol.) in neutraler Lösung entstehende Substanz nennen wollen, besitzt nur in eingetrockneten Stücken rothen Kupferglanz und löst sich nach monatelangem Trocknen in reinem Wasser wie auch in Oxalsäure mit rein blauer Farbe ohne Reflex. Durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° verliert das Präparat die Löslichkeit in reinem Wasser, bleibt aber in Oxalsäure löslich.

Vierprocentiges Ammoniakwasser zersetzt in wenigen Secunden zu Eisenhydroxyd und Ferrocyanalkali. Das Kalium des zersetzlichen Blau ist leicht beweglich; denn Ferrisalz scheidet alsbald das Ferriferrocyanid $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18} + 10\text{H}_2\text{O}$, also das unlösliche Berlinerblau ab. Auch verdünnte Mineralsäure z. B.

1 $\frac{1}{2}$ procentige Schwefelsäure entzieht bei Zimmertemperatur das Alkali. Der Rückstand besitzt nach gründlichem Auswaschen mit der verdünnten Säure und Trocknen im Vacuum über Phosphorpentoxyd die normale Zusammensetzung

0,2001 g gaben 0,1070 Fe_2O_3 und 0,003 K_2SO_4 .

0,1370 g „ 0,1180 CO_2 und 0,0238 H_2O .

	Berechnet für $(\text{Fe}_2\text{Cy}_6\text{H})_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Fe	37,73	37,41
K	—	0,67
C	24,30	23,49
H	1,36	1,94

Durch den Austritt des Alkalis aus dem löslichen Blau hat das Molekül die Löslichkeit in reinem Wasser verloren, wird aber von zehnpromcentiger Oxalsäure sogleich mit reinblauer Farbe aufgenommen. Vierprocentiges Ammoniakwasser zersetzt in wenigen Secunden zu Eisenhydroxyd und Ferrocyanalkali.

Williamson's Violett, d. h. also der mit Salpetersäure oder Wasserstoffsuperoxyd oxydirte Rückstand aus der Blausäuredarstellung, löst sich auch bei mehrtägigem Digeriren weder in reinem Wasser noch in Oxalsäure auf, sondern liefert nur eine leicht absitzende Suspension, die im durchfallenden Lichte trübe grünblau, im auffallenden dunkel purpurfarben erscheint.

Vierprocentiges Ammoniakwasser zersetzt bei 10° erst nach Ablauf einiger Stunden in Ferrocyanalz und Eisenhydroxyd. Verdünnte Mineralsäuren wirken, wie dies ja schon aus der Darstellung folgt, nicht auf Williamson's Violett. Das Ferri-eisen und das Alkali sind in dem Molekül

sehr stabil gebunden, so dass auch nach längerem Digeriren mit Eisenchloridlösung keine sichtbare Veränderung eintritt.

Wie soeben erörtert wurde, sind lösliches zersetzliches Blau, lösliches beständiges Blau und Williamson's Violett dem Verhalten nach wohl von einander geschieden, während die

analytische Zusammensetzung lediglich im Wassergehalt geringfügige Differenzen aufweist. Allen drei kommt die empirische Formel $\text{FeCy}_6\text{FeK} + \text{Wasser}$ zu und alle drei enthalten höchstwahrscheinlich den Ferrocyancomplex. Um die Verschiedenheit dieser Verbindungen bei gleicher Zusammensetzung zu erklären, könnte man Stereoisomerie annehmen, wozu die Werner'sche Vorstellung vom Octaädertypus der Complexe (mit der Coordinationszahl 6) Gelegenheit bietet. In der That hat sich uns eine derartige Betrachtungsweise schon als berechtigt erwiesen, wie in einer späteren Abhandlung (über den Oxydationsverlauf des aus einem Mol. Ferrocyankalium und einem Mol. Ferrosulfat in neutraler Lösung entstehenden Niederschlages) im Zusammenhange gezeigt werden soll; in unserem vorliegenden Falle liegen jedoch allem Anscheine nach Structurisomere vor.

Was zunächst das altbekannte zersetzliche lösliche Blau anlangt, kann man in ihm mit Fug und Recht das relativ einfache Ferrikaliumsalz des Ferrocyanwasserstoffs erblicken, in dem die Bindungen des Ferriatoms theilweise durch Wasseraufnahme gelockert sind, etwa im Sinne der Formel

Ausser den schon früher gebrachten Gründen spricht hierfür auch die bedeutende Reactionsfähigkeit und die optische Einfachheit des Moleküls.

Williamson's Violett ist nach seiner Entstehung und nach seinem Verhalten als die polymere Verbindung

zu betrachten, wobei der stets anhaftende Wassergehalt vielleicht auch zur Constitution gehört und eine beschränkte Hydrolyse der Ferribindungen veranlasst.

Das neue beständige wasserlösliche Blau hat, wie schon erwähnt, allem Anscheine nach ein grösseres Molekül als das gewöhnliche lösliche Blau und kann als das structurisomere von Williamson's Violett gelten, denn es zeigt manche Uebereinstimmung im Verhalten (vergl. vorhin) und entsteht unter

ähnlichen Bedingungen, nämlich durch Oxydation des Niederschlages aus Ferrocyankalium (ein Mol.) und Ferrosalz (ein Mol.) in saurer Flüssigkeit. Williamson's Violett geht aus dem in heisser stark saurer Lösung ausfallenden Ferrokalinferrocyanid (Blausäurebereitungsrückstand) durch nachträgliche Oxydation hervor. Ausschlaggebend für die Formulierung unserer neuen löslichen Substanz erscheint ihre Entstehung aus einem vollkommen mit Ferrosalz gefällten Ferrocyankaliummolekül also wohl FeCy_6Fe_2 durch später erfolgenden Zusatz von einem zweiten Molekül Ferrocyankalium bei Gegenwart von freier Säure und alsbaldige Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd.

Da nun, wie in einer späteren Abhandlung ausführlich gezeigt werden soll, die einmal an den Ferrocyancomplex gebundenen Eisenatome bei gewöhnlicher Temperatur in nicht sehr stark saurer Lösung ihre Plätze nicht mehr verlassen, so ergibt sich ungezwungen das folgende Bildungsschema für unser Blau:

$(\text{FeCy}_6)\text{Fe}_2$ wird in saurer Flüssigkeit zu $(\text{FeCy}_6)\text{Fe}_2\text{X}_2$ oxydirt und dies wirkt auf ein Mol. Ferrocyankalium oder dessen saures Salz ein unter Bildung von $(\text{FeCy}_6)\text{—Fe}_2\text{—}(\text{FeCy}_6)\text{K}_2$. Damit wird unser wasserlösliches, beständiges Blau als das unsymmetrische Isomere von Williamson's Violett angesprochen. Die soeben herangezogene Bildungsweise lässt sich wie folgt durchführen.

Zu einer Lösung von 3,5 g Eisenvitriol in 125 ccm Wasser fügt man allmählich 2,6 g Ferrocyankalium in 125 ccm Wasser, lässt im offenen Becherglase 12 Stunden lang verweilen und fügt dann diese Mischung zu 2,6 g Ferrocyankalium in 125 ccm Wasser. Dann giebt man 6,0 ccm zehnpcentige Schwefelsäure zu und hierauf 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd (medicinale). Nach dem Auswaschen hat dieses Blau alle vorhin für unsere Substanz angegebenen Eigenschaften.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass die Anwesenheit freier Mineralsäuren einen grossen Einfluss auf den Verlauf der Reactionen zwischen Ferrocyankalium und Eisensalzen ausübt.

Aehnliche Verhältnisse finden wir auch bei den Umsetzungen von Ferricyankalium mit Ferrialaun³⁾ in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd. Dieses wirkt auf den Ferricyancomplex reducirend und dadurch entstehen blaue Ferrisalze des Ferrocyanwasserstoffs, die mit den aus Ferrocyankalium und Ferrisalzen entstehenden Fällungen identisch sind. Setzt man aber dem braunen Gemisch aus Ferricyankaliumlösung und überschüssigem Ferriammonalaun (circa drei Mol.) bis zu 5 pC. freie Salzsäure hinzu, dann erfolgt die Reduction durch Wasserstoffsuperoxyd viel langsamer, so dass erst nach circa 24 Stunden eine reichliche Ausscheidung vorhanden ist. Diese hat purpurfarbenen Glanz, wird von Wasser und von Oxalsäure nicht gelöst und unterscheidet sich von Williamson's Violett zunächst nur durch die geringere Beständigkeit gegen vierprocentiges Ammoniakwasser. Die Analyse aber lässt diese Verbindung als ein dem gewöhnlichen unlöslichen Berlinerblau isomeres Ferrisalz des Ferrocyanwasserstoffs erkennen. Untersucht wurde ein im Vacuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Präparat.

0,2528 g gaben 0,1370 Fe_2O_3 und 0,0036 K_2SO_4 .

0,1629 g „ 0,1219 CO_2 und 0,0298 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{Fe}_7\text{C}_{18}\text{N}_{18} + 10 \text{H}_2\text{O}$	
Fe	37,62	37,92
K	—	0,63
C	20,77	20,41
H	1,92	2,04

Worin im Speciellen die Verschiedenheit dieser Substanz von dem gewöhnlichen unlöslichen Blau begründet ist, lässt sich bei der complicirten Molekularstructur nicht näher bestimmen; aber auf Grund der vorhergehenden einfacheren Fälle wird man annehmen dürfen, dass die extraradicalen Ferriatome an die Ferrocyancomplexe mit anderer Verteilung ihrer Valenzen geknüpft sind.

³⁾ Diese Annalen **337**, 27 (1904).