

Über die Einwirkung verschiedener Metalle auf Ferricyankaliumlösungen.¹

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

GEORGE MC PHAIL SMITH.

Infolge einer in letzter Zeit erschienenen Arbeit von ERNST BEUTEL,² „Über die Löslichkeit feinverteilten Goldes in Ferrocyanalkaliumlösungen“, sehe ich mich genötigt, einige Beobachtungen, die aus den Jahren 1907—1908 herstammen, zu veröffentlichen. Es handelt sich nämlich um die Einwirkung verschiedener Metalle und Metallsalze auf Ferricyankaliumlösungen bzw. Ferrocyanalkaliumlösungen. In einer Arbeit über die Einwirkung von Ferricyankalium auf metallisches Silber gibt J. M. EDER³ an, daß SCHÖNBEIN schon lange vorher die Beobachtung gemacht habe, daß viele Metalle imstande sind, rotes zu gelbem Blutlaugensalze, unter gleichzeitiger Abscheidung des betreffenden Ferrocyanmetalls, zu reduzieren. Am zitierten Platze⁴ aber berücksichtigt SCHÖNBEIN nur die Tatsache, daß durch Fließpapier absorbierte Ferricyankaliumlösungen durch Lichteinwirkung zu Ferrocyanalkalium reduziert werden. Die erste diesbezügliche Beobachtung rührt aber wahrscheinlich von EDER selbst her; jedenfalls wurde für eine solche in den Veröffentlichungen von SCHÖNBEIN vergeblich gesucht.

1. Die Einwirkung von metallischem Eisen.

Diese Reaktion ist wegen der immer vorhandenen Möglichkeit, daß durch das betreffende Metall metallisches Eisen aus der Ferricyankaliumlösung verdrängt werden möchte, von fundamentaler Bedeutung. In dem Falle würde die primäre Reaktion der Anwesen-

¹ Nach der Bakkalaureatarbeit von RALPH ATKINSON LYNCH, University of Illinois, 1908.

² *Z. anorg. Chem.* 78 (1912), 155.

³ *Journ. prakt. Chem.* 16 (1877), 211.

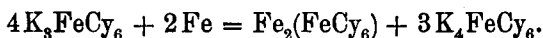
⁴ *Pogg. Ann.* 67, 89.

heit von metallischem Eisen halber durch eine sekundäre begleitet werden.¹

Von den vielen mit Eisen ausgeführten Versuchen, mögen hier nur zwei angeführt werden:

a) In einer mit Rückflußkühler versehenen Flasche versetzte man eine Auflösung von 10 g K_3FeCy_6 in 100 ccm Wasser mit 3 g Eisenblech und erhitze die Mischung über Nacht auf dem Dampfbade. Die abfiltrierte klare Lösung enthielt neben K_3FeCy_6 auch viel K_4FeCy_6 , und auf der Eisenoberfläche befand sich ein blauer Absatz, dessen Farbe sich an der Luft etwas verdunkelte.

b) In einem Wasserstoffstrome löste man 10 g Kahlbaums K_3FeCy_6 in 120 ccm ausgekochtem Wasser auf und erhitze die Lösung in dem Wasserstoffstrome eine halbe Stunde weiter fort: eine herausgenommene Probe ergab dann mit Eisenalaunlösung keine Fällung. Darauf versetzte man die Lösung mit 1 g Kahlbaums reduziertem Eisenpulver und erhitze weiter im Wasserstoffstrome fort. Von der Eisenoberfläche stiegen fortwährend ganz kleine Gasbläschen empor, und an der Ausflußöffnung nahm man einen schwachen Geruch nach Blausäure wahr. Nach 3stündigem Erhitzen war das Eisenpulver schwach blau gefärbt und die abfiltrierte neutrale Lösung ergab mit Eisenalaun einen dunkelblauen Niederschlag von Berlinerblau. Die Reaktion verläuft also wahrscheinlich nach dem folgenden Schema:



2. Die Einwirkung von metallischem Nickel.

a) In einer mit Rückflußkühler versehenen Flasche wurden 30 g von Kahlbaums elektrolytischem Nickel 3 Tage lang mit einer Auflösung von 10 g K_3FeCy_6 in 100 ccm Wasser auf dem Dampfbade erhitzt. Das Nickel wurde mit einer lockeren, bläulich-grünen Absetzung überzogen, die leicht durch das Filter verlief. Nachdem fünf- oder sechsmal filtriert war, wurde eine klare Lösung erhalten, aus der sich beim Verdunsten viel Ferrocyankalium kristallinisch ausschied.

b) In einer verschlossenen Flasche wurden 23 g Nickel bei gewöhnlicher Temperatur auf eine Auflösung von 6.58 g K_3FeCy_6 in 100 ccm Wasser 5 Wochen hindurch einwirken gelassen. Das Nickel wurde mit einem grünlichen Überzug bezogen, der leicht durch das

¹ Siehe weiter unten, unter Quecksilber.

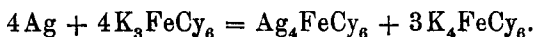
Filter hindurchging. Das Filtrat wurde zweimal gekocht und filtriert, bis es klar erhalten wurde. Die Lösung enthielt hauptsächlich Ferrocyanalkalium; sie war nickelfrei.

3. Die Einwirkung von metallischem Zink.

In einer verschlossenen Flasche wurden 25 g reines Zink bei gewöhnlicher Temperatur auf eine Auflösung von 6.58 g K_3FeCy_6 in 100 ccm Wasser einen Monat hindurch einwirken gelassen. Nach der Zeit befand sich auf dem Zink ein dunkelgrüner Niederschlag, der leicht durch das Filter ging. Die abfiltrierte Lösung wurde zweimal gekocht und filtriert, ehe sie klar erhalten wurde. Eine herausgenommene Probe wurde als zinkfrei befunden. Die übrige Lösung wurde zum Kristallisieren gestellt, wobei sich die beiden Salze, $K_4FeCy_6 + 3H_2O$ und K_3FeCy_6 , kristallinisch ausschieden.

4. Die Einwirkung von metallischem Silber.

J. M. EDER¹ ließ auf überschüssiger, kalter Ferricyankaliumlösung frisch gefälltes, feinverteiltes Silber mehrere Stunden hindurch einwirken. Das Silber verwandelte sich nach EDER zu einer bräunlichweißen Substanz von der Zusammensetzung Ag_4FeCy_6 , und die abfiltrierte, silberfreie Lösung enthielt Ferrocyanalkalium. EDER gibt die folgende Reaktion an:



Indem wir nun EDERs Versuch in der Kälte wiederholten, haben wir seine Ergebnisse nur bestätigen können; arbeitet man aber bei der Temperatur des siedenden Wassers, so erhält man ganz andere Resultate. Es mögen einige unserer diesbezüglichen Versuche hier angeführt werden.

a) In einem Wasserstoffstrome wurden 50 ccm ausgekochtes Wasser mit 5 g K_3FeCy_6 versetzt, und alsdann zu der heißen Lösung 0.5 g feinverteiltes Silber² zugegeben. Die Farbe der Lösung verdunkelte sich bald und nach einer halben Stunde war ein dunkelgrüner Niederschlag wahrnehmbar. Nach 4stündigem Erhitzen hatte sich der grüne Niederschlag wesentlich vermehrt, trotz-

¹ l. c.

² Das benutzte Silber wurde aus mit Schwefelsäure versetzter Silbernitratlösung mittels Ferrosulfat ausgeschieden. Es wurde der Reihe nach mit Chlorwasserstoffsäure, Ammoniak und Wasser gewaschen, und wurde dann bei 150° getrocknet.

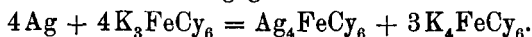
dem noch etwas unverändertes Silber zurückgeblieben war. Mit Kaliumhydroxyd versetzt, ergab die abfiltrierte Lösung keine Fällung; mit Schwefelwasserstoff aber ergab sie einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber, und mit Chlorwasserstoffsäure wurde eine weiße Fällung von Cyansilber erhalten. In der Lösung war das Silber also in Form einer komplexen Verbindung (als KAgCy_2) vorhanden.¹⁾

b) Eine Auflösung von 10 g K_3FeCy_6 in 100 ccm Wasser wurde mit 0.4887 g feinverteiltem Silber versetzt und die Mischung auf dem Sandbade in einem Wasserstoffstrome einige Stunden hindurch gelinde erhitzt. Die abfiltrierte klare Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert; der erzeugte Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen, und dann mit Soda geschmolzen. Ein Silberregulus, dessen Gewicht 0.3630 g betrug, wurde erhalten.

c) Eine Auflösung von 5 g K_3FeCy_6 und 3.5 g KOH in 60 ccm Wasser wurde mit 0.504 g feinverteiltem Silber über Nacht auf dem Dampfbade erhitzt. Am anderen Tage enthielt die Flasche neben etwas unverändertem Silber auch einen dunkelroten Niederschlag von Eisenhydroxyd. Aus der abfiltrierten klaren Lösung wurde nach der oben beschriebenen Methode 0.210 g metallisches Silber erhalten. Die Lösung enthielt auch viel Ferrocyankalium.

d) Eine Auflösung von 32 g $\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 150 ccm Wasser wurde in einer mit Rückflußkühler versehenen Flasche 48 Stunden mit 15 g frisch gefälltem Ag_4FeCy_6 auf dem Dampfbade erhitzt. Aus der klaren abfiltrierten Lösung wurde nach der oben beschriebenen Methode ein Silberregulus erhalten, dessen Gewicht 5.6958 g betrug.

Die oben angeführten Versuche zeigen deutlich an, daß bei der Einwirkung von metallischem Silber auf Ferricyanikaliumlösungen wir zum wenigsten mit zwei Reaktionen zu tun haben. Die primäre Reaktion ist die von EDER angegebene:

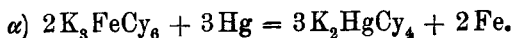


¹ Herr Stud. chem. MICHELE CROCE hat auf meine Veranlassung frisch gefälltes Ag_4FeCy_6 nach d) mit Ferrocyanikaliumlösung behandelt. Aus der klaren abfiltrierten Lösung hat er nach dem Eindampfen das K_4FeCy_6 durch Zugabe von Alkohol gefällt; das nach Entfernung des Alkohols zurückbleibende Salz wurde mehrmals aus Wasser umkristallisiert, bei 110° getrocknet, und analysiert. — Hierbei wurde es in Wasser, unter Zugabe von etwa Ammoniak, gelöst, mit überschüssiger Silbernitratlösung versetzt, und dann mit Salpetersäure angesäuert. Gefunden wurde 1. 26.04% (CN) und 2. 26.28% und 26.23% (CN). Für KAgCy_2 berechnet sich 26.14% (CN).

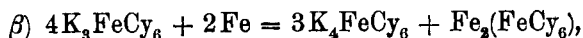
Wenn sich in der Kälte die Einwirkung vollzieht, so tritt kein Silber in die Lösung ein; in dem Falle aber, daß die Einwirkung in der Hitze vor sich geht, so wirken die primär gebildeten Substanzen in der Weise auf sich ein, daß das Silber in Form einer komplexen Verbindung aufgelöst wird, aus der es durch Ätzkali nicht gefällt wird. Doch ist die Reaktion noch komplizierter, denn Ag_4FeCy_6 ergibt mit konzentrierter Ferricyankaliumlösung Ag_3FeCy_6 , und letzteres gibt, mit Ferrocyanalkiumlösung versetzt, Ag_4FeCy_6 zurück. Auch wird Ag_3FeCy_6 beim Erhitzen durch Ferricyankaliumlösung gelöst, unter gleichzeitiger Reduktion des letzteren zu Ferrocyanalkium und unter Bildung eines schmutzigen grünen Niederschlages.

5. Die Einwirkung von metallischem Quecksilber.¹

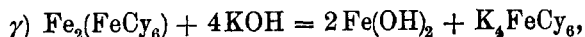
Gießt man etwas Ferricyankaliumlösung auf metallisches Quecksilber, so wirkt erstere augenblicklich auf letzteres ein, indem rotes zu gelbem Blutlaugensalze reduziert wird, unter gleichzeitigem Eintritt von Quecksilber in die Lösung hinein. Bei Abwesenheit von Alkali scheidet sich ein berlinerblauähnlicher Niederschlag aus der Lösung heraus; bei Gegenwart von Ätzkali aber scheidet sich Eisenhydroxyd, welches als ein sekundäres Produkt betrachtet werden kann, aus der Lösung heraus. Das interessanteste Phänomen, das in diesem Falle beobachtet wird, ist dies, daß sich augenblicklich auf der Quecksilberoberfläche ein dünner, steifer Überzug von seidartigem Metallglanze bildet. Nimmt man ein wenig von diesem Überzug sofort heraus, den man zuerst mit Wasser, dann mit verdünntem Ätzkali, und nachher wieder mit Wasser auswäscht, und glüht es auf Platinblech, so erhält man einen Rückstand, der von einem Magneten angezogen wird. Es scheint sich also primär die folgende Reaktion abzuspielen:



Wegen der Anwesenheit von metallischem Eisen kompliziert sich dann die Reaktion wie folgt:



und, im Falle, daß Ätzkali auch vorhanden ist, vollziehen sich ferner die beiden Reaktionen:²

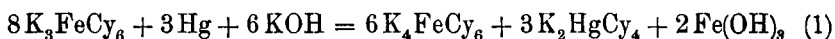


¹ Cf. G. Mc P. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 27 (1905), 540.

² SKEAUP, *Ann.* 186, 385 f.

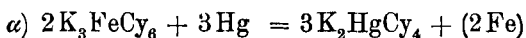
und: $\delta) 2 \text{Fe(OH)}_2 + 2 \text{K}_3\text{FeCy}_6 + 2 \text{KOH} = 2 \text{Fe(OH)}_3 + 2 \text{K}_4\text{FeCy}_6.$

Die ganze Einwirkung vollzieht sich also möglicherweise nach dem Schema:

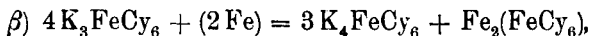


a) In einer ERLÉNMEYER'schen Flasche versetzte man eine kochende Auflösung von 6.58 g K_3FeCy_6 in 100 ccm Wasser mit 50 g Hg, und erhitzte die Mischung gelinde im Wasserstoffstrome während 5 Stunden auf dem Sandbade. Aus der abfiltrierten Lösung wurde das Quecksilber als HgS gefällt, dessen Menge nach dem Trocknen im Goochtiiegel und Auswaschen mit CS_2 0.5095 g (= 0.4318 g Hg) betrug.

Nach den oben entwickelten Gleichungen:



und:



d. h.:



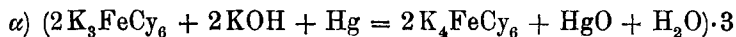
würde man erwarten, daß anstatt nur 0.4318 g Hg 6.58 g K_3FeCy_6 imstande wären, 2 g Hg aufzulösen. Die Reaktion scheint sich also nicht rasch quantitativ nach der obigen Gleichung zu vollenden.

b) Eine Auflösung von 6.58 g K_3FeCy_6 und 0.85 g reinem KOH in 100 ccm Wasser wurde mit 50 g Hg versetzt; die Mischung wurde in einer verschlossenen Flasche 2 Wochen hindurch unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Das Quecksilber überzog sich sogleich mit einer steifen metallischen Haut, und nach einiger Zeit schied sich eine rote Absetzung von Ferrihydroxyd aus. Die Quecksilberoberfläche verlor ihren Glanz und wurde allmählich schmutzig, unter Absonderung von viel ganz fein verteiltem grauschwarzem Quecksilber. Nach 5 Tagen war das pulverige Quecksilber zum größten Teil verschwunden, und die Einwirkung schien sich vollendet zu haben; gegen Lackmus reagierte die Lösung noch schwach alkalisch.

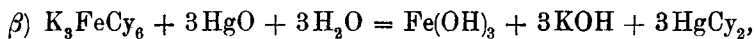
Aus der nach 2 Wochen abfiltrierten klaren Lösung wurde das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff als HgS gefällt. Das Gewicht des im Goochtiiegel mittels Schwefelkohlenstoff gereinigten Niederschlages betrug 1.8943 g (= 1.6330 g Hg).

Nach der am Anfang entwickelten Gleichung (1) sollten 6.58 g K_3FeCy_6 und 0.841 g KOH imstande sein, 1.4973 g Hg aufzulösen.

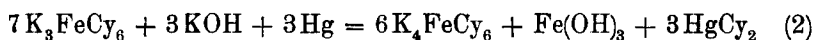
Da sie sich aber imstande zeigten, noch mehr Quecksilber aufzulösen, so mußte man nach einer weiteren Erklärung suchen. In diesem Falle aber läßt sich nach einer weiteren Reaktion nicht weit suchen; denn bekanntlich ist das Ferricyankalium in alkalischer Lösung ein stark oxydierendes Mittel. Es bieten sich also die folgenden Reaktionen an:



und:



d. h.:



Es blieb also nur noch übrig, die durch Gleichung β) ange-deutete Reaktion zu untersuchen, wobei gefunden wurde, daß selbst in der Kälte Ferricyankaliumlösungen schon durch das rote Queck-silberoxyd wesentlich nach der betreffenden Gleichung zersetzt werden. Mit einem kleinen Überschuß von aufgelöstem Ferricyankalium ver-setzt, wird das Quecksilberoxyd vollständig aufgelöst, indem sich quecksilberfreies Ferrihydroxyd ausscheidet; beim Verdunsten scheidet sich aus der vom Ferrihydroxyd abfiltrierten Lösung das Cyanqueck-silber kristallinisch heraus.

Nach der zuletzt entwickelten Gleichung (2) sollten bei Gegen-wart von Ätzkali 6.58 g K_3FeCy_6 imstande sein, 1.7112 g Hg auf-zulösen. Theoretisch sollte aufgelöst werden: nach Gleichung (1) 1.4973 g Hg, nach Gleichung (2) 1.7112 g Hg. Wirklich wurde auf-gelöst: 1.6330 g Hg. Bei Anwesenheit von Ätzkali erscheint es also als ziemlich sicher, daß die beiden durch (1) und (2) bezeichneten Reaktionen gleichzeitig vor sich gehen. (Siehe weiter unter c.)

c) In drei kleinen Bechergläsern wurden je 10 g Quecksilber mit 25 ccm 5%igem Ätzkali, 25 ccm Wasser, resp. 25 ccm 5%iger Salzsäure übergossen, und die Mischungen je mit 5 ccm ziemlich konzentrierter Ferricyankaliumlösung versetzt. In allen Fällen wurde die Quecksilberoberfläche mit einem metallähnlichen Überzug bezogen, am längsten aber, entsprechend der Erwartung,¹ bei der alkalischen, am schnellsten bei der sauren Lösung. Nach einiger Zeit wurden die saure Lösung und das leichtfließende Quecksilber dekantiert; dann wurde die zurückbleibende steife Masse einige Male durch Dekantieren mit Wasser, alsdann mit verdünntem Ätzkali und

¹ Siehe unter b).

wiederum mit Wasser, gewaschen. Der Rückstand wurde dann endlich am Platinblech geglüht, wobei ein kleiner magnetischer Rückstand zurückblieb.

Höchstwahrscheinlich also wird durch Quecksilber aus Ferri-cyankaliumlösungen das Eisen zum Teil im metallischen Zustande vorübergehend ausgeschieden.

6. Die Einwirkung von metallischem Golde.

Eine Auflösung von 2 g K_3FeCy_6 in 25 ccm Wasser wurde mit 0.1555 g reinem, durch Oxalsäure gefälltem Golde versetzt. Die Mischung wurde in einer verschlossenen Flasche 5 Wochen hindurch, unter häufigem Umschütteln, aufbewahrt. Eine Probe der von einer blauen Absetzung abfiltrierten Lösung ergab, mit Eisenalaun versetzt, eine Fällung von Berlinerblau. Die übrige Lösung wurde elektrolysiert, wobei die aus blankem Silber bestehende Kathode mit Gold gut überzogen wurde.

Auch bei Gegenwart von Ätzkali löst sich das Gold in Ferri-cyankaliumlösungen allmählich auf.

Es wird beabsichtigt, die verschiedenen hier angedeuteten Reaktionen in der Folge quantitativ eingehender zu studieren.

Urbana, The University of Illinois, Chemical Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. April 1913.