

CCA - 17

541.144.8 : 541.42 : 546.267.32

Über den Nachweis des Ferro-Ions in wässrigen Pentacyanoaquo- und Hexacyanoferrat(II)-Lösungen das unter dem Einfluss des Lichtes und der Mercuri-Ionen entsteht

Tomislav Pinter und Vinka Karas

Institut für angewandte Chemie der Medizinischen Fakultät,
Zagreb, Kroatien, Jugoslawien

Eingegangen am 20. April 1956

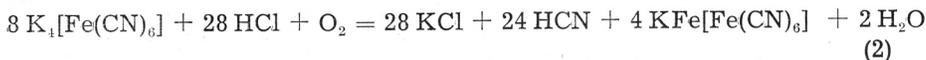
In einigen früheren Arbeiten wurde die Zersetzung der wässrigen Lösungen des Ferrocyanidanions unter dem Einflusse der katalytisch wirkenden minimalen Mercuri-Ionenkonzentrationen, die zu blauen Verbindungen führt, studiert. Dies wurde durch die Bildung des sogenannten löslichen Berlinerblau gedeutet, welches aus Ferri-Ionen und noch unzersetzten Ferrocyanidanionen entsteht. Die Ferri-Ionen ihrerseits werden durch die Oxydation mit Luftsauerstoff gebildet. Die freien Ferro-Ionen bilden sich unter dem Einflusse sowohl des Lichtes, als auch der Mercuri-Ionen (im Dunkeln), was mit Phenanthrolin (bei pH 2,6) nachgewiesen werden kann. Die früher aufgestellte Behauptung über den Mechanismus der studierten homogenen Katalyse ist somit auch auf diese Weise bestärkt. Bei dieser Reaktion bildet sich teilweise auch Pentacyanoaquo-Ferrat(II). Auch diese Verbindung zersetzt sich im Lichte und mit Mercuri-Ionen bis zu den Ferro-Ionen, welche sich mit Phenanthrolin nachweisen lassen.

Schon im Jahre 1933 hat einer von uns (T.P.)¹ die Zersetzung des Ferrocyanides im Sonnenlicht im Sinne der Auffassung von Haber und Foster² als eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes



erklärt. Es konnte das direkt durch die Bildung des kolloiden Eisensulfids in Gegenwart von Ammoniumpolysulfid oder Ammoniumsulfid und elementarem Schwefel bewiesen werden.

In einer weiteren Arbeit³ konnte man zeigen, dass in schwach sauren Lösungen (pH cca 3,5) die Zersetzung des Ferrocyanidanions auch im Dunkeln durch Mikromengen der Mercuri-Ionen stark beschleunigt wird. Auf dieser Basis wurde auch eine Mikromethode zum Nachweis sehr kleiner Mengen der Mercuri-Ionen entwickelt (0,1 γ /ml). Auch diese katalytische Wirkung der Mercuri-Ionen wurde auf der Basis der vergrößerten Dissoziation nach der Gleichung (1) gedeutet. Summarisch kann die Reaktion durch folgende Gleichung dargestellt werden:



Es wurde gezeigt, dass diese Gleichung in 8 Partialgleichungen zerlegt werden kann, von welchen keine einzige grösserer Ordnung als 3 war. Nach dieser Auffassung wird eine Hälfte des anwesenden Ferrocyanid-Anions zu Cyanidanionen und Ferrokationen zersetzt, welche sekundär unter dem Einfluss des Sauerstoffes aus der Luft in Ferri-Ionen übergehen. Diese Ferri-Ionen bilden mit der noch unzersetzten Hälfte des Ferrocyanids und mit Kalium-Ionen das sogenannte lösliche Berlinerblau, welches durch seine blaue Farbe auf die Anwesenheit des Katalysators hinweist.

Die Bildung des kolloidalen Eisensulfids aus Ferrocyanidlösungen unter dem Einflusse des Ammoniumsulfids im Lichte und die Bildung der blauen Verbindungen in Anwesenheit der Mercuri-Ionen betrachten wir als einen starken indirekten Beweis, dass die Reaktion tatsächlich auf Grund der Gleichung (1) erklärt werden muss. Hier werden wir einen neuen direkten Beweis für diese Auffassung geben. Es ist bekannt, dass man durch die Bildung des Triorthophenanthrolinferrokomplexes in saueren Lösungen kleine Mengen des Ferro-Ions durch die Bildung der roten Farbe nachweisen kann. Diese Reaktion haben wir hier zu dem Nachweis der vorhandenen Ferri-Ionen in schwach sauren Lösungen des Kaliumferrocyanids verwendet, welche einerseits dem Lichte ausgesetzt wurden und andererseits welche sich im Dunkeln durch die winzigen Mengen der Mercuri-Ionen katalytisch zersetzen. Auch in wässrigen Lösungen des reinen Pentacyanoaquoferrats(II) bilden sich unter dem Einfluss der Hg^{++} -Ionen die Fe^{++} -Ionen welche mit Phenanthrolin nachgewiesen werden können.

Schon früher⁴ haben wir auf die analoge Wirkung des Lichtes und der Mercuri-Ionen auf die Zersetzung des Ferrocyanides und des Wasserstoffperoxydes hingewiesen. Jetzt haben wir auch gefunden, dass die Mercuri-Ionen analog wie das Licht wirken, d. h. man kann die rote Farbe des Ferriphenanthrolin-komplexes auch im Dunkeln bekommen, wenn man schwach saure Ferrocyanidlösungen der Wirkung der Mercuri-Ionen aussetzt.

Die Intensität der roten Farbe nimmt in einer bestimmten Reaktionszeit (20') mit der Konzentration der Mercuri-Ionen zu, aber nur in den Grenzen zwischen 5—30 γ Hg^{++} /ml. Hier erwähnen wir, dass wir in einer Arbeit, wo wir die Möglichkeit der quantitativen Bestimmung der Mikromengen der Hg^{++} -Ionen gezeigt haben, auch feststellen konnten, dass in den Grenzen zwischen 5 und 50 γ die Intensität der auftretenden blauen Färbung den vorhandenen Quecksilbermengen proportional ist.⁵

EXPERIMENTELLER TEIL

Zum Nachweis des Ferro-Ions in wässrigen Lösungen von Kaliumferrocyanid verwendeten wir nachstehende Lösungen:

- 0,0614 g Phenanthrolin/100 ml. oder 0,074 g Phenanthrolin HCl + H_2O /100 ml
- 0,001 M Lösung des Kaliumferrocyanids (d. i. 42 mg^{0/0})
- 0,1 N HCl
- die Lösung der Mercuri-Ionen mit 10 γ Hg^{++} /ml.

Grundsätzlich verwendeten wir bei unseren Versuchen diese Lösungen in folgenden Mengen, so dass das Volumen der fertigen Lösung immer 10 ml betrug: 1,5 ml Kaliumferrocyanid; 2,0 ml 0,1 N HCl; 4,0 ml Phenanthrolinlösung; 1,0 ml Mercuri-Ionenlösung mit 10 γ Hg^{++} /ml; 1,5 ml H_2O . Die Blindprobe die bei diesen

Versuchen immer angestellt werden muss hatte die gleiche Zusammensetzung, nur dass anstatt der Mercuri-Ionen-Lösung 1 ml Wasser zugesetzt wurde, so dass die Blindprobe 2,5 ml H₂O enthielt. Die Lösungen wurden 20 Minuten bei 60°C stehen gelassen. Bei allen Proben die so ausgeführt wurden, zeigte sich die rote Farbe des Eisenphenanthrolin-Komplexes, die Blindproben blieben aber farblos.

Zuerst wird das pH der Lösung des Ferrocyanides auf 2,6 eingestellt. Dann gibt man zu der Lösung etwas Phenanthrolin zu und setzt die Mischung dem Sonnenlicht aus. Schon innerhalb 2 Minuten verfärbt sich die Lösung rot. Die Reaktion verläuft nicht sehr schnell, weil man noch nach einer halben Stunde das unzersetzte Ferrocyanid nachweisen kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Erwärmung vergrößert, so dass in der Lösung, welche zuerst erwärmt und nach der Reaktion abgekühlt wurde, kein unzersetztes Ferrocyanid mehr nachweisbar ist, weil in diesem Falle die Reaktion bis zu Ende verlief. Wir erwähnen, dass die Lösung die rote Farbe erstens durch die Erhöhung der H⁺-Ionenkonzentration, zweitens durch Kochen der Lösung verliert. Es scheint, dass mit Erhöhung der Temperatur die Dissoziation des Eisenphenanthrolin-Komplexes so stark zunimmt, dass sie die Konzentration der vorhandenen Ferro-Ionen übersteigt. In diesem zweiten Falle kehrt die Farbe zurück, wenn man die Lösung abkühlt oder wenn man der Probe eine heisse Lösung des Phenanthrolins zugibt.

Der Blindversuch fiel gänzlich negativ aus. Er wurde so ausgeführt, dass man zu einer Lösung von Natrium-Pentacyanoaquoferrat(II) 0.1 N HCl und die Lösung von Phenanthrolin zugibt. Die Mischung wurde in ein Wasserbad von 60°C gestellt.

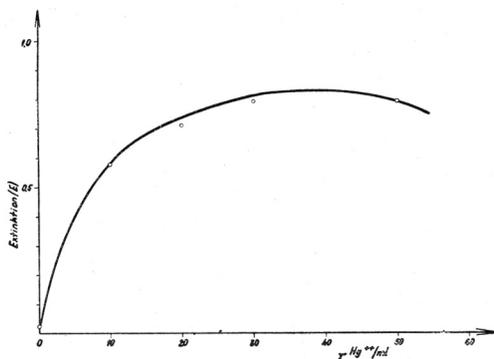


Abb. 1. Die Abhängigkeit der Extinktion der roten Farbe des Eisentriorthophenanthrolin-Komplexes von der Mercuri-Ionen Konzentration.

Sl. 1. Ovisnost ekstinkcije željeznog-(II)-ortofenantrolin kompleksa o koncentraciji živinih iona.

Nach 10 Minuten blieb die Lösung farblos. Das negative Ergebnis dieses Blindversuches zeigt deutlich, dass die rote Farbe, die wir nach Zusatz der Mercuri-Ionen und des Phenanthrolins zu Pentacyanoaquoferrat(II) erhielten, nicht von einem eventuell entstandenen Komplex zwischen Phenanthrolin und Pentacyanoaquoferrat(II) stammt, sondern dass es sich hier wirklich um den Nachweis des Fe⁺⁺-Ions handelt.

In Gegenwart der Mercuri-Ionen ist die Reaktion im Dunkeln ziemlich langsam und wird durch Erwärmung auf 60°C beschleunigt. Durch die Stoffe, welche die Mercuri-Ionen binden, wie z. B. H₂S und Komplexon, wird die Reaktion vollständig gehemmt. Bei der ungehemmten Reaktion verwandelt sich im Laufe einiger Tage die rote Farbe allmählich in blau. Dies geschieht jedoch nur im Falle wenn es sich um sehr kleine Mengen (einige γ) der Mercuri-Ionen handelt, bei grösseren Mengen dieses Ions wird das Ferrocyanid vollständig zersetzt und in diesem Falle kommt es nicht zur Farbenveränderung, sondern die Lösung bleibt rot. Wenn man die Lösung auf 60°C erwärmt, verläuft die Reaktion in Gegenwart etwas grösserer Mengen der Mercuri-Ionen (bis zu 50 γ/ml) vollständig und schon nach 2 Minuten kann man mit FeCl₃ kein unzersetztes Ferrocyanid mehr nachweisen.

Für die hier dargelegte Reaktion ist die optimale Konzentration von Kaliumferrocyanid und auch ein optimaler *pH*-Wert erforderlich. Es ist am besten, dass der *pH*-Wert der Lösung zwischen 2,55—2,65 liegt. Ist die Lösung zu sauer, dann ist die Farbe weniger intensiv oder sie bleibt überhaupt aus.

Unsere weiteren Versuche zeigten, dass die Extinktion unserer Lösungen eine Funktion der Mercuri-Ionenkonzentration ist, wie man dies klar aus Fig. 1 ersehen kann. Jede Probe für diese quantitative Bestimmung wurde 20 Minuten bei 60°C stehen gelassen und dann mit dem Lumetron Photometer Modell 402-E auf Transparenz geprüft. In Fig. 1 haben wir die Extinktion gegen die Mercuri-Ionenkonzentration aufgetragen. Als Filter verwendeten wir den für die Wellenlänge 515 m μ . Bezeichnen wir die Extinktion *E* des reinen Wassers mit 0, dann ist der *E*-Wert der Blindprobe 0,027 und die Proben mit 10, 20, 30, 40 und 50 γ Hg⁺⁺/ml hatten den Wert der Reihe nach 0,578; 0,710; 0,791; 0,854; 0,793. Wir sehen, dass die Intensität der Farbe bei 40 γ Hg am grössten ist, weil die Kurve der Extinktion hier ein flaches Maximum zeigt.

Den Beweis, dass sich auch in den wässrigen Lösungen des Pentacyanoaquoferrats(II) in der Gegenwart der Hg⁺⁺-Ionen die Ferro-Ionen bilden, haben wir durch folgende Versuche erbracht. Aus Nitroprussidnatrium mit Natronlauge und Hydroxylamin^{5a} haben wir Na₃[Fe(CN)₅H₂O] bereitet. Die Reaktion verläuft nach folgender Summengleichung:



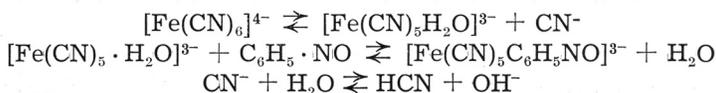
Nach Reinigung der Substanz gibt man zu der verdünnten Lösung etwas 0,1 *N* HCl, 1 ml der Hg⁺⁺-Ionen-Lösung, (10 γ /ml) und Phenanthrolin zu. Die Lösung wird bei 60°C gehalten. Nach 10 Minuten entwickelte sich die charakteristische rote Farbe des Eisen(II)-Phenanthrolinkomplexes.

DISKUSSION DER RESULTATE

Wie schon in Verbindung mit anderen Arbeiten aus unserem Institut auf diesem Gebiete erwähnt wurde, bestätigen die oben dargelegten Versuche unsere früher gegebene Deutung des Zerfalles des Ferrocyanid-Anions unter dem Einfluss des Lichtes und der Mercuri-Ionen, nach welchen dieser Zerfall summarisch im Sinne der Gleichung (2) verläuft. Wir haben uns auch der Auffassung von Haber und Foster² angeschlossen, nach welcher sich das Gleichgewicht im Lichte im Sinne der vergrösserten Zersetzung des Ferrocyanidanions verschiebt, d. h. unter dem Einflusse des Lichtes vergrössert sich die Ferro-Ionenkonzentration. Es wurden aber schon vor längerer Zeit auch andere Auffassungen der reversiblen Reaktion (1) dargelegt. So haben Baudisch und Bass⁶, Baudisch⁷ und Iimori⁸ die Bildung des Aquopentacyanoaquoferrats(II) postuliert, welche Verbindung durch Hydrolyse der Ferrocyanidanions entstehen sollte.

Wir bemerken aber auch, dass Baudisch⁷ ausdrücklich die Bildung von Ferro-Ionen neben den Pentacyanoaquoferrat(II)-Ionen im Lichte betont. Er sagt wörtlich: »In einer neutralen oder schwach kohlensauren luftfreien Ferrocyanidkaliumlösung bilden sich im Kohlenbogenlicht oder im direkten Sonnenlicht gewöhnliche Ferro-Ionen neben Pentacyanoaquoferrat-Ionen«. Nach der Auffassung von Baudisch erzeugt das Licht in der schwach sauren Lösung momentan Ferro-Ionen, welche mit Ferrocyanidkalium bzw. mit dem im Licht gebildeten Kaliumpentacyanoaquoferrat reagieren und schneeweisse Ferroferrocyanide bilden. Baudisch fand auch dass Pentacyanoaquoferrat(II) mit Nitrosobenzol einen sehr stabilen violetten Komplex bildet. Dieser Auffassung

der Reaktion schloss sich Ašperger mit Mitarbeitern⁹ an. Nach dieser Auffassung soll der ganze Prozess durch folgende Reaktionen dargestellt werden.



Diese Reaktionsfolge kann indessen die Entstehung der blauen Farbe unter dem Einflusse der Mercuri-Ionen auf schwach saure Ferrocyanidlösungen nicht erklären, denn die Alkalisalze der Eisenpentacyanide sind nicht blau, die blauen Verbindungen aber entstehen nur in Gegenwart der Ferri-Ionen.

Hier scheint es uns erforderlich zu sein nochmals eine wichtige Bemerkung zu machen, welche eigentlich aus unseren früheren Arbeiten klar hervorgeht, aber dennoch, wie uns scheint, nicht genügend beachtet wurde. Die einfache Tatsache, dass die Zersetzung des Ferrocyanid-Anions in schwach sauren Lösungen durch winzige Mengen der Mercuri-Ionen zu blauen Verbindungen führt, ist nicht nur ein Beweis für das Vorhandensein der Mercuri-Ionen, sondern auch für die Anwesenheit der Ferri-Ionen welche durch Oxydation mit Luftsauerstoff aus Ferro-Ionen entstanden sind.

Überlegt man noch dazu, dass in der Zeit, wo die erste blaue Färbung auftritt, ein unverhältnismässig kleiner Teil des Ferrocyanid-Anions reagierte, so ist wohl die Behauptung, dass das lösliche Berlinerblau entsteht, gerechtfertigt.

Auch unser oben angeführter Beweis, dass sich aus Pentacyanoaquoferat(II) in Gegenwart der Mikromengen der Hg^{++} -Ionen oder durch Lichteinwirkung, Fe^{++} -Ionen bilden, scheint uns unzweideutig auf die Tatsache hinzuweisen dass in schwach sauren reinen Ferrocyanidlösungen Ferro-Ionen entstehen. Einen direkten Beweis für diese Tatsache haben wir schon vor einigen Jahren erbracht, aber noch nicht veröffentlicht, weil wir die ganze Sache quantitativ verfolgen wünschen. In einem stark evakuierten Gefäss bildet sich nämlich in schwach saueren Lösungen ein fast weisser Niederschlag von Ferro(II)Hexacyanoferrat(II). Für die Erklärung dieser Tatsache, ist das Reaktionsschema nach Ašperger und Mitarbeitern ungenügend.

Es ist selbstverständlich, dass sich die Sache grundsätzlich ändert, wenn man der Lösung Nitrosobenzen zugibt. Die in kleinen Mengen intermediär gebildeten Aquopentacyanide werden dadurch fixiert, aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt und so die Möglichkeit zur Entstehung weit grösserer Mengen des Nitrosobenzenkomplexes gegeben. Wegen der unverhältnismässig grösseren Stabilität dieser Verbindung ist es sehr wahrscheinlich, dass die Mercuri-Ionen auf den Nitrosobenzen-Eisenpentacyanidkomplex keinen nennenswerten zersetzenden Einfluss mehr ausüben.

Wir möchten noch betonen, dass gemäss der Gleichung (2) mit dem Fortschritt der Reaktion das pH der Lösung ansteigt (bis zu pH 6,5), so dass die Reaktion nicht zu Ende verläuft. Nach einigen Tagen sammelt sich der blaue Niederschlag am Boden des Gefässes an und die obenstehende Lösung ist grünlichgelb. In dieser Lösung oberhalb des Niederschlages kann man mit FeCl_3 noch unzersetztes $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ nachweisen. In derselben Lösung kann man

mit Nitrosobenzol nur sehr geringe Mengen von $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ nachweisen. Wenn man zu dieser Lösung etwas HCl zugibt, dann bildet sich von neuem der blaue Niederschlag. Ausserdem entwickelt sich reichlich HCN.

IZVOD

O dokazu feroiona u vodenim pentacijanoakvo- i heksacijanoferat(II) otopinama pod utjecajem svijetla i merkuri-iona

Tomislav Pinter i Vinka Karas

1) Tumačenje, navedeno u prijašnjim radovima, da katalitički raspad vodenih otopina ferocijanidnog aniona vodi do stvaranja topljivog berlinskog modrila, potvrđeno je direktnim dokazom feroiona u tim otopinama nastajanjem crvenog kompleksa s fenantrolinom.

2) Stvaranje berlinskog modrila, odnosno kompleksnih modrih spojeva, nužno dovodi do zaključka, da intermedijarno iz dijela ferocijanida nastaje fero-ion, koji oksidacijom s uzduhom daje feri-ion i konačno topljivo berlinsko modrilo.

3) Ovaj zaključak nipošto ne isključuje stvaranje pentacijanoakvoferoata iz jednog dijela ferocijanidnog aniona.

4) Dokazano je da se i pentacijanoakvoferat(II) raspada pod utjecajem Hg^{++} -iona i svijetla i da se i u tim otopinama može s otopinom fenantrolina kod pH 2,6 dokazati prisutnost feroiona.

ZAVOD ZA PRIMJENJENU KEMIJU
MEDICINSKI FAKULTET
ZAGREB

Primljeno 20. aprila 1956.

LITERATUR

1. T. Pinter, *Farm. Vjesnik* **23** (1933) 900. *Chem Zentr.* **1934.** I. 1169.
2. F. Haber und A. Foster, *Chem. Ztg.* **29** (1905) 652. zit. Baudisch und Bass, *Ber.* **55** (1922), 2698.
3. T. Pinter, *Farm. Vjesnik* **30** (1940) 923. *Chem. Zentr.* **1941.** I. 1708. *C. A.* **37** (1943) 2303.
4. T. Pinter und V. Karas, *Kolloid Z.* **142** (1955) 107.
5. T. Pinter und. H. Dresner, *Mikrochim. Acta* **1955**, 803.
- 5a R. Abegg, Fr. Auerbach und I. Koppel, *Handbuch der anorganischen Chemie*, Band IV. III. Abt. II. Teil, B. Leipzig 1930. Seite 598.
6. O. Baudisch und L. W. Bass, *Ber.* **55** (1922) 2698.
7. O. Baudisch, *Ber.* **62** (1929) 2706.
8. Iimori, *Z. anorg. Chem.* **167** (1927) 157.
9. S. Ašperger, I. Murati und O. Čupahin, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1041; S. Ašperger und D. Pavlović, *J. Chem. Soc.* **1955**, 1449.