

94. Edgar Wedekind und Heinrich Fischer: Das Verhalten von gefälltem Eisen(III)-oxydhydrat gegen Blausäure; ein Fall von Reaktions-Unterschieden im Zusammenhang mit mehreren Alterungs-Stufen des Metalloxydhydrates.

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 3. Januar 1927.)

Vor kurzem wiesen E. Wedekind und W. Albrecht¹⁾ in einer Untersuchung über die Kennzeichnung der verschiedenen Arten von Eisen(III)-oxyden und Eisen(III)-oxydhydraten durch ihre unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften darauf hin, daß auch Unterschiede gewisser Eisenoxydhydrate in Bezug auf das Sorptionsvermögen bestehen: als ein sehr merkwürdige Reagens nach dieser Richtung hatte sich Blausäure erwiesen, welche mit einigen Eisenoxydhydraten ein schwarzes Produkt liefert, während andere Sorten gegen dieses Reagens indifferent sind.

Inzwischen haben wir uns bemüht, die hierbei eintretenden Vorgänge und die Natur des erwähnten schwarzen Produktes aufzuklären. Dabei hat sich zunächst Folgendes gezeigt: Als Substrat wurde seinerzeit fast ausschließlich das nach R. Willstätter²⁾ hergestellte Eisenoxydhydrat benutzt. Es ergab sich, daß lediglich frisch hergestellte Präparate nach dem Übergießen mit wäßriger Blausäure allmählich schwarz werden, während ältere Präparate, d. h. solche, welche mindestens etwa 6 Wochen alt sind, den Effekt nicht zeigen, auch wenn man sie mit der Blausäure längere Zeit stehen läßt. Diese Beobachtung wies schon auf ausgesprochene Alterungs-Erscheinungen des Substrates hin, die inzwischen auch von Hrn. Dr. Albrecht³⁾ auf magnetischem Wege verfolgt worden sind; als nun eine ganz frisch hergestellte Eisenoxydhydrat-Paste mit einer 4-proz. wäßrigen Blausäure stehen blieb, zeigte sich schon nach 3—4 Stdn. neben dem allmählichen Schwarzwerden des Gels eine intensive Rotviolett-färbung der überstehenden Flüssigkeit. Diese sofort in die Augen fallende Violett-färbung bleibt indessen bei einem Gel, das etwa 20 Tage alt ist, fast völlig aus, um bei noch älteren Präparaten überhaupt nicht mehr sichtbar zu werden. Präparate, die nun mindestens 5—6 Wochen alt sind, zeigen weder Violett-färbung der überstehenden Flüssigkeit, noch ein Schwarzwerden des Bodenkörpers. Die einzige erkennbare Veränderung besteht bei sehr langem Stehen in einem feinen blauen Hauch an der Berührungsfläche zwischen Gel und Flüssigkeit. Damit dürften unseres Wissens zum ersten Male Alterungs-Erscheinungen in mehreren Stufen festgestellt sein. Über die Natur der im Jugendstadium neben dem schwarzen Produkt mit einer immer größer werdenden Verzögerung auftretenden Violett-färbung der überstehenden Flüssigkeit läßt sich einstweilen nichts Näheres sagen; es konnte bisher nur festgestellt werden, daß die von dem schwarzgefärbten Gel abfiltrierte, farbige Flüssigkeit sich anscheinend unverändert zur Trockne eindampfen läßt. Der Trockenrückstand bildet amorphe, ins Violett spielende, schwarzgefärbte Krusten, die sich in Wasser wieder mit der unveränderten violetten Färbung auflösen; die Lösung

¹⁾ B. 59, 1730 [1926]. ²⁾ B. 57, 1498 [1924].

³⁾ Magnetochemische Untersuchungen mit besonderer Berücksichtigung der Eisen-(III)-oxyde und der Eisen(III)-oxydhydrate; Inaugural-Dissertat. der Universität Bonn, 1926.

reagiert nicht sauer und gibt mit Schwermetallsalzen keine Fällungen. Irgendeine Beziehung oder gar Identität mit den längst bekannten Prussisalzen⁴⁾ scheint nicht zu bestehen.

Folgende Tabelle veranschaulicht die beobachteten zeitlichen Änderungen:

je 1 ccm frische Eisenoxydhydrat-Paste + 10 ccm 1.5-proz. Blausäure.

Alter der Paste in Tagen		Dunkelfärbung nach ca.	Violettärbung nach ca.
1. Stufe	0 ^{a)}	15 Min.	36 Std. (mit anschließendem [Übergang in Blau])
2. Stufe	1	15 „	24 „
	2	20 „	24 „
	3	20 „	24 „ (schwach)
	4	30 „	48 „
	5	30 „	48 „
	7	40 „	48 „ (schwach)
	9	60 „	72 „
3. Stufe	12	60 „	72 „
	15	90 „	144 „
	25	24 Std.	∞
4. „	49	∞	„

Hierzu ist Folgendes zu bemerken: Die zeitlichen Angaben sind natürlich an sich schon unsicher, namentlich in Bezug auf das Eintreten der Dunkelfärbung, die sich nicht genügend scharf erkennen läßt. Ebenso wenig sind die Zahlen stets reproduzierbar, da nicht jede Paste entsprechend kleinen — meist unbewußten — Abweichungen bei der Darstellung mehr oder weniger größere zeitliche Unterschiede aufweisen wird.

Die natürliche Alterung kann durch Temperatur-Erhöhung sehr beschleunigt werden: eine 25 Tage alte Paste wurde unter Wasser 3 Std. im kochenden Wasserbade erwärmt; nach dem Erkalten wurde sie beim Behandeln mit Blausäure — auch bei längerem Stehen — nicht schwarz, ebenso blieb natürlich die Violettärbung der überstehenden Flüssigkeit aus.

Wichtig erschien uns auch die Aufklärung der Natur des im ersten und zweiten Alterungs-Stadium gebildeten schwarzen Produktes. Dieses wurde nach gründlichem Auswaschen mit Wasser zur Entfernung anhaftender Blausäure der Aceton-Trocknung bei 25⁰) in bekannter Weise unterworfen.

Die Analyse dieses Produkts führte zu folgenden Zahlen: 0.1716 g Sbst.: 0.0276 g CO₂, 0.0619 g H₂O. — 0.0945 g Sbst.: 0.0157 g CO₂, 0.0378 g H₂O. — 0.0660 g Sbst.: 0.0436 g Fe₂O₃. — 0.1440 g Sbst.: 0.0575 g Fe₂O₃. — 0.1088 g Sbst.: 4.00 ccm N (20⁰, 751 mm).

Gef. C 4.39, 4.52, H 4.03, 4.36, Fe 36.54, 36.20, N 4.23.

Das schwarze Gel enthält somit im Mittel 38% Wasser. Außerdem wurde eine Ferrocyanid-Bestimmung nach W. Murdoch Cumming und W. Good⁷⁾ ausgeführt.

0.1409 g Sbst.: 0.0056 g Fe₂O₃, entspr. 0.01487 g Fe(CN)₆ = 10.55% Ferrocyanid.

Aus diesen Zahlen ließ sich zunächst nur schließen, daß in dem schwarzen Gel eine Ferrocyan-Verbindung vorhanden ist. Daß diese in Form von

⁴⁾ vergl. unter anderem A. 312, 18 [1900].

⁵⁾ In diesem ersten Stadium geht die Violettärbung nach ca. 60 Std. in ein ziemlich reines Blau über; in späteren Stadien bleibt die Erscheinung aus.

⁶⁾ B. 57, 1082 [1924].

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 1924—1928.

Berliner Blau vorliegt, ergab sich aus der Beobachtung, daß das schwarze Produkt beim Behandeln mit wäßriger Oxalsäure eine intensiv blaue Lösung gibt; mit verd. Salzsäure tritt ebenfalls Blau- bzw. Grünfärbung auf. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das Berliner Blau aus; nach dem Abfiltrieren desselben kann man im Filtrat nur Eisen(III)-Ionen nachweisen. Da das ursprüngliche Reaktionsprodukt intensiv schwarz aussieht, konnte in demselben aber wiederum nicht ein eigentliches Berliner Blau vorliegen: der niedrige Kohlenstoffgehalt und der hohe Eisengehalt deuten auf eine komplexe Sorptionsverbindung von Berliner Blau mit Eisen(III)-oxyd hin. Diese Vermutung bestätigte sich, als frisch hergestelltes Eisenoxydhydrat mit dem flüssigen Hydrosol von Berliner Blau geschüttelt wurde: hierbei entfärbte sich beim ruhigen Stehen die überstehende Flüssigkeit, während der Bodenkörper genau so schwarz wurde, wie das direkt mit Blausäure gewonnene schwarze Gel. Besonders interessant ist, daß ein ebenfalls kolloider organischer und negativ geladener Farbstoff, wie Wasserblau, beim Schütteln mit Eisenoxydhydrat-Paste eine schwarze Sorptionsverbindung bildet⁸⁾. Andererseits bleibt die charakteristische Schwarzfärbung aus, wenn Eisenoxydhydrat mit einem (nicht kolloiden) blauen Farbstoff, wie z. B. Thenards Blau⁹⁾, naß verrieben wird. Damit dürfte erwiesen sein, daß das schwarze Produkt eine irreversible Sorptionsverbindung von Eisen(III)-oxydhydrat mit kolloidem Berliner Blau ist, welche eine gewisse Ähnlichkeit hat mit den irreversiblen Sorptionsverbindungen, die aus negativ geladenen Farbstoffen mit entgegengesetzt geladenen, anorganischen Gelen gebildet werden¹⁰⁾.

Die Entstehung des Berliner Blaus bei der Einwirkung von Blausäure auf Eisenoxydhydrat wäre dann wohl so zu verstehen, daß in erster Phase die Blausäure das Eisen(III)-oxyd zu Eisen(II)-oxyd reduziert, welches sich dann in der überschüssigen Blausäure zu Ferrocyanwasserstoffsäure löst. Diese verbindet sich darauf in zweiter Phase mit dem im Überschuß vorhandenen Eisen(III)-oxydhydrat zu Berliner Blau, welches sich dann in letzter Phase sofort mit dem noch vorhandenen Eisen(III)-oxydhydrat in der oben angedeuteten Weise zu der schwarzen, irreversiblen Sorptionsverbindung vereinigt. Die eingangs erwähnten, unterschiedlichen Alterungsstufen bzw. die augenfälligen Verschiedenheiten der Reaktionsgeschwindigkeiten sind zweifellos nur auf die erste Reaktionsphase, d. h. auf die primäre Reduktion des Eisen(III)-oxydes durch Blausäure, zu beziehen. Daß die zweite und dritte Reaktionsphase durch Alterung des Gels nicht beeinflußt werden, geht aus der Beobachtung hervor, daß Eisenoxydhydrat-Paste im letzten Alterungs-Stadium, die also nicht mehr mit Blausäure reagiert, dennoch mit kolloidem Berliner Blau die schwarze Sorptionsverbindung bildet.

Daß die verschiedentlich angeführten Alterungs-Erscheinungen nicht ausschließlich mit der Veränderung der Oberfläche zusammenhängen, scheint aus der Tatsache hervorzugehen, daß frisch hergestellte und ältere Präparate von flüssigem Eisenoxyd-Hydrosol trotz der darin anzunehmenden,

⁸⁾ Über das Verhalten einiger anderer Metalloxyd-Hydrate gegen Berliner Blau-Hydrosol vergl. die auf S. 544 folgende Abhandlung.

⁹⁾ Auch wasser-unlösliches Berliner Blau liefert beim nassen Zerreiben mit Eisenoxydhydrat-Paste lediglich eine unansehnliche Mischfarbe.

¹⁰⁾ vergl. die ausführlichere Arbeit von Rheinboldt und Wedekind, Kolloidchem. Beih. 17, 115 ff. [1922].

äußerst feinen Verteilung mit Blausäure auch bei längerem Stehen keine Schwarzfärbung hervorrufen; hierbei bildet sich lediglich nach etwa 48 Stdn. eine Gallerte, die beim Umschütteln in braune, etwas grünlich aussehende Flocken zerfällt.

Es wird die Aufgabe weiterer Untersuchungen sein, durch andere Methoden, namentlich mit Hilfe von Röntgen-Strahlen¹¹⁾, die eigentlichen Ursachen der beobachteten Erscheinungen aufzuklären.

95. Edgar Wedekind und Heinrich Fischer: Über das Verhalten von Berliner-Blau-Sol gegen einige Metalloxydhydrate.

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 4. Januar 1927.)

Das in der voranstehenden Untersuchung geschilderte, eigenartige Verhalten von Berliner-Blau-Sol gegen Eisen(III)-oxydhydrat-Paste gab Veranlassung, eine Anzahl anderer Metalloxydhydrate in Bezug auf ihr Verhalten gegen das Hydrosol des Berliner Blaus zu prüfen. Dabei ergab sich, daß die in den Bereich der Prüfung gezogenen Metalloxydhydrate sich durchaus uneinheitlich verhalten. Einige sorbieren das Berliner Blau aus seiner kolloiden Lösung überhaupt nicht; hierzu gehören: Titansäure, Wolframsäure, Tantalsäure und Bleioxydhydrat. Einige andere Metalloxydhydrate sorbieren hingegen ebenso schnell, wie das Eisenoxydhydrat, aber nach einiger Zeit verschwindet die Färbung des Substrates vollständig, ein Vorgang, der durch Erwärmen beschleunigt wird; hierher gehören die Oxydhydrate von Aluminium, Magnesium, Lanthan, Thorium, Cer, Neodym, Praseodym, Yttrium, Gadolinium und Erbium. Eine dritte Klasse von Metalloxydhydraten zeigt zwar keine sichtbare Sorption, ruft aber langsame Entfärbung der blauen kolloiden Lösung hervor; hierher gehören lediglich die Oxydhydrate des Zirkoniums und Dysprosiums, sowie das gelbe Quecksilberoxyd. Auffallend ist bei den zuletzt genannten Substraten, daß man durch starke Kühlung ein deutliches Sorptionsstadium nachweisen kann. Bei 0° färben sich die Substrate unter völliger Entfärbung der darüber stehenden Flüssigkeit. Nach dem Herausnehmen aus dem Kältebad verschwindet die Färbung der Substrate in dem Maße, wie die Zimmer-Temperatur erreicht wird, und zwar irreversibel.

Versucht man sich über die Ursache dieser Erscheinungen Rechenschaft zu geben, so ist das Ausbleiben jeder Sorption bei Titan-, Molybdän-, Tantal- und Wolframsäure verständlich, da diese Substrate negativ geladen sind (kolloides Berliner Blau ist ebenfalls negativ geladen). Auffallend ist aber die Reaktionslosigkeit des Bleioxydhydrates, welches saure organische Farbstoffe sorbiert¹⁾.

Die oben erwähnten Oxydhydrate, welche Berliner Blau ohne weiteres sorbieren, verhalten sich entsprechend den von Rheinboldt und Wedekind aufgestellten Regeln. Nicht ohne weiteres verständlich ist das Verhalten der drei Substrate, welche nur bei 0° sorbieren und bei erhöhter Temperatur Ent-

¹¹⁾ vergl. die Untersuchungen von J. Böhm, Ztschr. anorgan. Chem. **149**, 210 [1925], sowie von O. Baudisch und Lars A. Welo, Philosoph. Magaz. [6] **50**, 399 [1925].

¹⁾ vergl. H. Rheinboldt und E. Wedekind, Kolloidchem. Beih. **17**, 176 [1922].