

## Berlinerblau und Turnbüllsblau. I;

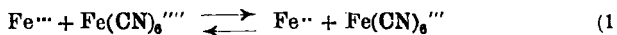
von

**Erich Müller und Theophil Stanisch.**

### Einleitung.

Über die Zusammensetzung der als Berlinerblau und Turnbüllsblau bezeichneten Verbindungen, welche beim Mischen der Lösungen einfacher Ferrisalze mit denen der komplexen Ferrocyanalkalisalze einerseits, der Lösungen einfacher Ferrosalze mit denen der komplexen Ferricyanalkalisalze andererseits sich bilden, herrscht trotz sehr zahlreicher Untersuchungen heute noch eine unbefriedigende Unklarheit, die um so mehr in Erscheinung tritt, je mehr man sich bemüht, die Resultate der verschiedenen Forscher in Einklang zu bringen.

Viele, selbst neuere Lehrbücher geben an, daß das Berlinerblau ein Ferriferrocyanid, das Turnbüllsblau ein Ferroferricyanid sei, die man sich dann in der Weise entstanden zu denken hätte, daß Ferriion und Ferrocyanion oder Ferroion und Ferricyanion beim Zusammentreffen in wäßriger Lösung sich ausfällen. Diese Ansicht ist zwar die ursprünglichste und nächstliegende, indessen ist gegen dieselbe von verschiedenen Seiten eingewendet worden, daß Ferri- und Ferrocyanion, noch ehe sie sich vereinigen, sich in Ferro- und Ferricyanion umwandeln und letztere eine Verbindung eingehen können und umgekehrt, daß mit anderen Worten die Reaktion:



beim Zusammentreffen der entsprechenden Ionen sowohl von links nach rechts, als auch von rechts nach links verlaufen kann.

Dann kann nämlich, ob man nun z. B. Ferrichlorid und Ferrocyanalkalium oder Ferrochlorid und Ferricyanalkalium in Lösung mischt, ebensowohl ein Ferriferrocyanid, als auch ein Ferroferricyanid gebildet werden, wodurch die Ansicht über

die Zusammensetzung des Berlinerblau und Turnbullsblau, die oben als die nächstliegende bezeichnet wurde, anfechtbar wird.

Wir werden denn auch weiter unten zeigen, daß bei der durch Gl. 1 gegebenen Reaktionsmöglichkeit in jedem Falle entweder nur Ferricyanide oder nur Ferrocyanide entstehen können. Dies haben bereits Hofmann<sup>1)</sup> und seine Mitarbeiter richtig heraus gefühlt. Wir kommen auf Grund physikochemischer Überlegungen zu demselben Schluß wie diese, daß es sich nämlich bei den blauen Verbindungen stets um Ferrocyanide handelt. Dagegen wird deren Behauptung, daß lösliches Berlinerblau und lösliches Turnbullsblau einerseits und unlösliches Berlinerblau und Turnbullsblau andererseits identisch seien, durch unsere Versuche widerlegt.

### Theoretisches.

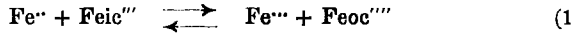
1. Bezeichnungsweise: Das Eisen kommt in den in Rede stehenden Verbindungen teils im Komplex mit 6 CN verbunden, teils als Eisenion vor. Im ersten Falle soll es intraradikal, im letzten extraradikal genannt werden. Als Symbol für das intraradikale wird im folgenden  $\text{Fec}$ , für das extraradikale  $\text{Fe}$  gesetzt, wenn im Zweifel gelassen wird, ob das Eisen zwei- oder dreiwertig ist. Soll hingegen auch hierüber eine Aussage gemacht werden, so wird für das zweiwertige ein  $o$ , für das dreiwertige ein  $i$  hinter  $\text{Fe}$  gesetzt.

Für Ferrocyankalium wird z. B. geschrieben  $\text{K}_4\text{Feoc}$  statt  $\text{K}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ , für Ferricyankalium  $\text{K}_3\text{Feic}$  statt  $\text{K}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ , entsprechend für die Ionen  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6''' = \text{Feoc}'''$  und  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6''' = \text{Feic}'''$  und z. B. für eine Verbindung  $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 = \text{Fei}_4\text{Feoc}_3$ .

Für die einfachen Ionen des zwei- und dreiwertigen Eisens sind die üblichen Symbole  $\text{Fe}^{\cdot}$  und  $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$  beibehalten worden, ebenso für Ferro- und Ferrichlorid die Symbole  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{FeCl}_3$ . Soll schlechthin von zwei- bzw. dreiwertigem Eisen die Rede sein, ohne Rücksicht darauf, ob extra- oder intraradikal, so wird das durch die Zeichen  $\text{Fe}^{\text{II}}$  und  $\text{Fe}^{\text{III}}$  zum Ausdruck gebracht.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 337, 1.

2.  $\text{Fe}^{2+}$  steht zu  $\text{Feic}^{3+}$  und  $\text{Feoc}^{4+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  im Verhältnis von Reduktions- zu Oxydationsmittel. Die Reaktion



ist umkehrbar; im stabilen Gleichgewicht aber ist nur ein ganz bestimmtes Verhältnis der sich an demselben beteiligenden Stoffe möglich, d. h. es muß sein:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{Feoc}^{4+}]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Feic}^{3+}]} = k. \quad (\text{A})$$

Die Klammern bedeuten Konzentrationen. Die Gleichgewichtskonstante  $k$  läßt sich auf Grund vorliegender elektrochemischer Daten nach dem Vorgang von R. Abegg<sup>1)</sup> berechnen.

Die Tendenz der Ferriionen, unter Abgabe positiver Ladungen in Ferroion überzugehen, ist:

$$+ 0,71 + 0,058 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \text{ Volt}^2, \quad (\text{B})$$

diejenige der Ferrocyanionen, unter Aufnahme der von Ferriion abgegebenen positiven Ladungen sich in Ferricyanion zu verwandeln, ist:

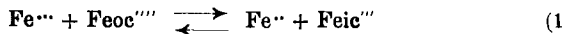
$$- 0,41 - 0,058 \log \frac{[\text{Feic}^{3+}]}{[\text{Feoc}^{4+}]} \text{ Volt}^2 \quad (\text{C})$$

Gleichgewicht kann nur bestehen, wenn die Summe beider Tendenzen gleich Null ist:

$$+ 0,71 - 0,41 + 0,058 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{Feoc}^{4+}]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Feic}^{3+}]} = 0,$$

$$k = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{Feoc}^{4+}]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Feic}^{3+}]} = \text{rund } 10^{-5}, \quad (\text{A}')$$

d. h. das Gleichgewicht:



liegt praktisch vollständig auf der rechten Seite.

3. Dieses Resultat könnte zu dem Schluß verleiten, daß beim Mischen einer Ferrisalz- und Ferrocyanalkiumlösung eine praktisch vollständige Umwandlung in Ferrosalz- und Ferricyanalkiumlösung stattfindet, während die letzten beiden praktisch unverändert bleiben, und daß infolgedessen in jedem

<sup>1)</sup> R. Abegg, Z. f. Elektrochem. 9, 569 (1908).

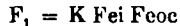
<sup>2)</sup> Z. f. phys. Chem. 26, 206 (1898) (rel. Zählung).

<sup>3)</sup> Schaum, Z. f. Elektrochem. 5, 316 (1899) (rel. Zählung).

Fälle die aus  $\text{Fe}^{+++}$  und  $\text{Feoc}^{++++}$  oder  $\text{Fe}^{++}$  und  $\text{Feic}^{+++}$  entstehenden Niederschläge, — das Berlinerblau und Turnbullsblau — Ferroferricyanide seien.

Ein derartiger Schluß wäre falsch. Aus der Beziehung A' könnte man nur dann mit Bestimmtheit folgern, daß  $\text{Fe}^{+++}$  und  $\text{Feoc}^{++++}$  sich in  $\text{Fe}^{++}$  und  $\text{Feic}^{+++}$  umwandeln und letztere unverändert bleiben, wenn die Ionen als solche in Lösung bleiben. Da dies aber erfahrungsmäßig nicht der Fall ist, sondern Ionen unter Niederschlagbildung die Lösung verlassen, so kann die Beziehung allein keinen bestimmten Aufschluß über das Geschehen geben, sondern dazu gehört wesentlich noch die Kenntnis der Löslichkeitsprodukte der Anionen und Kationen. Aus folgender Betrachtung wird dies klar.

4. Wir konnten (s. weiter unten) feststellen, daß beim Vermischen genau äquimolekularer Mengen sowohl von  $\text{Fe}^{++}$  mit  $\text{Feic}^{+++}$ , als auch von  $\text{Fe}^{+++}$  mit  $\text{Feoc}^{++++}$  ein blauer Niederschlag derselben empirischen Zusammensetzung  $\text{KFeFeC}$  entsteht. Es wurde weiter festgestellt, daß in diesem das Eisen zur einen Hälfte zwei-, zur anderen dreiwertig ist. Daraus folgt, daß der Körper nach



oder



zusammengesetzt sein muß, und es fragt sich nur, ob in dem einen Fall der eine, im anderen der andere gebildet wird, oder in beiden Fällen derselbe und welcher von beiden.

Denken wir uns diese beiden möglichen Verbindungen in folgender Weise dissoziierend:



so verlangt das Massenwirkungsgesetz für die mit  $F_1$  bzw.  $F_2$  gesättigten Lösungen:

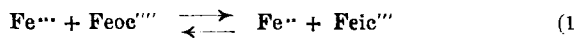
$$k_1 = [\text{K}^+] \cdot [\text{Fe}^{++}] \cdot [\text{Feoc}^{+++}]$$

$$k_2 = [\text{K}^+] \cdot [\text{Fe}^{++}] \cdot [\text{Feic}^{+++}]$$

Schüttelt man Wasser mit beiden festen Körpern  $F_1$  und  $F_2$  bis zur Sättigung, so wird deren Lösungstension ein Verhältnis:

$$\frac{[\text{Fe}^{++}] \cdot [\text{Feoc}^{+++}]}{[\text{Fe}^{++}] \cdot [\text{Feic}^{+++}]} = \frac{k_1}{k_2} = c \quad (D)$$

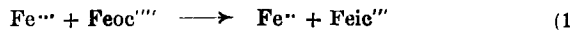
herstellen, die Reaktion:



ein Verhältnis:

$$\frac{[\text{Fe}^{\dots}] \cdot [\text{Feoc}^{\dots}]}{[\text{Fe}^{\dots}] \cdot [\text{Feic}^{\dots}]} = k = 10^{-5}. \quad (\text{A'}$$

Nur wenn  $c = k$  ist, werden  $F_1$  und  $F_2$  neben einander bestehen bleiben. Ist aber  $c > k$ , dann muß in der Lösung die Reaktion:



sich abspielen, wodurch sie übersättigt an  $F_2$ , ungesättigt an  $F_1$  wird:  $F_1$  geht in Lösung,  $F_2$  fällt aus, usf. Mit anderen Worten:  $F_1$  wandelt sich in  $F_2$  um,  $F_2$  ist allein beständig. Das Umgekehrte wird der Fall sein, wenn  $c < k$  ist, dann ist  $F_1$  allein beständig.

Im ersten Falle  $c = k$  wird dann auch beim Mischen der Lösungen von  $\text{Fe}^{\dots}$  mit  $\text{Feoc}^{\dots}$  oder von  $\text{Fe}^{\dots}$  mit  $\text{Feic}^{\dots}$  ein Gemisch von  $F_1$  und  $F_2$  entstehen, in dem das Mengenverhältnis beider von den Geschwindigkeiten, mit denen die Ionen zu den Niederschlägen zusammentreten und von der Geschwindigkeit, mit der sich das durch Gl. 1 gegebene Gleichgewicht einstellt, bestimmt wird. Im zweiten Falle,  $c > k$ , würden  $\text{Fe}^{\dots}$  mit  $\text{Feic}^{\dots}$  und  $\text{Fe}^{\dots}$  mit  $\text{Feoc}^{\dots}$  in Lösung gemischt (letztere nach voraufgegangener Umwandlung in  $\text{Fe}^{\dots}$  und  $\text{Feic}^{\dots}$ )  $\text{K Feo Feic}$  bilden, im dritten Falle,  $c < k$   $\text{Fe}^{\dots}$  mit  $\text{Feic}^{\dots}$  und  $\text{Fe}^{\dots}$  mit  $\text{Feoc}^{\dots}$  gemischt (erstere nach voraufgegangener Umwandlung in  $\text{Fe}^{\dots}$  und  $\text{Feoc}^{\dots}$ )  $\text{K Fei Feoc}$ .

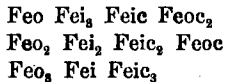
Daß  $c = k$  ist, kann als ausgeschlossen gelten und daher als sicher angenommen werden, daß es ganz gleichgültig ist, ob man  $\text{Fe}^{\dots}$  mit  $\text{Feic}^{\dots}$  oder  $\text{Fe}^{\dots}$  mit  $\text{Feoc}^{\dots}$  in äquimolekularen Mengen mischt: es muß ein und derselbe Körper entstehen. Ohne Kenntnis der Größe  $c$  bleibt nur die Frage offen, ob es sich um  $\text{K Fei Feoc}$  oder  $\text{K Feo Feic}$  handelt.  $c$  ist der Quotient der Löslichkeitsprodukte dieser beiden Körper und läßt sich nicht bestimmen, da eben nur einer beständig ist. Auch konnten wir keinen Weg finden, diese Größe aus anderen bekannten oder meßbaren Daten zu berechnen. Dagegen läßt sich auf folgende Weise ein hinreichendes Urteil über dieselbe gewinnen.

5. Wenn man  $Fe^{+++}$  in großem Überschuß mit  $Feoc^{+++}$  mischt, dann fällt ein Niederschlag der Zusammensetzung

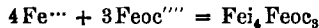


Wir konnten nämlich feststellen (s. w. u.), daß in diesem Niederschlag sowohl das intraradikale zum extraradikalen, als auch das zweiwertige zum dreiwertigen Eisen sich verhält wie 3:4.

Freilich würden diesem Resultate auch die Formeln

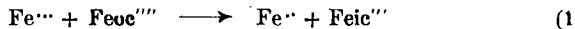


gerecht werden. Diese sind aber sehr unwahrscheinlich, besonders auch, weil in ihnen  $Fei$  und  $Feic$  nebeneinander vorkommt, so daß  $Fe^{+++}$  und  $Feic^{+++}$  sich gegenseitig ausgefällt haben müßten, was diese Ionen erfahrungsgemäß nicht tun. Man kann daher als sicher annehmen, daß der Niederschlag nach



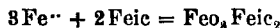
entstanden ist.

Trifft dieses zu, dann kann man die Existenz von Ferricyaniden überhaupt als ausgeschlossen halten. Denn wenn beim Zusammenbringen von  $Fe^{+++}$  und  $Feoc^{+++}$  diese sich einfach ausfällen und die nach A' zu erwartende Umwandlung in  $Fe^{++}$  und  $Feic^{+++}$  ausbleibt, so kann das nur daher kommen, daß das Löslichkeitsprodukt von  $Fe^{+++}$  und  $Feoc^{+++}$  derart klein ist, daß sich diese Ionen, indem sie als Niederschlag die Lösung verlassen, der Reaktion



entziehen.

Natürlich kann dann auch nicht ein Überschuß von  $Fe^{++}$  mit  $Feic^{+++}$  einfach nach



reagieren, was, wie später gezeigt wird, auch nicht der Fall ist.

Das Verhältnis

$$\frac{[Fe^{+++}] \cdot [Feoc^{+++}]}{[Fe^{++}] \cdot [Feic^{+++}]}$$

welches sich in einer mit den beiden Körpern  $Fe_4Feoc_3$  und  $Feo_3Feic_2$  zufolge ihrer Löslichkeit gesättigten Lösung herstellt, muß kleiner sein als  $10^{-5}$ , dem  $k$  der Beziehung A',

d. h.  $\text{Fe}_4\text{Feoc}_3$  muß ganz bedeutend schwerlöslicher sein als  $\text{Fe}_3\text{Feic}_2$ .

Dieses Resultat entspricht auch ganz dem, was man aus der A begg-Bodländerschen Elektroaffinitätstheorie erwartet. Nach dieser sind die  $\text{Fe}^{\text{---}}$ - und  $\text{Feoc}^{\text{---}}$ -Ionen verglichen mit den  $\text{Fe}^{\text{--}}$ - und  $\text{Feic}^{\text{--}}$ -Ionen die schwächeren, da sie auf demselben Atom oder Atomkomplex eine Ladung mehr enthalten. Infolgedessen wird auch die Löslichkeit von Verbindungen, die aus  $\text{Fe}^{\text{---}}$  und  $\text{Feoc}^{\text{---}}$  gebildet sind, kleiner sein, als von solchen, die aus  $\text{Fe}^{\text{--}}$  und  $\text{Feic}^{\text{--}}$  entstehen.

6. Zu dem Schlusse, daß Ferrocyanide in allen blauen Eisencyanverbindungen vorliegen, sind, wie schon erwähnt, auch Hofmann und seine Mitarbeiter gekommen, allerdings nicht auf Grund physikochemischer Überlegungen, sondern rein chemischer Beobachtungen. Es will uns indessen scheinen, als ob letztere nicht beweisend sind. Im wesentlichen stützen sie sich auf die Tatsache, daß die braune Lösung, welche beim Zusammentreffen von  $\text{Fe}^{\text{---}}$  und  $\text{Feic}^{\text{--}}$  entsteht, durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu Berlinerblau reduziert wird. Da Eisenchlorid durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht reduziert wird,  $\text{Feic}^{\text{--}}$  dagegen zu  $\text{Feoc}^{\text{---}}$ , so muß, nach ihrer Ansicht, das durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus Ferriferrocyanidlösung fallende Berlinerblau ein Ferriferrocyanid sein.

Dem gegenüber ist aber auf die Beziehung A' hinzuweisen, nach der  $\text{Fe}^{\text{---}}$  und  $\text{Feoc}^{\text{---}}$  in Lösung sich fast völlig in  $\text{Fe}^{\text{--}}$  und  $\text{Feic}^{\text{--}}$  umwandeln. Erzeugt man also in einer Lösung, in der sich  $\text{Fe}^{\text{---}}$  und  $\text{Feic}^{\text{--}}$  befindet, durch  $\text{H}_2\text{O}_2$   $\text{Feoc}^{\text{---}}$ , so könnte sich die Reaktion



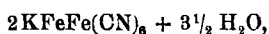
abspielen und  $\text{Feic}^{\text{--}}$  mit  $\text{Fe}^{\text{--}}$  als Ferriferrocyanid in den Niederschlag gehen. Nur dann wird das nicht der Fall sein, wenn  $\text{Fe}^{\text{---}}$  und  $\text{Feoc}^{\text{---}}$  sich dieser Reaktion durch Niederschlagsbildung entziehen, wenn mit anderen Worten das Löslichkeitsprodukt des Ferriferrocyanids wesentlich kleiner ist, als das des Ferriferrocyanids, wofür sie keinen Beweis oder plausiblen Grund erbracht haben. Vielmehr wird das erst durch unsere obigen Betrachtungen wenn auch nicht sicher gestellt, so doch im höchsten Grade wahrscheinlich gemacht.

7. Damit ist indessen zunächst auch nur entschieden, daß in den blauen Eisencyanverbindungen das Eisen des Eisencyancomplexes stets zweiwertig ist. Die andere Frage nach der näheren Zusammensetzung der unter den verschiedensten Bedingungen fallenden blauen Niederschläge wird dagegen nicht beantwortet.

Hofmann und seine Mitarbeiter finden diesbezüglich folgendes. Mischt man Lösungen von

Ferrocyankalium (1 Mol.) und Ferrisalz (weniger als 1 Mol.) oder

Ferricyankalium (1 Mol.) und Ferrosalz (weniger als 1 Mol.), so entstehen blaue Körper von der empirischen Zusammensetzung:

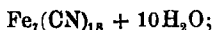


welche in Wasser löslich und identisch sind; da es sich um Ferrocyanide handeln soll, also  $2\text{KFeFeoc} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (in unserer Schreibweise s. S. 82).

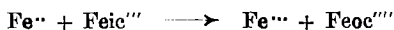
Mischt man Lösungen von

Ferrocyankalium und Ferrisalz oder Ferri- + Ferrosalz (im Überschuß) oder

Ferricyankalium und Ferrosalz (Überschuß) ohne überschüssige Säure, so entstehen in der Kälte blaue Körper, welche in Wasser schwer löslich und ebenfalls identisch sind, von der empirischen Zusammensetzung:

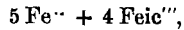


da es sich um Ferrocyanide handeln soll, also  $\text{Fe}_4\text{Feoc}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  (in unserer Schreibweise). Diese Angaben beziehen sich einmal nicht auf genau bestimmte Mischungsverhältnisse und sind von vornherein, wenigstens was die Identität der unlöslichen blauen Verbindungen anbetrifft, sehr unwahrscheinlich. Wenn bei der Reaktion zwischen  $\text{Fe}^{++}$  im Überschuß und  $\text{Feic}^{+++}$  derselbe Körper,  $\text{Fe}_4\text{Feoc}_3$ , entstehen soll, wie bei der Reaktion zwischen  $\text{Fe}^{+++}$  im Überschuß und  $\text{Feoc}^{+++}$ , dann muß der Vorgang

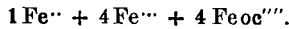


vorausgehen. Bei diesem können nun  $\text{Fe}^{++}$  und  $\text{Feic}^{+++}$  nur in molaren Mengen reagieren und also auch  $\text{Fe}^{+++}$  und  $\text{Feoc}^{+++}$  nur in molaren Mengen gebildet werden. Mischt man z. B.





dann erhält man



Da nun  $\text{Fe}^{+++}$  und  $\text{Feoc}^{++++}$  einen Niederschlag der Zusammensetzung  $\text{Fei}_4\text{Feoc}_3$  bilden sollen, so fällen die  $4 \text{Fe}^{+++}$  nur  $3 \text{Feoc}^{++++}$ , während  $1 \text{Feoc}^{++++}$  in Lösung bleibt, das neben dem überschüssigen  $\text{Fe}^{++}$  in Lösung nicht beständig ist, sondern erfahrungsgemäß mit ihm einen Niederschlag bildet. Aus diesem Grunde kann der beim Mischen von überschüssigem  $\text{Fe}^{++}$  mit  $\text{Feic}^{+++}$  entstehende Niederschlag nicht einfach die Zusammensetzung  $\text{Fei}_4\text{Feoc}_3$  haben.

Es darf allerdings nicht unerwähnt bleiben, daß Hofmann diese Identität nur für die längere Zeit bei Gegenwart von Luft ausgewaschenen Niederschläge behauptet hat. Unter solchen Umständen kann sie allerdings vorhanden sein, denn es kann der eine Niederschlag durch Luftsauerstoff in den anderen umgewandelt werden. Mit dem Namen Turnbullsblau und Berlinerblau belegt man aber doch die primär entstehenden Niederschläge, welche beim Mischen der Lösungen von  $\text{Fe}^{++}$  und  $\text{Feic}^{+++}$  bzw.  $\text{Fe}^{+++}$  und  $\text{Feoc}^{+++}$  gebildet werden. Die Hauptfrage, ob diese verschieden oder identisch sind und welche Zusammensetzung sie haben, ist durch die Untersuchung von Hofmann daher nicht entschieden worden. Sie bildet den Gegenstand eigener Versuche, deren Ergebnisse im folgenden mitgeteilt werden sollen.

## Experimentelles.

### I.

1. Wir erkannten alsbald, daß die Methoden, welche Hofmann und alle seine Vorgänger, die sich mit dem Gegenstand beschäftigten, anwandten, nicht geeignet sind, hierüber Klarheit zu bringen. Denn bei diesen werden erstens die gebildeten blauen Niederschläge selbst analysiert, nachdem sie isoliert<sup>2</sup> und dabei den mannigfaltigsten Veränderungen ausgesetzt worden sind, und zweitens gestattet die Analyse nur den Gehalt an Eisen und Cyan, bzw. das Verhältnis beider zu einander zu bestimmen. Diese Analyse ist aber — worauf

besonders Messner<sup>1)</sup> hinweist — wegen der unvermeidlichen, bei der komplizierten Zusammensetzung und dem geringen Unterschied in der Zusammensetzung der möglichen Verbindungen großen Fehler sehr unsicher, und kann nicht entscheiden, wieviel von dem gefundenen Gesamteisen zwei-, wieviel dreiwertig im Niederschlag enthalten ist.

2. Wir haben deshalb für unsere Untersuchung eine Methode angewendet, welche erlaubt, die Zusammensetzung des Niederschlages auf indirektem Wege zu ermitteln, ohne ihn von der nach seiner Entstehung über ihm befindlichen Lösung zu trennen, ohne ihn also irgend welchen verändernden Einflüssen auszusetzen, welche ferner gestattet, in ihm sowohl das Verhältnis von zwei- zu dreiwertigem ( $\text{Fe}^{\text{II}}:\text{Fe}^{\text{III}}$ ), als auch das vom intraradikalen zum extraradikalen Eisen ( $\text{Fec}:\text{Fe}$ ) festzustellen.

Ihr lag folgender Gedankengang zu Grunde.

Mischt man ein bestimmtes Volumen einer Ferri-(Ferro-)salzlösung von bekanntem Gehalt an Fei (Feo) mit einem bestimmten Volumen einer Ferrocyan-(Ferricyan-)salzlösung von bekanntem Gehalt an Feoc (Feic), und stellt man nach Bildung des Niederschlages in der über demselben stehenden Lösung den Gehalt an Fei (Feo) bzw. Feoc (Feic) fest, so wird derselbe kleiner gefunden, als in den zur Mischung gebrachten Ausgangslösungen; der Fehlbetrag muß in den Niederschlag gegangen sein.

Zufolge der möglichen Umwandlung:



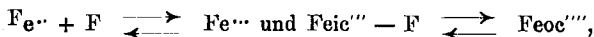
kann man freilich nicht ohne weiteres sagen, daß das verschwundene Feoc (Feic) und Fei (Feo) als solches sich im Niederschlag befindet. Es läßt sich aber ein Verhältnis  $\text{Fe}^{\text{II}}:\text{Fe}^{\text{III}}$  und  $\text{Fec}:\text{Fe}$  berechnen, welches im Niederschlag vorhanden ist und aus diesem ein Schluß auf dessen Konstitution ziehen. Beispiel s. S. 91.

3. Die analytische Bestimmung der hier in Betracht kommenden Stoffe geschah auf titrimetrischem Wege nach den bekannten und bewährten Methoden mit Permanganatlösung, Feo und Feoc direkt (unter den bei Gegenwart von Cl'

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem. 9, 133.

nötigen Kautelen), Fei nach vorheriger Reduktion mit Zink, Feic nach vorheriger Reduktion mit Feo in alkalischer Lösung.<sup>1)</sup>

Da eine gegebene Anzahl Kubikcentimeter ein und derselben Permanganatlösung stets eine gleiche Anzahl Moleküle von Feo, Fei, Feoc und Feic anzeigt nach:



so kann der Gehalt einer Lösung oder eines Niederschlages an Fe<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup>, Fec bzw. Fe, Fei, Feoc, Feic direkt in Kubikcentimetern dieser Permanganatlösung angegeben werden, was im folgenden auch durchweg geschieht.

Der Wirkungsgrad der Permanganatlösung gegen Eisen wurde nur ungefähr festgestellt. Da es sich nur um Ermittlung von Verhältniszahlen Fe<sup>II</sup> : Fe<sup>III</sup> oder Fec : Fe handelte, brauchte derselbe nicht bekannt zu sein. Nur die Bedingung mußte eingehalten werden, daß bei einem Versuch die verschiedenen Stoffe mit ein und derselben Permanganatlösung titriert wurden.

4. Beispiel: 20 ccm einer Lösung von Ferrichlorid brauchten nach der Reduktion mit Zink 40,5 ccm Permanganatlösung (ca.  $\frac{1}{20}$  n.), 20 ccm einer Lösung von Ferrocyanalkalium 36,5 ccm Permanganat.

Es wurden gemischt 100 ccm der ersten mit 50 ccm der zweiten Lösung, d. i. 150 ccm Mischung, welche also vor der Niederschlagbildung 202,5 Fei und 91,5 Feoc enthielten (ausgedrückt in ccm Permanganat).

Nach eintägigem Schütteln und nach gutem Absetzen des Niederschlages wurden 25 ccm der über demselben stehenden klaren Lösung mit derselben Permanganatlösung titriert. Sie enthielt kein Ferroeisen, kein Feic und brauchte nach der Reduktion mit Zink 13,4 ccm davon, d. i. für das Gesamtvolumen von 150 ccm 80,4 Fei. Mithin waren in den Niederschlag gegangen 91,5 Ferroeisen und  $202,5 - 80,4 = 122,1$  Ferrieisen, woraus sich berechnet Fe<sup>II</sup> : Fe<sup>III</sup> im Niederschlag = 0,749.

Da sich in der Lösung kein Fec befand, mußten 91,5 Fec (also intraradikales Eisen) in den Niederschlag gegangen sein.

<sup>1)</sup> Treadwell, Analytische Chemie II.

Da ferner vor der Reaktion 202,5, nach derselben 80,4 Ferri-chlorid in Lösung waren, so mußten 122,1 extraradikales Eisen in den Niederschlag gegangen sein; somit berechnet sich: intra-radikales: extraradikalem Eisen oder  $\text{Fec}:\text{Fe}$  im Nieder-schlag = 0,749.

5. Dieses Verfahren birgt einige Fehlerquellen in sich. Da immer nur ein aliquoter Teil der Gesamtlösung titriert werden konnte — denn eine Filtration und Auswaschen des Niederschlages sollte gerade vermieden werden — und daraus ihr Gehalt berechnet wurde, so multiplizierte sich jeder Fehler, der in der Titration gemacht wurde. Diesem Umstand wurde so viel als irgend möglich Rechnung getragen durch Titration eines nicht zu kleinen Lösungsvolumens und durch sorgfältige Eichung der benutzten Meßgefäße.

Ferner wird die Voraussetzung, daß das Volumen der Lösung über dem Niederschlag gleich ist der Summe der Vol. der zur Mischung gebrachten Lösungen kaum zutreffen, zumal sich Niederschläge bilden, welche nach den vorliegenden Unter-suchungen wasserhaltig sind. Ein dadurch bedingter Fehler wird aber um so mehr zu vernachlässigen sein, je verdünnter die verwendeten Lösungen sind. Aus diesem Grunde haben wir 0,1-molare Lösungen benutzt. Um ein Urteil darüber zu gewinnen, mit welchem Fehler zu rechnen ist, wurden zweierlei Versuche angestellt.

100 ccm 0,1 mol.  $\text{FeCl}_3$ -Lösung wurden mit 50 ccm  $\text{K}_4\text{Feoc}$ -Lösung gemischt und der Niederschlag in einem Büchner-trichter auf Filtrierpapier möglichst trocken gesaugt. Das Filtrat lief unmittelbar in einen Meßzylinder und betrug 146 ccm. Der gleiche Versuch mit 80 ccm  $\text{FeCl}_3$ - und 20 ccm  $\text{K}_4\text{Feoc}$ -Lösung wiederholt, gab ein Filtrat von 98,5 ccm.

Nimmt man an, daß bei dem oben mitgeteilten Beispiel das Volumen der Lösung nach der Reaktion nicht gleich der Summe der Ausgangslösungen = 150, sondern nur 146 ccm gewesen ist, so verkleinert sich  $\text{Fe}^{\text{II}}:\text{Fe}^{\text{III}}$  im Niederschlag von 0,749 auf 0,737, was auf die zu ziehenden Schlüsse von geringem Einfluß wäre. In Wirklichkeit liegen natürlich die Dinge weit günstiger, denn teils wird Lösung vom Filter und vom voluminösen Niederschlag festgehalten, teils verdampft bei

der langen Zeit, welche das Absaugen für sich in Anspruch nahm, Wasser.

Dies zeigt folgender Versuch.

Es wurden zwei Gemische ganz gleicher Lösungen hergestellt, d. i. 70 ccm  $\text{FeCl}_3$ - + 30 ccm  $\text{K}_4\text{Feoc}$ -Lösung. Von dem einen Gemisch kamen 25 ccm der über dem Niederschlag stehenden Lösung zur Titration und brauchten 19,9, d. i. für 100 ccm Mischung 79,6 ccm Pmgt. Bei dem anderen Gemisch wurde die Gesamtlösung titriert, nachdem vom Niederschlag abfiltriert und dieser mit Wasser bis zum Verschwinden der Fei-Reaktion gewaschen worden war; sie entsprach 79,2 ccm Pmgt.

6. Herstellung der Lösungen. Die verwendeten Lösungen von  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{K}_4\text{Feoc}$  und  $\text{K}_3\text{Feic}$  wurden angenähert äquimolekular gewählt, um aus dem Verhältnis der Volumina der zu mischenden Lösungen alsbald das Molverhältnis der zur Reaktion kommenden Stoffe zu ersehen; aus schon erwähnten Gründen waren sie ungetähr 0,1-molar.

$\text{K}_4\text{Feoc}$  und  $\text{K}_3\text{Feic}$  wurden mehrmals umkristallisiert und entsprechende Mengen in dem nötigen Volum Wasser gelöst. Diese Lösungen mußten, wenigstens wenn sie mit  $\text{HCl}$  versetzt zur Verwendung kommen sollten, vor jeder Versuchsreihe frisch bereitet werden, da sie sich nicht ohne Zersetzung aufbewahren ließen. Die Herstellung der Lösungen geschah wie folgt.

0,1 mol.  $\text{FeCl}_2$ : 100 ccm  $2n\text{HCl}$  mit überschüssigem Eisen bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung am Rückflußkühler (der mit Bunsenventil verschlossen war) erhitzt und danach auf 1000 ccm verdünnt. 0,1 mol.  $\text{FeCl}_2$ , 0,1 mol.  $\text{HCl}$ : 0,1 Mol. Fe in 300 ccm  $3n\text{HCl}$  in gleicher Weise gelöst und auf 1000 ccm verdünnt. 0,1 mol.  $\text{FeCl}_3$ : Lösen von festem  $\text{FeCl}_3$  und entsprechendes Verdünnen.

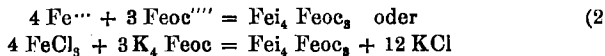
0,1 mol.  $\text{FeCl}_3$ , 0,1  $n\text{HCl}$ : Einleiten von überschüssigem Chlor in Lösung 0,1 mol. Fe in 300 ccm  $3n\text{HCl}$ , Vertreiben des Chlors durch Erwärmen und Einleiten von Luft (Rückflußkühler) und Verdünnen auf 1000 ccm.

## II. Die unlöslichen Blau.

Hier sind Bedingungen gewählt, unter denen nach Hofmann die unlöslichen blauen Verbindungen entstehen, also:  $\text{Fe}^{III}$  im Überschuß +  $\text{Feoc}^{IV}$  und  $\text{Fe}^{III}$  im Überschuß +  $\text{Feic}^{III}$ .

## a. Ferrichlorid und Ferrocyanid (Berlinerblau).

1. Wenn beim Mischen von  $\text{FeCl}_3$ - und  $\text{K}_4\text{Feoc}$ -Lösung die Reaktion



verläuft, dann muß im Niederschlag  $\text{Fe}^{II} : \text{Fe}^{III} = 0,75$ ,  $\text{Fe} : \text{Fec} = 1,33$  oder  $\text{Fec} : \text{Fe} = 0,75$  sein. Die in Übersicht 1 zusammengestellten Versuchsergebnisse zeigen, daß das der Fall ist. Es kann daher als sichergestellt gelten, daß der unter diesen Bedingungen entstehende Niederschlag die Zusammensetzung  $\text{Fe}_4 \text{Feoc}_3$  hat.

## Übersicht 1.

Lösung von Ferrichlorid, 0,1 nHCl, (20 ccm = 40,5 ccm Pmgt ca. 0,05 n).

Lösung von Ferrocyankalium, 0,1 nHCl, (20 ccm = 36,5 ccm Pmgt ca. 0,05 n).

Genau gemessene Volumina dieser beiden gemischt, 1 Tag bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt in Flaschen, die mit eingeschliffenem Glasstöpfel verschlossen und paraffiniert waren. Dies gilt auch für alle folgenden Versuche. Nach dem Absitzen wurden 25 ccm titriert.

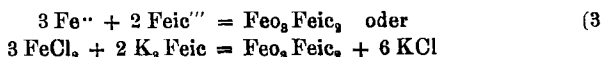
Nr.	Gemischt wurden ccm		Das entspricht		In Lösung nach Reaktion		Im Niederschlag $\text{Fe}^{II} : \text{Fe}^{III}$ u. $\text{Fec} : \text{Fe}$
	$\text{FeCl}_3$	$\text{K}_4\text{Feoc}$	Fei	Feoc	Fei	Feoc	
1.	100	10	202,5	18,25	177,76	0	0,738
2.	100	20	202,5	36,5	154,08	0	0,756
3.	100	30	202,5	54,74	130,0	0	0,755
4.	100	40	202,5	73,0	106,32	0	0,759
5.	100	50	202,5	91,5	80,4	0	0,749

Mittel 0,751 = 3:4

2. Bei dieser Versuchsreihe wurde das Mischungsverhältnis  $\text{FeCl}_3 : \text{K}_3\text{Feic}$  sprunghaft vergrößert, doch so, daß es mindestens 2:1 war. Da sich zeigt, daß das auf die Zusammensetzung des Niederschlages ohne Einfluß ist, vielmehr das über dem Verhältnis 4:3 angewendete  $\text{FeCl}_3$  sich in Lösung findet, so folgt, daß  $\text{FeI}_2, \text{Feoc}_3$  durch  $\text{Fe}..$  nicht verändert wird.

b. Ferrochlorid und Ferricyanid (Turnbullsblau).

1. Wenn beim Mischen von  $\text{FeCl}_2$ - und  $\text{K}_3\text{Feic}$ -Lösung die Reaktion



verläuft, dann muß im Niederschlag  $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Fe}^{\text{III}} = 1,5$  und  $\text{Fec} : \text{Fe} = 0,66$  sein, was, wie die in Übersicht 2 zusammengestellten Versuchsergebnisse zeigen, nicht zutrifft.

Übersicht 2.

Lösung von Ferrochlorid, 0,1 nHCl, (25 ccm = 22,5 ccm Pmgt ca.  $\frac{1}{7}$  n).

Lösung von Ferricyanid, 0,1 nHCl, (25 ccm = 23,2 ccm Pmgt ca.  $\frac{1}{7}$  n).

Nr.	Gemischt wurden ccm		Das entspricht		In Lösung nach Reaktion		Im Niederschlag	
	$\text{FeCl}_2$	$\text{K}_3\text{Feic}$	Feic	Feo	Feic	Feo	$\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Fe}^{\text{III}}$	Fec : Fe
6.	100	10	9,28	90,0	0	77,44	1,353	0,739
7.	100	10	9,28	90,0	0	77,46	1,351	0,740
8.	100	20	18,56	90,0	0	65,52	1,319	0,757
9.	100	30	27,84	90,0	0	52,52	1,343	0,745
10.	100	40	37,12	90,0	0	40,88	1,323	0,756
11.	100	40	37,12	90,0	0	40,68	1,323	0,756
12.	100	50	46,4	90,0	0	28,2	1,331	0,751
13.	100	50	46,4	90,0	0	28,5	1,326	0,754
Mittel							1,333	0,75
							= 4 : 3	= 3 : 4

Vielmehr ergibt sich  $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Fe}^{\text{III}} = 1,33$ ,  $\text{Fec} : \text{Fe} = 0,75$ . Hieraus geht ohne Weiteres hervor:

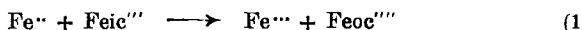
Das unlösliche Turnbullsblau kann nicht nach  $\text{Fe}_3\text{Feic}_2$  zusammengesetzt sein, ein Resultat, welches nach unseren oben angestellten Betrachtungen zu erwarten war.

Das unlösliche Berliner- und Turnbullblau sind verschiedene Körper, denn wir haben folgendes:

	Fe <sup>II</sup> : Fe <sup>III</sup>	Fec : Fe
Berlinerblau	0,75	0,75
Turnbullsblau	1,33	0,75

3. Dieser Befund ist besonders geeignet, die Vorteile unserer indirekten Methode gegenüber der von anderen verwendeten direkten erkennen zu lassen. Denn nach letzterer kann man nur das Verhältnis Fe : CN bestimmen, welches für Berlinerblau und Turnbullblau = 7 : 18 ist und zu dem Schluß verleiten kann, daß beide identisch sind, während erstere durch gleichzeitige Ermittlung von Fe<sup>II</sup> : Fe<sup>III</sup> und Fec : Fe deren Verschiedenheit sicher erweist.

4. Bei der Frage nach der näheren Zusammensetzung des Turnbullblau haben wir uns an den oben gezogenen Schluß zu erinnern, daß in den Niederschlägen nur Ferrocyanide vorliegen können, daß also alles Fec im Niederschlag als Feoc enthalten ist. Der Niederschlagbildung muß mithin die Reaktion



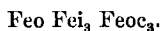
voraufgegangen sein.

Aus Fec : Fe = 3 : 4 folgt dann, daß es sich um den Komplex Fe<sub>4</sub>Feoc<sub>3</sub> handelt, nur können die vier extraradikalen Eisenatome nicht, wie beim Berlinerblau, sämtlich dreiwertig sein, wegen Fe<sup>II</sup> : Fe<sup>III</sup> = 1,33. Nehmen wir an, daß  $x$  Feo- und  $y$  Fei-Atome vorhanden sind, dann ist  $x + y = 4$ .

Ferner, da Fe<sup>II</sup> (d. i. das gesamte zweiwertige Eisen, extra- und intraradikal) : Fe<sup>III</sup> = 4 : 3 ist, und 3 Fe<sup>II</sup> als Feoc intraradikal sind,

$$\frac{3 + x}{y} = \frac{4}{3}.$$

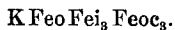
Daraus folgt  $x = 1$  und  $y = 3$ , also für den Komplex Fe<sub>4</sub>Feoc<sub>3</sub>:



Da die 3 Feoc 12, 1 Feo + 3 Fei nur 11 Wertigkeiten repräsentieren, so muß noch ein einwertiges Element in der Verbindung extraradikal vorhanden sein. Das Nächstliegende



ist dann, dem Niederschlag folgende Zusammensetzung zuzuschreiben:



Hierauf kommen wir später noch zurück.

5. Bei diesen Versuchen wurde das Mischungsverhältnis  $FeCl_2 : K_3Feic$  sprungweise vergrößert, doch so, daß es mindestens 3:2 war; es zeigt sich, daß das auf die Zusammensetzung des Niederschlages ohne Einfluß ist, indem der Überschuß von  $FeCl_2$  über dieses Verhältnis in Lösung verbleibt. Daraus folgt, daß das Kalium durch  $Feo$  nicht verdrängt wird.

Die Bildung von  $KFeoFei_3Feoc_3$  erfolgt nach



oder



6. Es wurde noch untersucht, ob die Niederschläge dieselbe Zusammensetzung haben, wenn nach Mischung der Komponenten längere Zeit geschüttelt oder auf höhere Temperatur erhitzt wird. Aus Übersicht 3 geht hervor, daß das nicht der Fall ist; es handelt sich also jedenfalls um stabile Gleichgewichte.

### Übersicht 3.

Lösung von  $FeCl_3$ , 0,1 n-HCl 20 ccm = 40,5 ccm Permanganat ( $1/20$ ).

Lösung von  $K_4Feoc$ , 0,1 n-HCl 20 ccm = 40,0 ccm Permanganat ( $1/20$ ).

Nr.	Gemischt wurden		In Lösung nach Bildung des Niederschlags pro 25 ccm					
	ccm		nach eintägigem Schütteln		nach 8tägigem Schütteln		nach 8stündigem Erhitzen auf 60°	
	$FeCl_3$	$K_4Feoc$	Fei	Feoc	Fei	Feoc	Fei	Feoc
14.	100	30	23,6	0	23,5	0	—	—
15.	100	50	11,6	0	11,6	0	—	—
16.	100	30	23,5	0	—	—	23,4	0,0
17.	100	50	11,5	0	—	—	11,6	0,0

98 Müller u. Stanisch: Berlinerblau u. Turnbollsblau. I.

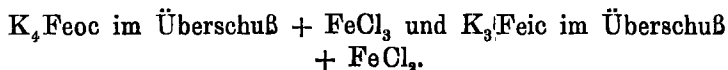
Lösung von  $\text{FeCl}_2$ , 0,1 n-HCl 20 ccm = 40,4 ccm Permanganat ( $1/_{20}$ ).

Lösung von  $\text{K}_3\text{Feic}$ , 0,1 n-HCl 20 ccm = 39,8 ccm Permanganat ( $1/_{20}$ ).

Nr.	Gemischt wurden ccm		In Lösung nach Bildung des Niederschlags pro 25 ccm					
	$\text{FeCl}_2$	$\text{K}_3\text{Feic}$	nach eintägigem Schütteln		nach 8tägigem Schütteln		nach 8stündigem Erhitzen auf 60°	
			Feo	Feic	Feo	Feic	Feo	Feic
18.	100	30	23,4	0	23,3	0	—	—
19.	100	30	23,5	0	—	—	23,3	0
20.	100	50	11,6	0	—	—	11,4	0

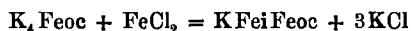
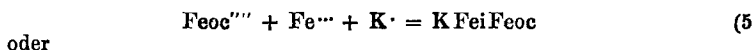
III. Die löslichen Blau.

Bei den folgenden Versuchen wurden solche Mischungsverhältnisse gewählt, bei denen nach Hofmann die löslichen blauen Verbindungen entstehen:



a. Ferrichlorid und Ferrocyanid (Berlinerblau).

1. Wenn beim Mischen von  $\text{K}_4\text{Feoc}$  und  $\text{FeCl}_3$  die Reaktion



verläuft, so muß im Niederschlag  $\text{Fe}^{\text{II}}:\text{Fe}^{\text{III}}$  und  $\text{Fec}:\text{Fe} = 1$  sein.

## Übersicht 4.

Lösung von Ferrichlorid, neutral, 20 ccm = 35,8 ccm  
Pmgt ( $\frac{1}{20}$ ).

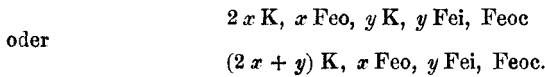
Lösung von Ferrocyankalium, neutral, 20 ccm = 40,0 ccm  
Pmgt ( $\frac{1}{20}$ ).

Nr.	Gemischt wurden ccm		Das entspricht		In Lösung nach der Reaktion			Im Niederschlag	
	$K_4Feoc$	$FeCl_3$	$Feoc$	$Fei$	$Feoc$	$Feic$	$Fe^{II}:Fe^{III}$	$Fe^{II}:Fe^{III}$ b.	$Fe:FeC$
21.	100	10	200	17,9	168,9	13,1	12,18	6,35	0,994
22.	100	20	200	35,8	144,0	20,4	7,05	3,64	0,995
23.	100	30	200	53,8	123,5	22,1	5,09	2,41	0,989
24.	100	40	200	71,6	100,8	26,6	3,79	2,21	0,987
25.	100	50	200	89,5	82,5	27,8	2,94	1,95	0,999
26.	100	70	200	125,3	55,3	19,8	2,79	1,37	1,002
27.	100	90	200	161,1	28,5	11,5	2,49	1,14	1,008
								Mittel	0,996
									= 1:1

2. Bei den Versuchen in Übersicht 4 wurde das Mischungsverhältnis  $K_4Feoc:FeCl_3$  sprungweise vergrößert, doch so, daß es stets  $> 1$  war. Es zeigt sich dabei, daß im Niederschlag zwar  $FeC:Fe$  stets  $= 1$ ,  $Fe^{II}:Fe^{III}$  indessen variabel und  $> 1$  ist. Der Eins nähert sich letzteres Verhältnis in dem Maße, wie es das Mischungsverhältnis  $K_4Feoc:FeCl_3$  tut. Je nach diesem Mischungsverhältnis erhalten wir also verschieden zusammengesetzte Niederschläge, die aber sämtlich den Komplex  $FeFeC$  enthalten müssen. Wenn wieder im Niederschlag  $Feic$  als ausgeschlossen gilt, so folgt, daß es sich um Gemische der Komplexe



handelt, und da weder  $Feo$  und  $Feoc$  noch  $Fei$  und  $Feoc$  sich gegenseitig abbinden, muß noch Kalium zu denselben getreten sein. Daraus ist zu schließen, daß man es mit einem Gemisch der beiden Körper  $K_2FeoFeoc$  und  $KFeiFeoc$  zu tun hat. Aus dem Verhältnis  $Fe^{II}:Fe^{III}$  im Niederschlag läßt sich auch das Mengenverhältnis der beiden Körper ermitteln. Nehmen wir an, daß 1 Mol. der Summe beider aus  $x$  Molen  $K_2FeoFeoc$  und  $y$  Molen  $KFeiFeoc$  besteht, dann ergibt sich für die empirische Zusammensetzung des Niederschlages



Da das intraradikale gleich dem extraradikalen Eisen ist, so folgt  $x + y = 1$ ; ist  $\text{Fe}^{\text{II}}:\text{Fe}^{\text{III}} = b$  oder  $(\text{Feo} + \text{Feoc}):\text{Fei} = b$ , so folgt

$$\frac{1+x}{y} = b.$$

Mithin ist

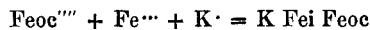
$$x = \frac{b-1}{b+1}; \quad y = \frac{2}{b+1}$$

und

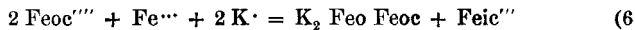
$$\frac{\text{K}_2 \text{Feo Feoc}}{\text{K Fei Feoc}} = \frac{b^2 - 1}{2(b+1)} = f,$$

z. B. bei Versuch 21, Übersicht 4, mit  $b = 6,35$  ist  $f = 2,7$ .

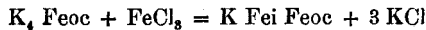
3. Mischt man demnach  $\text{K}_4\text{Feoc}$  im Überschuß mit  $\text{FeCl}_3$ , so verlaufen gleichzeitig folgende Reaktionen:



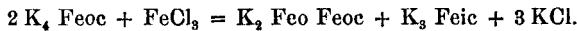
und



oder



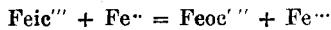
und



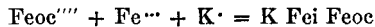
Infolgedessen befindet sich auch in der Lösung über dem Niederschlag  $\text{Feic}^{\text{III}}$ .

#### b. Ferrochlorid und Ferricyanid (Turnbullsblau).

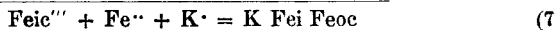
1. Wenn beim Mischen von überschüssiger  $\text{K}_3\text{Feic}$  mit  $\text{FeCl}_2$ -Lösung die Reaktion



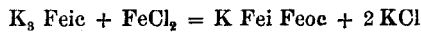
und



also in Sa.



oder



verläuft, so muß im Niederschlag sowohl  $\text{Fe}^{\text{II}}:\text{Fe}^{\text{III}}$  als auch  $\text{Fec}:\text{Fe} = 1$  sein, was nach Übersicht 5 in der Tat zutrifft.

## Übersicht 5.

Lösung von Ferrochlorid, neutral, 20 ccm = 45,4 ccm Pmgt<sup>r</sup> ( $\frac{1}{20}$ ).

Lösung von Ferricyankalium, neutral, 20 ccm = 43,5 ccm Pmgt ( $\frac{1}{20}$ ).

Nr.	Gemischt wurden ccm		Das entspricht		In Lösung nach Reaktion		Im Niederschlag Fe <sup>II</sup> : Fe <sup>III</sup> u. Fe: Fe <sup>c</sup>	
	K <sub>3</sub> Feic	FeCl <sub>2</sub>	Feic	Feo	Fe <sup>II</sup>	Feic		
28.	100	20	227,0	43,5	0	183,6	1,002	
29.	100	30	227,0	65,3	0	162,3	1,005	
30.	100	40	227,0	87,0	0	142,1	1,013	
31.	100	50	227,0	108,8	0	120,0	1,017	
Mittel							1,008	= 1 : 1

2. Bei den Versuchen, deren Resultate in dieser Übersicht zusammengestellt sind, wurde das Mischungsverhältnis K<sub>3</sub>Feic:FeCl<sub>2</sub> sprungweise vergrößert, doch so, daß dasselbe stets > 1 war. Daraus, daß das an der Zusammensetzung des Niederschlages nichts ändert, folgt (wenn wieder die Existenz von Ferricyaniden ausgeschlossen gilt):

Die zwischen Fe<sup>r</sup> und einem beliebigen Überschuß von Feic<sup>'''</sup> entstehenden Niederschläge bestehen sämtlich aus demselben Körper KFeiFeoc. Dieser wird durch Feic<sup>'''</sup> nicht verändert.

## IV. Zusammenfassung.

Die beim Vermischen der Lösungen von Ferrichlorid und Ferrocyankalium einerseits und vom Ferrochlorid und Ferricyankalium andererseits sich bildenden blauen Verbindungen sind sämtlich Ferrocyanide.

Es entsteht

Fei<sub>4</sub>Feoc<sub>3</sub> d. i. beim Mischen der Lösungen von Ferrichlorid und Ferrocyankalium im Molverhältnis > 4 : 3

$$\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$$

$KFeoFei_3Feoc_3$  d. i. aus Ferrochlorid und Ferricyan-  
 $KFe^{II}Fe^{III}_3[Fe^{II}(CN)_6]_3$  kalium im Molverhältnis  $> 4:3$

$KFeiFeoc + K_2FeoFeoc$  d. i. aus Ferrichlorid und  
 $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] + K_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$  Ferrocyanalkium im  
 Molverhältnis  $< 1:1$

$KFeiFeoc$  d. i. aus Ferrochlorid und Ferricyanalkium  
 $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$  im Molverhältnis  $< 1:1$

Die noch fehlenden Mischungsverhältnisse werden den Gegenstand einer weiteren Untersuchung bilden. Ebenso werden die Resultate noch durch Bestimmung des Kaliumgehaltes zu kontrollieren sein.

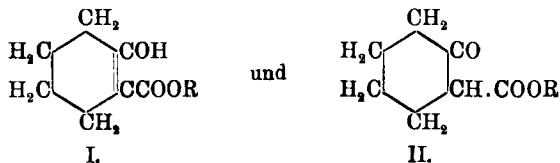
Stuttgart, Dezember 1908.

## Über das Verhalten von Ammoniak und Aminen zu Tetrahydrosalicylsäureestern;

von

A. Kötzt und B. Merkel.

Den Tetrahydrosalicylsäureestern (I) oder Tetrahydrophenol-2-carbonsäureestern können in Anbetracht dessen, daß sie zuweilen auch als Cyklohexanon-2-carbonsäureester-1 (II) in Reaktion treten, die beiden Strukturformeln:



zugeschrieben werden.

Unsere Abhandlung berichtet über das Verhalten des einfachsten Tetrahydrosalicylsäureesters (I) und seines Homologen, des Methyl-4-tetrahydrophenyl-2-carbonsäureesters-1 zu Ammoniak und Aminen; u. a. liefert sie einen Beitrag zu