

## Berlinerblau und Turnbullsblau II;

von

Erich Müller und Theophil Stanisch.

Während unsere vorliegende Mitteilung sich im Druck befand, erschien eine „Erwiderung“ von K. A. Hofmann<sup>1)</sup> auf unsere erste Abhandlung. Wir wollen uns dazu alsbald äußern.

Wenn Hofmanns Angaben über die Identität der blauen Verbindungen sich nur auf die bei Luftzutritt „oxydierten“ Präparate beziehen, so ist das Resultat seiner von uns zitierten Arbeit das, daß Turnbullsblau und Berlinerblau durch Oxydation identisch werden. Meint er nun, daß Turnbullsblau durch Oxydation in Berlinerblau übergeht, so können wir ihm nicht widersprechen, zumal schon Skraup dasselbe fand.<sup>2)</sup> „... wird der Körper  $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$  (unlösliche Berlinerblau) gebildet werden, der, wie schon Williamson fand und wie ich mich wiederholt überzeugte, auch durch weitere Oxydation des Turnbullsblau entsteht...“ In seiner Mitteilung<sup>3)</sup> spricht Hofmann zwar davon, daß sich seine Angaben auf die bei Luftzutritt ausgewaschenen Präparate beziehen, es geht aber daraus nicht hervor, daß er sich einer dabei eintretenden Oxydation bewußt ist, zumal wenn man ebenda auf S. 15 liest, „demnach darf man annehmen, daß Ferricyankalium mit überschüssigem Ferrosalz kein von den Ferrocyaniden verschiedenes Turnbullsblau liefert.“ Diesen Satz kann man in dieser Form nach unseren Ergebnissen nicht aufrecht erhalten. — Es liegt also so, daß unsere Resultate denen Hofmanns, wie sie nach seiner neuerlichen Erklärung zu verstehen sind, nicht widersprechen, sondern mit denselben direkt nichts zu tun haben. Denn über die Konstitution der primär entstehenden blauen Verbindungen, die wir zu ergründen suchten, hat Hofmann gar nichts aussagen wollen.

Ein Vergleich der nach unserer neuen Betrachtungs- und Untersuchungsweise gewonnenen Ergebnisse mit denen auch früherer Forscher empfiehlt sich erst nach Abschluß unserer Arbeiten. Ob wir selbst einen solchen durchführen werden, hängt davon ab, daß es uns in wünschenswerter Kürze gelingt.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 80, 150.    <sup>2)</sup> Ann. Chem. 186, 385.    <sup>3)</sup> Das. 337, 2.

Schon jetzt läßt sich aber sagen, daß wir ebensoviel frühere Angaben bestätigen, wie nicht bestätigen können.

Schließlich möchten wir noch erläutern, wie wir das Wort „herausgefühlt“ verstanden wissen wollten. Wenn der Verlauf eines angestellten Versuches zweierlei Deutung zuläßt<sup>1)</sup> — und das gilt auch von dem<sup>2)</sup> angeführten Versuch — und der Experimentator sich für die eine Deutung entscheidet, ohne die Möglichkeit der anderen auszuschließen, so halten wir das für eine auf Grund des chemischen Gefühls getroffene Entscheidung, die aber deshalb nicht der Logik zu entbehren braucht.

Die nun folgende Mitteilung ist eine Ergänzung der kürzlich<sup>3)</sup> gemachten. Es galt nämlich einmal die dort gegebenen Resultate zu befestigen und dann dieselben derart zu erweitern, daß man einen Überblick bekommt über die sämtlichen beim Vermischen von Ferrichlorid und Ferrocyankalium einerseits, von Ferrochlorid und Ferricyankalium andererseits entstehenden Verbindungen.

#### I. Neue Versuche.

1. Es sind deshalb vier vollständige Reihen von Versuchen angestellt worden, zwei mit neutralen, zwei mit 0,1 n-sauren Lösungen und zwar in der Weise, daß die Mischung stets 100 ccm betrug, während in ihr das Verhältnis  $\text{FeCl}_3:\text{K}_4\text{Feoc}$  bzw.  $\text{FeCl}_2:\text{K}_3\text{Feic}$  zwischen 9:1 und 1:9 wechselte. Die Resultate sind in den Übersichten 1 bis 4 zusammengestellt.

#### Übersicht 1.

Lösung von Ferrichlorid, neutral, 20 ccm = 39,6 ccm Pmgt. ( $\frac{1}{30}$ ).

Lösung von Ferrocyankalium, neutral, 20 ccm = 39,8 ccm Pmgt. ( $\frac{1}{30}$ ).

| Nr. | Gemischt wurden ccm     |                 | Das entspricht |       | In Lösung nach Reaktion |      |       |  | Im Niederschlag                                |   |
|-----|-------------------------|-----------------|----------------|-------|-------------------------|------|-------|--|--|---|
|     | $\text{K}_4\text{Feoc}$ | $\text{FeCl}_3$ | Feoc           | Fei   | Feoc                    | Feic | Fei   | $\text{Fe}^{\text{II}}:\text{Fe}^{\text{III}}$ | $\text{Fe}^{\text{II}}:\text{Fe}^{\text{III}}$ | $\text{Fe}^{\text{c}}:\text{Fe}^{\text{e}}$ |
| 1.  | 10                      | 90              | 19,9           | 178,2 | 0                       | 0    | 151,6 | —  | 0,748  | 0,748                                       |
| 2.  | 20                      | 80              | 39,8           | 158,4 | 0                       | 0    | 105,2 | —  | 0,749  | 0,749                                       |
| 3.  | 30                      | 70              | 59,7           | 138,6 | 0                       | 0    | 79,4  | —  | 0,752  | 0,752                                       |
| 4.  | 40                      | 60              | 79,6           | 118,8 | 0                       | 0    | 12,8  | —  | 0,751  | 0,751                                       |
| 5.  | 43                      | 57              | 85,6           | 112,9 | 0                       | 0    | 0     | —  | 0,758  | 0,758                                       |
| 6.  | 45                      | 55              | 89,6           | 103,9 | 0                       | 0    | 0     | —  | 0,823  | 0,823                                       |
| 7.  | 48                      | 52              | 95,5           | 103,0 | 0                       | 0    | 0     | —  | 0,927  | 0,927                                       |
| 8.  | 50                      | 50              | 99,5           | 99,0  | 1,6                     | 0    | 0     | —  | 0,988  | 0,988                                       |
| 9.  | 60                      | 40              | 119,4          | 79,2  | 26,8                    | 13,2 | 0     | 2,03   | 1,40   | 1,002                                       |
| 10. | 70                      | 30              | 139,3          | 59,4  | 60,4                    | 19,6 | 0     | 3,08   | 1,98   | 0,998                                       |
| 11. | 80                      | 20              | 159,2          | 39,6  | 94,8                    | 23,6 | 0     | 4,02   | 4,03   | 1,030                                       |
| 12. | 90                      | 10              | 179,1          | 19,8  | 143,6                   | 16,0 | 0     | 8,98   | 9,09   | 1,016                                       |

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 79, 87; Ann. Chem. 337, 30, 31.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 352, 59 oder dies. Journ. [2] 79, 152. <sup>3)</sup> Das. 79, 81 ff.

## Übersicht 2.

Lösung von Ferrichlorid, 0,1 n-HCl, 20 ccm = 38,0 ccm Pmgt. ( $\frac{1}{20}$ ).Lösung von Ferrocyankalium, 0,1 n-HCl, 20 ccm = 38,2 ccm Pmgt. ( $\frac{1}{20}$ ).

| Nr. | Gemischt wurden ccm |                   | Das entspricht |       | In Lösung nach Reaktion |      |       |            | Im Niederschlag |        |
|-----|---------------------|-------------------|----------------|-------|-------------------------|------|-------|------------|-----------------|--------|
|     | K <sub>4</sub> Feoc | FeCl <sub>2</sub> | Feoc           | Fei   | Feoc                    | Feic | Fei   | FeII:FeIII | FeII:FeIII      | Fec:Fe |
| 13. | 10                  | 90                | 19,1           | 171,0 | 0                       | 0    | 145,6 | —          | 0,752           | 0,752  |
| 14. | 20                  | 80                | 38,2           | 152,0 | 0                       | 0    | 101,6 | —          | 0,757           | 0,757  |
| 15. | 30                  | 70                | 57,3           | 183,0 | 0                       | 0    | 56,4  | —          | 0,748           | 0,748  |
| 16. | 40                  | 60                | 76,4           | 114,0 | 0                       | 0    | 12,0  | —          | 0,743           | 0,743  |
| 17. | 43                  | 57                | 82,1           | 108,3 | 0                       | 0    | 0     | —          | 0,760           | 0,760  |
| 18. | 45                  | 55                | 85,0           | 104,5 | 0                       | 0    | 0     | —          | 0,813           | 0,813  |
| 19. | 48                  | 52                | 91,0           | 98,8  | 0                       | 0    | 0     | —          | 0,931           | 0,931  |
| 20. | 50                  | 50                | 95,0           | 95,5  | 1,2                     | 0    | 0     | —          | 0,990           | 0,990  |
| 21. | 60                  | 40                | 114,6          | 76,0  | 34,0                    | 4,8  | 0     | 7,1        | 1,12            | 1,003  |
| 22. | 70                  | 30                | 133,7          | 57,0  | 69,2                    | 7,2  | 0     | 9,6        | 1,29            | 0,994  |
| 23. | 80                  | 20                | 152,8          | 38,0  | 104,0                   | 10,8 | 0     | 9,6        | 1,79            | 1,000  |
| 24. | 90                  | 10                | 171,9          | 19,0  | 139,6                   | 13,6 | 0     | 10,3       | 4,95            | 1,015  |

## Übersicht 3.

Lösung von Ferrochlorid, neutral, 20 ccm = 40 ccm Pmgt. ( $\frac{1}{20}$ ).Lösung von Ferrieyankalium, neutral, 20 ccm = 40,2 ccm Pmgt. ( $\frac{1}{20}$ ).

| Nr. | Gemischt wurden ccm |                   | Das entspricht |       | In Lösung nach Reaktion |       | Im Niederschlag |        |
|-----|---------------------|-------------------|----------------|-------|-------------------------|-------|-----------------|--------|
|     | K <sub>4</sub> Feic | FeCl <sub>2</sub> | Feo            | Feic  | Feo                     | Feic  | FeII:FeIII      | Fec:Fe |
| 25. | 10                  | 90                | 180,0          | 20,1  | 152,8                   | 0     | 1,350           | 0,741  |
| 26. | 20                  | 80                | 160,0          | 40,2  | 106,8                   | 0     | 1,323           | 0,756  |
| 27. | 30                  | 70                | 140,0          | 60,3  | 60,0                    | 0     | 1,327           | 0,754  |
| 28. | 40                  | 60                | 120,0          | 80,4  | 12,4                    | 0     | 1,336           | 0,748  |
| 29. | 43                  | 57                | 114,0          | 86,4  | 0                       | 0     | 1,325           | 0,755  |
| 30. | 45                  | 55                | 110,0          | 90,5  | 0                       | 0     | 1,215           | 0,823  |
| 31. | 48                  | 52                | 104,0          | 96,2  | 0                       | 0     | 1,081           | 0,925  |
| 32. | 50                  | 50                | 100,0          | 100,5 | 0                       | 2,0   | 0,985           | 1,015  |
| 33. | 60                  | 40                | 80,0           | 120,6 | 0                       | 40,8  | 1,003           | 0,997  |
| 34. | 70                  | 30                | 60,0           | 140,7 | 0                       | 80,4  | 0,995           | 1,005  |
| 35. | 80                  | 20                | 40,0           | 160,8 | 0                       | 121,2 | 1,010           | 0,990  |
| 36. | 90                  | 10                | 20,0           | 180,9 | 0                       | 161,2 | 1,015           | 0,985  |

## Übersicht 4.

Lösung von Ferrochlorid, 0,1 n-HCl, 20 ccm = 39,4 ccm Pmgt. ( $\frac{1}{20}$ ).Lösung von Ferricyankalium, 0,1 n-HCl, 20 ccm = 40,0 ccm Pmgt. ( $\frac{1}{20}$ ).

| Nr. | Gemischt wurden ccm |          | Das entspricht |       | In Lösung nach Reaktion |       | Im Niederschlag    |        |
|-----|---------------------|----------|----------------|-------|-------------------------|-------|--------------------|--------|
|     | $K_3FeCl_6$         | $FeCl_3$ | Feo            | Feic  | Feo                     | Feic  | $Fe^{II}:Fe^{III}$ | Fec:Fe |
| 37. | 10                  | 90       | 176,3          | 20,0  | 149,6                   | 0     | 1,335              | 0,749  |
| 38. | 20                  | 80       | 157,6          | 40,0  | 104,4                   | 0     | 1,330              | 0,750  |
| 39. | 30                  | 70       | 137,9          | 60,0  | 58,4                    | 0     | 1,325              | 0,754  |
| 40. | 40                  | 60       | 118,2          | 80,0  | 11,6                    | 0     | 1,332              | 0,750  |
| 41. | 43                  | 57       | 112,2          | 86,0  | 0                       | 0     | 1,305              | 0,765  |
| 42. | 45                  | 55       | 108,4          | 90,0  | 0                       | 0     | 1,204              | 0,830  |
| 43. | 48                  | 52       | 102,4          | 96,0  | 0                       | 0     | 1,067              | 0,937  |
| 44. | 50                  | 50       | 98,5           | 100,0 | 0                       | 2,0   | 1,051              | 0,951  |
| 45. | 60                  | 40       | 78,8           | 120,0 | 0                       | 41,6  | 1,005              | 0,995  |
| 46. | 70                  | 30       | 59,1           | 140,0 | 0                       | 81,2  | 1,015              | 0,985  |
| 47. | 80                  | 20       | 39,4           | 160,0 | 0                       | 120,8 | 0,995              | 1,005  |
| 48. | 90                  | 10       | 19,7           | 180,0 | 0                       | 160,0 | 0,985              | 1,015  |

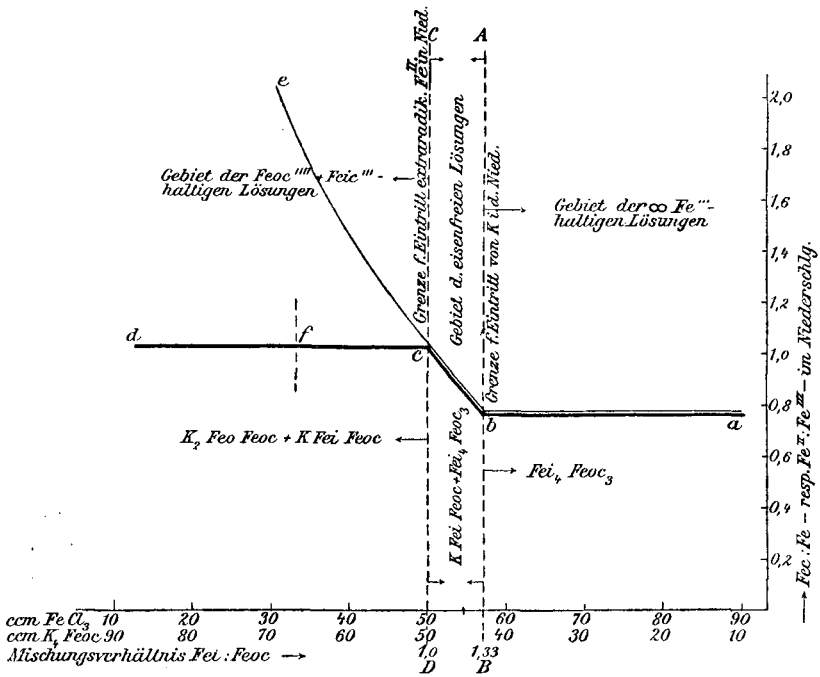
2. Die Ergebnisse sind in Koordinatensysteme eingetragen. Als Abszisse dient das Verhältnis der ccm der gemischten Lösungen, welches ziemlich genau dem Molenverhältnis von  $FeCl_3:K_4Feoc$  bzw.  $FeCl_2:K_3Feic$  entspricht, als Ordinate das Verhältnis  $Fe^{II}:Fe^{III}$  bzw. Fec:Fe im Niederschlag. Bei der Verbindung der einzelnen sich so ergebenden Punkte entstehen zwei Kurven: eine schwach gezeichnete gibt das Verhältnis  $Fe^{II}:Fe^{III}$ , eine stark gezeichnete das von Fec:Fe im Niederschlag als Funktion des Mischungsverhältnisses an.

## II. Besprechung der Resultate für neutrale Lösungen.

An der Hand dieser Kurven lassen sich die Dinge sehr übersichtlich darstellen. Wir betrachten zunächst die neutralen Lösungen an Hand der Figg. 1 und 2, zusammengestellt aus Übers. 1 und 3, wobei die Resultate, die sich bei der Untersuchung des Kaliumgehaltes der Niederschläge ergeben haben, (s. S 165), mit verwertet sind.

a) Ferrichlorid und Ferrocyanid (Berlinerblau).

Fig. 1. Berlinerblau.



1. Von rechts in der Figur bei *a* ausgehend, fallen beide Kurven bis *c* zusammen, während sie von *da* nach *d* und *e* auseinandergehen; von *a* bis *b* verlaufen sie parallel zur Abszissenachse, also bis zu einem Mischungsverhältnis  $\text{FeCl}_3 : \text{K}_4\text{Feoc} = 1,33$ , weil aus allen diesem Stück angehörenden Mischungen nach

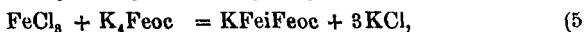


derselbe Körper,  $\text{Fe}_4\text{Feoc}_3$  fällt. Für Mischungen rechts von *b*, wo das Verhältnis  $\text{FeCl}_3 : \text{K}_4\text{Feoc} > 1,33$  ist, bleibt der Überschuß von  $\text{FeCl}_3$  in Lösung. Die über den Niederschlägen aus Mischungen *a* bis *b* stehenden Lösungen enthalten also immer, außer bei *b*, Ferriion, sind jedoch frei von  $\text{Feoc}^{\text{'''}}$ .  $\text{Fe}_4\text{Feoc}_3$  wird mithin durch  $\text{Fe}^{\text{III}}$  nicht verändert.

2. Bei *b* wenden sich die Kurven nach oben bis *c*, und zwar gleichmäßig, d. h. es bleibt in den aus diesen Mischungen gebildeten Niederschlägen  $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Fe}^{\text{III}}$  und  $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Fe}$  gleich und

steigt stetig von 0,75 bis 1 an. Die Niederschläge bestehen aus Gemischen oder festen Lösungen von  $\text{Fe}_4\text{Feoc}_3 + \text{KFeiFeoc}$  derart, daß der Gehalt an letzterem von  $b$  bis  $c$  anwächst, bis in  $c$  der Körper  $\text{KFeiFeoc}$  allein vorliegt.

3. Bei Mischungsverhältnissen zwischen  $b$  und  $c$  spielen sich gleichzeitig folgende Reaktionen ab:

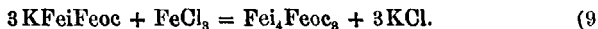


in  $b$  2) allein, in  $c$  5) allein, dazwischen 5) in immer steigendem Umfang, je mehr sich das Gemisch  $c$  nähert.

$\text{Fe}_4\text{Feoc}_3$  wandelt sich also durch  $\text{Feoc}^{\text{IV}}$  in  $\text{KFeiFeoc}$  um:

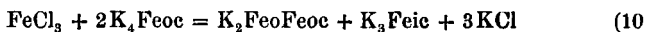
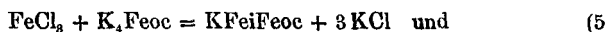


Umgekehrt wird  $\text{KFeiFeoc}$  durch  $\text{Fe}^{\text{III}}$  in  $\text{Fe}_4\text{Feoc}_3$  umgewandelt:



4. In den über den Niederschlägen  $b$  bis  $c$  stehenden Lösungen befindet sich kein Eisen, weder als einfaches noch als komplexes Ion. Es folgt daraus im speziellen, daß die Reaktionen 8) und 9) vollständig verlaufen. Mischt man also  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{K}_4\text{Feoc}$  in den durch die Punkte  $b$  und  $c$  begrenzten Molverhältnissen, so fällen sich  $\text{Fei}$  und  $\text{Feoc}$  gegenseitig vollständig.

5. Links von  $c$  gehen die Kurven auseinander. Die für  $\text{Fec}:\text{Fe}$  läuft wieder parallel zur Abszissenachse, die für  $\text{Fe}^{\text{II}}:\text{Fe}^{\text{III}}$  steigt logarithmisch an. (Es sind hier nicht alle Bestimmungen eingetragen, s. Fig. 3). Aus Mischungen links von  $c$  entstehen mithin Niederschläge, in denen  $\text{Fec}:\text{Fe}$  immer = 1 ist.  $\text{Fe}^{\text{II}}:\text{Fe}^{\text{III}}$  aber steigt über 1 um so mehr an, je mehr sich die Mischung von  $c$  nach links entfernt. Es fallen hier Gemische oder feste Lösungen von  $\text{KFeiFeoc} + \text{K}_2\text{FeoFeoc}$ , indem sich gleichzeitig die Reaktionen



abspielen; in  $c$  5) allein. Je mehr wir uns mit der Mischung von  $c$  nach links entfernen, um so mehr tritt 10) in den Vordergrund.

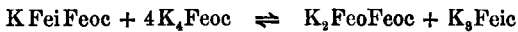
$\text{KFeiFeoc}$  wird also durch  $\text{Feoc}^{\text{III}}$  nach



umgewandelt. Über den Niederschlägen links von c befindet sich also Fe<sup>iii</sup> in Lösung.

6. Wenn die Reaktion 11) vollständig verlief, so dürfte in den Lösungen über den Niederschlägen kein Feoc<sup>iii</sup> vorhanden sein, wenn Mischungen zwischen c und f genommen werden, d. h. bis zu einem Mischungsverhältnis FeCl<sub>3</sub>:K<sub>4</sub>Feoc = 1:2. Da dieses aber der Fall ist, so muß die Reaktion umkehrbar sein.

Für die umkehrbare Reaktion



fordert das Gesetz der Massenwirkung

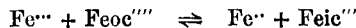
$$\frac{[K_4Feoc]}{[K_6Feic]} = \text{konstant.}$$

Diese Forderung ist nicht erfüllt (s. Übersicht 6), vielmehr steigt dieses Verhältnis um so mehr, je mehr man sich von c nach links entfernt und es zeigt sich ein Parallelgehen mit Fe<sup>ii</sup>:Fe<sup>iii</sup> im Niederschlag.

Der Grund für die Umwandlung



ist folgender. Die über dem Körper KFeiFeoc (der allein sich nur aus einem Gemisch der Zusammensetzung c bildet) befindliche Lösung enthält gewisse, wenn auch kleine Mengen Fe<sup>iii</sup> und Feoc<sup>iii</sup>, die sich bis zum Gleichgewicht



umsetzen. Ist dieses eingetreten, dann gilt

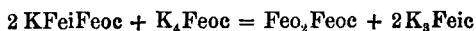
$$E) \quad [K] \cdot [Fe^{iii}] \cdot [Feoc^{iii}] = c_1$$

$$\frac{[Fe^{iii}] \cdot [Feoc^{iii}]}{[Fe^{ii}] \cdot [Feic^{iii}]} \quad \text{oder} \quad \frac{[K] \cdot [Fe^{iii}] \cdot [Feoc^{iii}]}{[K] \cdot [Fe^{ii}] \cdot [Feic^{iii}]} = c_2. \quad (F)$$

Erhöht man nach und nach durch K<sub>4</sub>Feoc-zusatz [K] und [Feoc<sup>iii</sup>], so wird zunächst [Fe<sup>iii</sup>] kleiner werden, das Produkt [K] · [Fe<sup>iii</sup>] · [Feoc<sup>iii</sup>] wird indessen konstant bleiben, indem weiter KFeiFeoc ausfällt. Es muß dann auch [K] · [Fe<sup>ii</sup>] · [Feic<sup>iii</sup>] konstant bleiben. Dagegen wächst das Produkt [K]<sup>2</sup> · [Fe<sup>ii</sup>] · [Feoc<sup>iii</sup>] bis zu der obersten Grenze, nach deren Überschreitung K<sub>2</sub>FeoFeoc ausfällt. Tritt dieses ein, so verkleinert sich [K] · [Fe<sup>ii</sup>] · [Feic<sup>iii</sup>], das Gleichgewicht F.) wird gestört und stellt sich dadurch wieder her, daß Fe<sup>iii</sup> und Feoc<sup>iii</sup> zu Fe<sup>ii</sup> und Feic<sup>iii</sup> reagieren.

Dadurch wird aber Gleichgewicht **E** gestört, d. h.  $[K^{\cdot}].[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]$ .  $[Feoc^{\cdot\cdot\cdot}]$  verkleinert und sucht sich wieder herzustellen, indem sich  $KFeiFeoc$  löst usw., so daß auf diese Weise eine Umwandlung von  $KFeiFeoc$  in  $K_2FeoFeoc$  stattfinden muß.

7. Daß die Einwirkung von  $K_4Feoc$  auf  $KFeiFeoc$  nicht etwa nach



verläuft, folgt daraus, daß

- a)  $Feo_2Feoc$  nur bei Abwesenheit von Kaliumion entsteht<sup>1)</sup>,
- b) das Verhältnis des extraradikalen zum intraradikalen Eisen = 1 gefunden wird, was nicht der Fall sein könnte, wenn Gemische von  $KFeiFeoc + Feo_2Feoc$  vorliegen würden und
- c) aus den Kaliumbestimmungen S. 165.

8. Wenn wir durch die Punkte b und c Parallelen zur Ordinatenachse ziehen,  $AB$  und  $CD$ , so liegt rechts von  $AB$  das Gebiet des einheitlichen Körpers  $Fei_4Feoc_3$  und das der  $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ -haltigen Lösungen, zwischen  $AB$  und  $CD$  das Gebiet der Mischungen oder festen Lösungen von  $Fei_4Feoc + KFeiFeoc$  und das der eisenfreien Lösungen, links von  $CD$  das Gebiet der Mischungen oder festen Lösungen von  $KFeiFeoc + K_2FeoFeoc$  und das der  $Feoc^{\cdot\cdot\cdot} + Feic^{\cdot\cdot\cdot}$ -haltigen Lösungen.

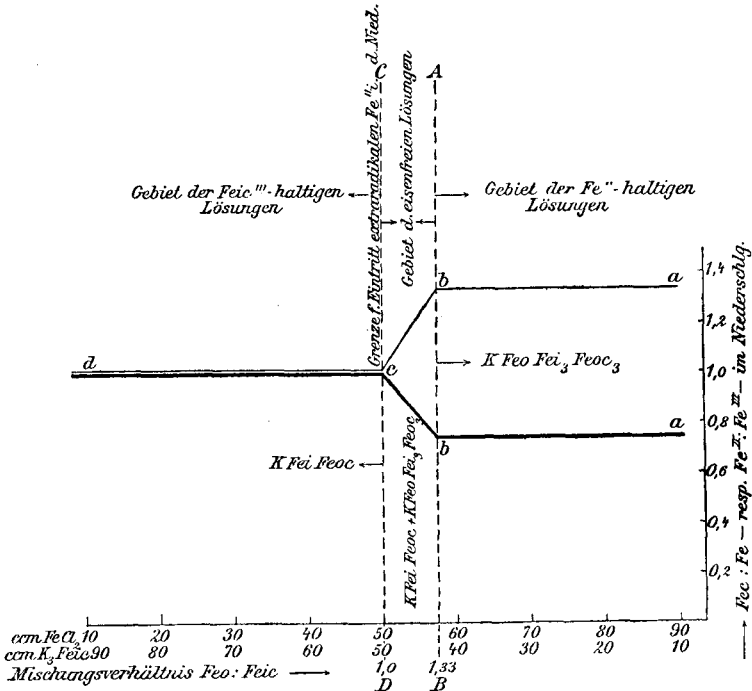
Ferner liegt rechts von  $AB$  das Gebiet der kaliumfreien, links das der kaliumhaltigen Niederschläge, links von  $CD$  das Gebiet der Niederschläge, die extraradikales Ferro Eisen enthalten, rechts das derjenigen, die frei davon sind. Es ist daher wahrscheinlich, daß  $CD$  die Grenze zwischen beständigen und unbeständigem Blau (gegen Luftsauerstoff) bildet.  $AB$  stellt weiter wahrscheinlich die Grenze zwischen löslichem und unlöslichem Blau dar. Ob indessen die Niederschläge links von  $AB$  vollständig oder nur teilweise löslich sind, muß noch dahingestellt bleiben. Es handelt sich ja in diesem Gebiete um keine einheitlichen Körper, sondern um Gemische von  $KFeiFeoc + K_2FeoFeoc$  bzw.  $KFeiFeoc + Fei_4Feoc_3$ . Die  $K_2FeoFeoc$  und  $Fei_4Feoc_3$  sind an sich nicht löslich. Wären sie es im Gemisch mit  $KFeiFeoc$ , so dürfte dies jedenfalls auf die Bildung fester Lösungen zurückzuführen sein.

<sup>1)</sup> nach eigenen Versuchen.



b) Ferrochlorid und Ferricyanid (Turnbullsblau).

Fig. 2. Turnbullsblau.



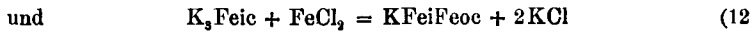
1. Von rechts in der Figur 2 bei *a* ausgehend, verlaufen die beiden Kurven bis *b* parallel zur Abszissenachse bis zu einem Mischungsverhältnis  $\text{FeCl}_2 : \text{K}_3\text{FeC}_6 = 4 : 3 = 1,33$ . Sie fallen indessen nicht, wie beim Berlinerblau, zusammen, weil in dem aus solchen Mischungen fallenden Körper  $\text{KFeoFei}_3\text{Feoc}_3$   $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Fe}^{\text{III}} = 1,33$ ,  $\text{FeC} : \text{Fe} = 0,75$  ist. Es handelt sich hier um die Reaktion



welche mindestens  $4 \text{FeCl}_2$  auf  $3 \text{K}_3\text{FeC}_6$  verlangt. Bei Mischungen rechts von *b*, wo mehr  $\text{FeCl}_2$  vorhanden ist, bleibt der Überschuß in der Lösung, ein Zeichen dafür, daß  $\text{KFeoFei}_3\text{Feoc}_3$  durch  $\text{Fe}^{\text{II}}$  nicht verändert wird.

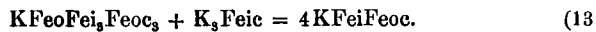
2. Bei *b* ändern die Kurven ihre Richtung; sie nähern sich und treffen bei *c* zusammen, d. h. es fällt im Niederschlag

$\text{Fe}^{\text{II}}:\text{Fe}^{\text{III}}$  von 1,33 auf 1, es steigt  $\text{Fec}:\text{Fe}$  von 0,75 auf 1, weil die aus solchen Gemischen entstehenden Niederschläge Gemische oder feste Lösungen von  $\text{KFeoFei}_3\text{Feoc}_3 + \text{KFeiFeoc}$  sind. In Mischungen zwischen  $b$  und  $c$  spielen sich nebeneinander die Reaktionen



ab, in  $b$  4) allein, nach links gehend 12) in steigendem, 4) in fallendem Umfang, bis in  $c$  12) allein stattfindet.

$\text{KFeoFei}_3\text{Feoc}_3$  wandelt sich also durch  $\text{Feic}^{\text{III}}$  in  $\text{KFeiFeoc}$  um nach

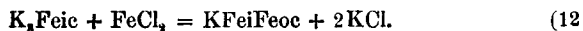


Andererseits wandelt sich  $\text{KFeiFeoc}$  durch  $\text{Fe}^{\text{II}}$  in  $\text{KFeoFei}_3\text{Feoc}_3$  um nach



3. In den über den Niederschlägen  $b$  bis  $c$  stehenden Lösungen befindet sich kein Eisen, weder als einfaches noch als komplexes Ion. Es folgt daraus, daß die Reaktionen 13) und 14) vollständig verlaufen. Mischt man also  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{K}_3\text{Feic}$ -Lösungen in den durch die Punkte  $b$  und  $c$  begrenzten Molverhältnissen, so fallen sich  $\text{Feo}$  und  $\text{Feic}$  gegenseitig vollständig aus.

4. Von  $c$  an nach links fallen die beiden Kurven zusammen und verlaufen in Höhe der Ordinate 1 parallel zur Abszissenachse, d. h. aus den Mischungen links von  $c$  entstehen Niederschläge, in denen  $\text{Fe}^{\text{II}}:\text{Fe}^{\text{III}}$  und  $\text{Fec}:\text{Fe}$  stets gleich 1 ist. Es handelt sich um den einheitlichen Körper  $\text{KFeiFeoc}$ , entstanden nach



Dieser bildet sich also in jedem Falle, wo  $\text{K}_3\text{Feic}:\text{FeCl}_2 = > 1$  ist. Der Überschuß an  $\text{K}_3\text{Feic}$  über  $\text{FeCl}_2$  bleibt in der Lösung, ein Zeichen dafür, daß  $\text{KFeiFeoc}$  durch  $\text{Feic}^{\text{III}}$  nicht verändert wird.

5. Sämtliche Niederschläge, welche aus Ferrosalz und Ferricyankalium erzeugt werden, also sämtliche als Turnbullsblau bezeichneten Körper, enthalten danach Kalium als zur Konstitution gehörig, während die Berlinerblau nur dann kaliumhaltig sind, wenn  $\text{K}_4\text{Feoc}$  und  $\text{FeCl}_3$  in einem Molverhältnis  $> \frac{3}{4}$  gemischt werden.

6. Während der einheitliche Körper  $KFeiFeoc$  (allein) aus Lösungen von  $FeCl_3$  und  $K_4Feoc$  nur dann entsteht, wenn das Molverhältnis der beiden genau 1 ist, bildet er sich aus  $FeCl_2$  und  $K_3Feic$  in der ganzen Reihe von Mischungen, in denen das Molverhältnis  $K_3Feic:FeCl_2 = > 1$  ist.

Diese Tatsache ist nach den bisher gefundenen Resultaten selbstverständlich.  $KFeiFeoc$  wird sowohl durch  $Fe^{+++}$  als auch durch  $Feoc^{+++}$  umgewandelt (in  $Fei_4Feoc_3$  bzw.  $K_2FeoFeoc$ ). Mischt man also  $FeCl_3$  und  $K_4Feoc$  nicht gerade in äquimolekularen Mengen, so wird man stets einen Überschuß des einen oder anderen haben und die durch dieselben erzeugten Umwandlungsprodukte neben  $KFeiFeoc$  bekommen. Beim Mischen von  $Fe^{++}$  und  $Feic^{+++}$  dagegen werden, da diese sich umwandeln in  $Fe^{+++}$  und  $Feoc^{+++}$ , und dies nur mit äquimolekularen Mengen geschehen kann, bei beliebigem Molverhältnis Verhältnisse geschaffen, unter denen  $Fe^{+++}$  und  $Feoc^{+++}$  auch in äquimolekularen Mengen zur Reaktion gelangen. Freilich wird, je nachdem man einen Überschuß von  $Fe^{++}$  oder  $Feic^{+++}$  anwendet, das gebildete  $KFeiFeoc$  der Einwirkung dieses überschüssigen Stoffes ausgesetzt sein. Ein Überschuß von  $Fe^{++}$  führt daher zur Umwandlung in  $KFeoFei_3Feoc_3$ , ein solcher von  $Feic^{+++}$  aber läßt  $KFeiFeoc$  intakt, weshalb auch dieser Körper nicht nur aus einem einzigen Lösungsgemisch, sondern aus allen mit überschüssigem  $Feic^{+++}$  sich bildet.

7. Wenn wir wieder durch die Punkte *b* und *c* die Parallelen *AB* und *CD* zur Ordinatenachse ziehen, so befindet sich rechts von *AB* das Gebiet des einheitlichen Körpers  $KFeoFei_3Feoc_3$  und das der  $Fe^{++}$ -haltigen Lösungen, zwischen *AB* und *BC* das Gebiet der Gemische oder festen Lösungen von  $KFeoFei_3Feoc_3 + KFeiFeoc$  und das der eisenfreien Lösungen, links von *CD* das Gebiet des einheitlichen Körpers  $KFeiFeoc$  und der  $Feic^{+++}$ -haltigen Lösungen.

Ob *AB* die Grenze bildet zwischen löslichem und unlöslichem Blau, ist noch zu untersuchen. Es ist möglich, daß vollständige Löslichkeit erst links von *CD* vorliegt, da es sich dort um den einheitlichen Körper  $KFeiFeoc$  handelt, daß aber in zwischen *AB* und *CD*, dem Gebiet der Gemische von  $KFeiFeoc + KFeoFei_3Feoc_3$ , die Löslichkeit nur eine teilweise

ist, sofern nicht Bildung fester Lösung eingetreten ist, die sich ganz anders verhalten kann, wie die isolierten Komponenten.

Rechts von  $CD$  liegen ferner diejenigen Niederschläge, welche extraradikales Ferroeisen enthalten. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß  $CD$  die Grenze für die Beständigkeit der Niederschläge insofern bildet, als die rechts davon liegenden durch Luftsauerstoff veränderlich sind. Tatsächlich ist ja auch aus den Untersuchungen von Hofmann zu schließen, daß das primär gebildete unlösliche Turnbullsblau sich beim Auswaschen durch Zutritt der Luft in unlösliches Berlinerblau,  $Fe_4Feoc_3$ , umwandelt.

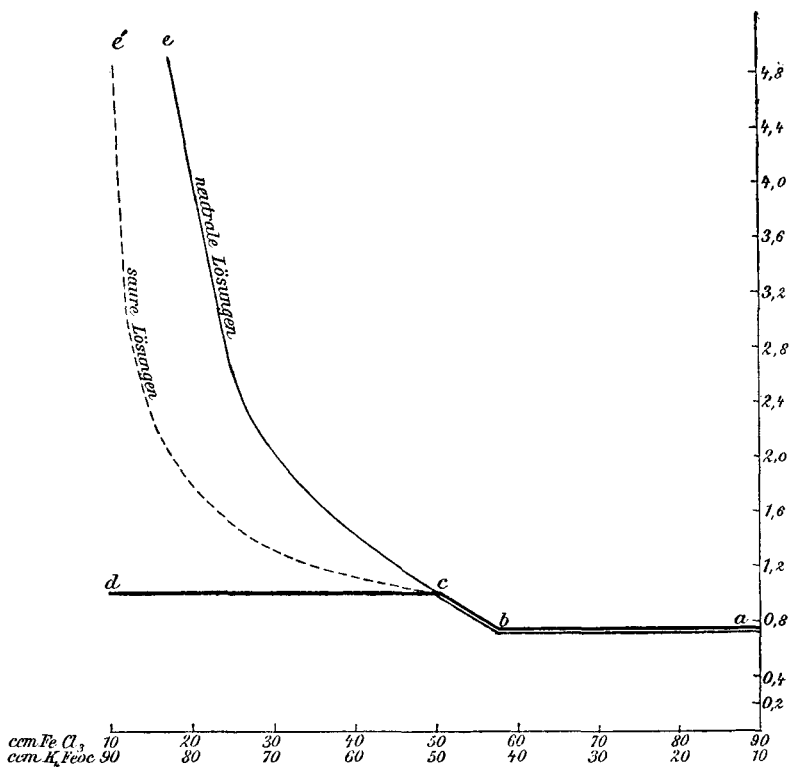
### III. Besprechung der Resultate mit 0,1 n-sauren Lösungen.

1. Was die Resultate mit 0,1 n-sauren Lösungen, die in den Tabellen 7 und 9 zusammengestellt sind, anbetrifft, so stimmen dieselben mit denen in neutralen Lösungen fast vollständig überein. Nur diejenigen Niederschläge, welche einem Mischungsverhältnis  $FeCl_3:K_4Feoc < 1,0$  entsprechen, differieren bezüglich des gefundenen Verhältnisses  $Fe^{II}:Fe^{III}$  im Niederschlag gegen die neutralen Lösungen. Es zeigt sich das am deutlichsten in der graphischen Darstellung, Fig. 3, bei welcher wie oben  $Fe^{II}:Fe^{III}$  und  $Fec:Fe$  als Funktion des Mischungsverhältnisses  $FeCl_3:K_4Feoc$  dargestellt ist. Die Ordinaten sind hier gegen Figg. 1 und 2 um die Hälfte verkleinert. Die ausgezogene Kurve  $c-e$  gilt für neutrale, die punktierte  $c-e'$  für saure Lösungen (s. Fig. 3, S. 164).

2. Worauf dieser Unterschied beruht, läßt sich zurzeit nicht mit Sicherheit angeben. Wahrscheinlich hängt er damit zusammen, daß Lösungen von  $K_4Feoc$  an sich schon bei längerem Stehen durch Säuren zersetzt werden.

3. Trotz dieser Differenz kann man aus der sonstigen Übereinstimmung schließen, daß aus den verwendeten schwach sauren Lösungen Niederschläge analoger Zusammensetzung fallen, wie aus neutralen. Nur ist aus der Bestimmung von  $Fe^{II}:Fe^{III}$  und  $Fec:Fe$  noch nicht zu ersehen, inwieweit hier Kalium durch Wasserstoff ersetzt wird. Hierüber werden voraussichtlich in Aussicht genommene Versuche mit  $H_4Feoc$  und  $H_3Feic$  Aufschluß bringen.

Fig. 3. Berlinerblau.



#### IV. Bestimmung des Kaliums in den Niederschlägen aus neutraler Lösung.

1. Wir haben bis jetzt lediglich aus dem Verhältnis  $\text{Fe}^{\text{II}}:\text{Fe}^{\text{III}}$  und  $\text{Fec}:\text{Fe}$  in den Niederschlägen auf einen bestimmten Gehalt an Kalium in diesen geschlossen. Der direkte Beweis für denselben wird durch die folgenden Versuche erbracht. Es wurde auch bei diesen wieder die bisher befolgte, indirekte Untersuchungsmethode angewendet, indem der Kaliumgehalt der über dem Niederschlag verbleibenden Lösung bestimmt wurde. Da das vor dessen Bildung in Lösung vorhandene Kalium aus dem Volumen der bezüglich des Kaliumgehaltes untersuchten  $\text{K}_4\text{Feoc}$ - bzw.  $\text{K}_3\text{Feic}$ -Lösung bekannt war, konnte das in den Niederschlag gegangene berechnet werden.

Das Kalium in einem gegebenen Volumen Lösung wurde stets gravimetrisch als  $K_2SO_4$  bestimmt. Es war dazu natürlich nötig, zuvor das event. gelöste Eisen zu entfernen. Enthielt die Lösung  $FeCl_2$  oder  $FeCl_3$ , so wurde — event. nach voraufgehender Oxydation des Ferroeisens — mit Ammoniak gefällt, filtriert, eingedampft, mit Schwefelsäure abgeraucht und mit Ammoncarbonat geglüht. Enthielt die Lösung Eisencyanide, so wurde eingedampft, geglüht, mit Wasser aufgenommen, filtriert, eingedampft, mit  $H_2SO_4$  abgeraucht und mit Ammoncarbonat geglüht.

2. Die in den folgenden Tabellen unter „theoretisch verlangt“ stehenden Zahlen für das Verhältnis: Gramme Kalium in Lösung vor Bildung des Niederschlages zu Grammen Kalium in Lösung nach Bildung des Niederschlages, welches Verhältnis abgekürzt durch

$$\frac{K \text{ vor}}{K \text{ nach}}$$

bezeichnet wird, wurden in folgender Weise berechnet.

I. Unlösliches Berlinerblau  $Fe_4Feoc_3$ .

Bildungsbedingung: Mischungsverhältnis

$$FeCl_3 : K_4Feoc > 1,33.$$

Wenn der Niederschlag nach  $Fe_4Feoc_3$  zusammengesetzt ist, dann muß sein

$$\frac{K \text{ vor}}{K \text{ nach}} = 1.$$

II. Lösliches Berlinerblau.

A.  $Fe_4Feoc_3 + KFeiFeoc$ .

Bildungsbedingung: Mischungsverhältnis

$$FeCl_3 : K_4Feoc \text{ zwischen } 1,33 \text{ und } 1,0.$$

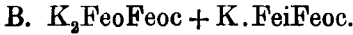
In dem Gemisch befanden sich vor Bildung des Niederschlages auf 1 Fec = 4 K (entspr.  $K_4Feoc$ ).

Ist der gebildete Niederschlag der einheitliche Körper  $KFeiFeoc$ , dann kommt in ihm auf 1 Fec = 1 K. Es müßte dann, da alles Fec von ihm aufgenommen wird, sein:

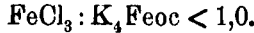
$$\frac{K \text{ vor}}{K \text{ nach}} = \frac{4}{4-1} = 1,33.$$

Handelt es sich aber, wie angenommen, um Gemische von  $KFeiFeoc + Fe_4Feoc_3$ , dann muß sein:

$$\frac{K \text{ vor}}{K \text{ nach}} = < 1,33 \text{ und } > 1,0.$$



Bildungsbedingung: Mischungsverhältnis



In dem Gemisch befanden sich vor Bildung des Niederschlages bei einem Mischungsverhältnis  $\text{FeCl} : K_4\text{Feoc} = x$  auf 1 Mol Fe =  $4/x$  Mole K.

Bildet sich nur  $K\text{FeiFeoc}$ , in dem auf 1 Fe = 1 K kommt, dann muß, da alles Fe in den Niederschlag geht, sein:

$$\frac{K \text{ vor}}{K \text{ nach}} = \frac{4/x}{4/x - 1} = \frac{4}{4 - x}.$$

Bildet sich nur  $K_2\text{FeoFeoc}$ , in dem auf 1 Fe = 2 K kommen, dann muß sein:

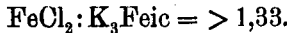
$$\frac{K \text{ vor}}{K \text{ nach}} = \frac{4/x}{4/x - 2} = \frac{2}{2 - x}.$$

Da ein Gemisch von  $K\text{FeiFeoc} + K_2\text{FeoFeoc}$  vorliegen soll, so wird theoretisch verlangt

$$\frac{K \text{ vor}}{K \text{ nach}} = < \frac{4}{4 - x} \text{ und } > \frac{2}{2 - x}.$$

### III. Unlösliches Turnbullsblau $K\text{FeoFei}_3\text{Feoc}_3$ .

Bildungsbedingung: Mischungsverhältnis

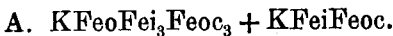


In dem Gemisch befanden sich vor Bildung des Niederschlages auf 3 Fec = 9 K (entspr.  $K_3\text{Feic}$ ).

Ist der Niederschlag, wie angenommen, nach  $K\text{FeoFei}_3\text{Feoc}_3$  zusammengesetzt, dann kommt in ihm auf 3 Fec = 1 K. Da alles Fec in den Niederschlag geht, müßte sein:

$$\frac{K \text{ vor}}{K \text{ nach}} = \frac{9}{9 - 1} = 1,125.$$

### IV. Lösliches Turnbullsblau.



In dem Gemisch befanden sich vor Bildung des Niederschlages auf 1 Fec = 3 K. Bildet sich ausschließlich  $K\text{FeiFeoc}$ , in dem auf 1 Fec = 1 K kommt, so mus sein, da alles Fec in den Niederschlag geht:

$$\frac{K \text{ vor}}{K \text{ nach}} = \frac{3}{3 - 1} = 1,50,$$

168 Müller u. Stanisch: Berlinerblau u. Turnbullsblau II.  
während bei ausschließlicher Bildung von  $KFe_4Feoc_3$  (s. o.)  
für dieses Verhältnis 1,125 erwartet wird.

Liegen, wie angenommen, Gemische von  $KFe_4Feoc + KFe_2Fe_3Feoc_3$  vor, so muß sein:

$$\frac{K \text{ vor}}{K \text{ nach}} = < 1,50 \text{ und } > 1,125.$$

B.  $KFe_4Feoc$ .

Bildungsbedingung: Mischungsverhältnis

$$FeCl_2 : K_3Feic = < 1,0.$$

In dem Gemisch befanden sich vor Bildung des Niederschlages bei einem Mischungsverhältnis  $FeCl_2 : K_3Feic = x$  auf 1 Mol  $Fe = 3/x$  Mole K.

Entsteht, wie angenommen, ausschließlich  $KFe_4Feoc$ , in dem auf 1  $Fe = 1$  K kommt, so muß sein:

$$\frac{K \text{ vor}}{K \text{ nach}} = \frac{3/x}{3/x - 1} = \frac{3}{3 - x}.$$

Übersicht 5.

Kalium im Berlinerblau.

| Nr. | Gemischt wurden ccm |           | Mischungsverhältnis<br>$FeCl_2 : K_4Feoc$<br>$x$ | In Lösung g Kalium vor nach Bildung des Nied. |        | 1 : 2 | Theoretisch verlangt für 1 : 2           |
|-----|---------------------|-----------|--|---|--------|-------|--|
|     | $FeCl_2$            | $K_4Feoc$ |  | 1.  | 2.     |       |  |
| 49. | 60                  | 40        | 1,492  | 0,6108  | 0,6120 | 0,998 | $Fe_4Feoc_3$ 1,0                         |
| 50. | 55                  | 45        | 1,21   | 0,7006  | 0,6296 | 1,111 | } $Fe_4Feoc_3 + KFe_4Feoc$ <1,33> 1,0    |
| 51. | 55                  | 45        | 1,22   | 0,6885  | 0,6676 | 1,031 |  |
| 52. | 40                  | 60        | 0,663  | 0,9180  | 0,7616 | 1,205 | } $KFe_4Feoc + K_2Fe_3Feoc$ <1,495> 1,19 |
| 53. | 30                  | 70        | 0,426  | 1,0710  | 0,9276 | 1,16  |  |
| 54. | 20                  | 80        | 0,25   | 2,2240  | 1,1096 | 1,103 | } " <1,142> 1,06                         |



Übersicht 6.

Kalium im Turnbullsblau.

| Nr. | Gemischt wurden   |                     | Mischungsverhältnis<br>FeCl <sub>2</sub> : K <sub>3</sub> Feic | In Lösung g Kalium |                | 1 : 2 | Theoretisch verlangt für 1 : 2                                  |
|-----|-------------------|---------------------|--|--------------------|----------------|-------|---|
|     | ccm               |                     |  | vor Bildung        | nach des Nied. |       |   |
|     | FeCl <sub>2</sub> | K <sub>3</sub> Feic | 1.   |                    |                | 2.    |   |
| 55. | 70                | 30                  | 2,39   | 0,3060             | 0,2712         | 1,128 | } KFeoFei <sub>3</sub> Feoc <sub>3</sub> 1,125                  |
| 56. | 60                | 40                  | 1,507  | 0,4080             | 0,3608         | 1,130 |   |
| 57. | 55                | 45                  | 1,228  | 0,4590             | 0,4032         | 1,138 | } KFeoFei <sub>3</sub> Feoc <sub>3</sub> +<br>KFeiFeoc <1,5>1,1 |
| 58. | 40                | 60                  | 0,67   | 0,6120             | 0,4780         | 1,28  |   |
| 59. | 30                | 70                  | 0,43   | 0,7140             | 0,6156         | 1,16  | } KFeiFeoc 1,287<br>1,167                                       |

Das Mischungsverhältnis FeCl<sub>2</sub> : K<sub>4</sub>Feoc (s. Übers. 5) bzw. FeCl<sub>2</sub> : K<sub>3</sub>Feic (s. Übers. 6), mit x bezeichnet, ist natürlich das Verhältnis der zur Reaktion gelangenden Mole dieser Stoffe. Es ergibt sich aus der Anzahl der zur Mischung verwendeten ccm der Lösungen unter Berücksichtigung von deren Titer gegen Permanganat, der hier der Kürze halber nicht erst angeführt ist.

3. Die Resultate zeigen, daß die Kaliumbestimmungen die Folgerungen bestätigen, die bezüglich der Zusammensetzung der Niederschläge aus den Bestimmungen der Verhältnisse Fe<sup>II</sup> : Fe<sup>III</sup> bzw. Fe<sub>c</sub> : Fe gemacht wurden. Die ersteren sind naturgemäß, da gravimetrisch und umständlich, größeren Ungenauigkeiten ausgesetzt, als die letzteren, einfachen titrimetrischen.

V. Zusammenfassung.

Eine Zusammenfassung unserer Resultate ist in den Figg. 1 und 2 enthalten. Aus denselben kann man leicht die Zusammensetzung der Niederschläge ablesen, welche bei den verschiedensten Mischungsverhältnissen von FeCl<sub>2</sub> und K<sub>4</sub>Feoc bzw. FeCl<sub>2</sub> und K<sub>3</sub>Feic gebildet werden, sofern nur letzteres bekannt ist. Es mag nur hier noch besonders darauf hingewiesen werden, daß die bisher gegebenen Vorschriften zur

Herstellung der blauen Eisencyanverbindungen im allgemeinen zu keinen einheitlichen Körpern, sondern zu Gemischen verschiedener Zusammensetzung führen, und daß darin das hier und da beobachtete verschiedene Aussehen und Verhalten begründet sein kann. Ob freilich die chemische Zusammensetzung hierfür allein verantwortlich gemacht werden darf, erscheint fraglich. Bei der teilweise kolloidalen Natur der in Rede stehenden Stoffe dürften möglicherweise noch andere Umstände mitwirken, welche mehr auf der physikalischen Seite liegen.

Über einen event. Wassergehalt des Berlinerblau und Turnbullsblau kann unsere Untersuchung keinen Aufschluß geben. Daß ein solcher vorhanden ist, darf aus früheren Mitteilungen anderer angenommen werden. Ob es sich aber dabei um Konstitutions-, Kristall- oder Adsorptionswasser handelt, kann als noch nicht festgestellt gelten.

Schließlich sei noch bemerkt, daß unsere Resultate streng genommen nur für Lösungen der von uns verwendeten Konzentration Gültigkeit haben.

Stuttgart, im April 1909.

---

## Über Ferroferrocyanide;

von

Erich Müller und W. Treadwell.

Gelegentlich einer Untersuchung über Berlinerblau und Turnbullsblau, deren erste Ergebnisse in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> mitgeteilt wurden, ergab sich das Bedürfnis, die Bildungsbedingungen der Ferroferrocyanide zu kennen. Die hierüber bereits vorliegenden Angaben widersprechen vielfach einander.

1. Bekanntlich entsteht beim Vermischen wäßriger Lösungen von Ferrochlorid bzw. Ferrosulfat und Ferrocyankalium ein weißer, unter dem Einfluß der Luft rasch blau werdender

---

<sup>1)</sup> Erich Müller u. Theophil Stanisch, dies. Journ. [2] 79, 81 und vorausgehende Mitteilung.