XLVIII.

Studien über Affinität in Ferridacetat-Lösungen, ohne Veränderung des Aggregatzustandes.

Von

Prof. A. Müller.

Vor sechs Jahren habe ich durch Fresenius' Zeitschr. für analyt. Chem., Jahrg. II, einige Beobachtungen über das Verhalten des Ferridacetats in verschiedenartigen Lösungen mitgetheilt. Zur Erforschung der stattfindenden Affinitätsveränderungen hatte die Anfang der fünfziger Jahre von mir vorgeschlagene, auf Farbencomplementation sich stützende chromometrische Methode gedient und waren jene Beobachtungen die ersten Früchte der Anwendung directen Sonnenlichts.

Die damals gemachten Wahrnehmungen sind mir so interessant gewesen, dass ich im Laufe der seitdem verflossenen Jahre durch wiederholte Controlirungen nach mannichfach verbesserter Methode dieselben sicherer zu stellen, bezüglich zu erweitern mich bemüht habe.

Im Betreff der allgemeinen chromometrischen Methode verweise ich auf die Broschüre: *Das Complementär-Colorimeter* *) und die verschiedenen Abhandlungen in diesem Journal; in Kürze sei hier nur erwähnt, dass ich seit der ersten Abhandlung über das Verhalten des Ferridacetats vollständigere Farbenneutralisation und besseren Schutz des beobachtenden Auges angestrebt habe und dass auch durch Verlegung der Untersuchungen aus der Stadt auf das Land die Constanz der Beleuchtung für je eine Versuchsreihe wesentlich gesichert worden ist.

Um den Ueberblick über den Gegenstand meiner heutigen Abhandlung zu erleichtern, spare ich die möglichst gedrängte Mittheilung der Forschungseinzelheiten auf den Anhang, nämlich über:

- A. Den Ursprung, die Darstellung und Zusammensetzung der Versuchslösungen;

*) Nebst Nachträgen, bei G. Ernesti in Chemnitz.

- B. die in Millimetern der untersuchten Lösungen gefundene Coloräquivalenz für je einen Beobachtungstag ;
 C. dieselbe nach erfolgter Reduction auf gleiche Gegenfarbe für alle Beobachtungstage ;
 D. die aus 3 Beobachtungsperioden abgeleiteten Mittel der Coloräquivalenz sowohl nach Millimeter Lösung als auch nach Atomconstanten in aufsteigender Reihenfolge der letzteren.

Aus diesem umfänglichen Material greifen wir gruppenweise heraus, was (A) nach verschiedenen Richtungen hin die Abhängigkeit der Färbung von der präparativen oder elementaren Zusammensetzung der Lösung durchschauen lässt.

In einem zweiten Abschnitt (B) untersuchen wir, was aus dem Zusammenhang zwischen Färbung und elementarer Zusammensetzung der Lösungen auf die in ihnen während kürzerer oder längerer Zeit stattfindende Atomgruppierung zu näheren Bestandtheilen geschlossen werden kann.

A. Abhängigkeit der Färbung von der elementaren Zusammensetzung der Lösungen.

1) Einfluss des Wassers auf Ferridacetat.

Lösung	Atomgehalt in 100 C.C.		m HO. $\bar{A}$ n Fe ₂ O ₃ . $\bar{A}_3$	Coloräquivalente Schichten	Atom- constante	Intensitäts- verhältnis	Beobach- tungszeit
	Fe ₂ O ₃ . $\bar{A}_3$	HO . $\bar{A}$					
A	0,01345	0,0134	1,0	3,25 Mm.	0,014	23	9. April bis 9. Mai 1863
c	0,00336	0,0034		7,35 "	0,024	42	
a'	0,00134	0,0013		16,7 "	0,022	45	
B	0,01210	0,0121	1,0	4,85 "	0,058	17	
a'	0,00302	0,003		12,8 "	0,038	27	
C	0,01210	0,112	9,2	6,65 "	0,0805	12,4	
a	0,00302	0,028		25,6 "	0,0773	12,9	
b	0,00121	0,0112		53,3 "	0,0645	15,5	
E	0,01230	0,0123	1,0	5,88 "	0,0723	14,1	
a	0,00242	0,0024		11,8 "	0,0285	36	

Die 2. und 3. Columne giebt den Gehalt an Ferridacetat und Essigsäure nach den älteren Atomgewichten und H = 1 Grm. ;

die 4. Columne entsteht durch Division der 2. durch die 3. ;

die 6. durch Multiplication der 2. mit der 5. ;

die 7. durch Division von 1,0 durch die 6. Columne.

In allen hier aufgeführten Beispielen hat Wasserzusatz einen merkbaren Einfluss auf die Ferridacetatlösungen ausgeübt; die Intensität der Lösungen ist in kleinerem Verhältniss als dem der Verdünnung geschwächt, also die spezifische Intensität, d. h. die Färbkraft einer bestimmten Menge von Eisenoxyd gesteigert worden. Mit dieser Intensitätssteigerung ist eine Veränderung der Farbenqualität verbunden; die intensiveren Lösungen verschlucken aus dem Sonnenlicht mehr Roth und weniger Gelb als die weniger intensiven Lösungen. Eine fernere Veränderung durch Wasserzusatz giebt sich dadurch zu erkennen, dass die verdünnteren Lösungen sich leichter zersetzen als die concentrirteren.

Bei gewöhnlicher Zimmerwärme (17—19° C.) war schon nach 24 Stunden in der Lösung Aa eine braune Fällung zu bemerken.

Die Lösung Ac zerfiel vollständig binnen 3 Tagen, die Lösung Ba schon binnen *eines* Tages, während in den concentrirteren Lösungen A und B selbst nach 8 Tagen noch kein Niederschlag sich gebildet hatte. Nichtsdestoweniger befanden auch sie sich in einem labilen Zustand, da ihre Intensität von der Entstehung an zunahm.

Die innere Veränderung der Lösungen scheint ebenso wohl durch mechanische Bewegung (Ausgiessen, Schütteln u. s. w.) als durch den Einfluss des Lichts begünstigt zu werden. Im directen Sonnenlicht färbten sich die Lösungen A und B während 2 Stunden merkbar dunkler; die oben in der Tabelle aufgenommenen chromatischen Werthe sind die arithmetischen Mittel aus den Anfangs- und Endbeobachtungen und hängen aufs Innigste mit der zwischen Darstellung und Untersuchung der Lösungen verflossenen Zeit zusammen.

Die Prüfung der schnell ihrer völligen Entmischung entgegeneilenden Lösungen Aa', Ba' und Ea wurde unmittelbar nach der Darstellung begonnen und innerhalb der folgenden 3 Stunden mehrmals wiederholt. Ac wurde 2 Tage alt untersucht. Die in der Ruhe und im Finstern langsamer sich verändernden Lösungen A und B gelangten erst mehrere Tage nach der Darstellung zur Untersuchung.

In den stärker sauren Lösungen C steht die spezifische

Intensität ziemlich weit hinter derjenigen der weniger sauren zurück und wird auch durch Wasserzusatz viel weniger verändert.

2) Einfluss der Essigsäure.

Lösung	Atomgehalt in 100 C.C.		$\frac{m \text{ HO} \cdot \bar{A}}{n \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot \bar{A}_3}$	Coloräqui- valente Schichten	Atom- constante	Intensitäts- verhältniss	Beobach- tungszeit
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \bar{A}_3$	$\text{HO} \cdot \bar{A}$					
A	0,01345	0,0134	1,0	3,25 Mm.	0,044	23	9. April bis 9. Mai 1863
e	0,01076	0,348	32,4	7,03 "	0,076	13,2	
d	0,00336	0,380	113,5	22,1 "	0,074	13,5	
B	0,01210	0,0121	1,0	4,85 "	0,058	17	
C	0,01210	0,112	9,2	6,65 "	0,0805	12,4	
D	0,01512	0,435	28,8	5,23 "	0,0785	12,8	
C	0,01210	0,112	9,2	6,65 "	0,0805	12,4	
c	0,00121	0,347	287	66,6 "	0,0799	12,5	
Ⓓ	0,01512	0,435	28,8	5,23 "	0,0785	12,8	
b	0,00151	0,378	252	54,3 "	0,0819	12,2	
E	0,0123	0,0123	1,0	5,88 "	0,0723	14,1	
c	0,0061	0,256	42	12,8 "	0,0774	12,9	

Im Ganzen wird durch Essigsäurezusatz die spezifische Intensität geschwächt und zwar um so mehr, je grösser sie in der weniger sauren Lösung war. Dem zweiten Theil dieser Regel ordnen sich nicht unter: A e, D und C c. Letztere Ausnahme dürfte in einem Versuchsfehler begründet sein, da die Werthe für C c nur auf eine einzige Beobachtung und zwar aus der ersten Periode der Anwendung directen Sonnenlichts sich stützen. Auf die den Grenzen der Versuchsfehler sehr naheliegenden Unterschiede der erstgenannten Lösungen kommen wir später zurück.

3) Einfluss schwefelsaurer und essigsaurer Alkalisalze.

Aus der Zusammenstellung (s. Tabelle p. 325) geht hervor, dass die spezifische Intensität durch Alkalisulfat und -acetat wenig oder nicht geändert wird in stark essigsaurer Lösungen, merkbar aber in schwach sauren und zwar ähnlich wie durch Wasserzusatz, d. h. dass die spezifische Intensität schwach saurer Ferridacetatlösungen durch Zusatz von Alkalisulfat und -acetat gesteigert wird. Die Intensitätsver-

Lösung	Atomgehalt in 100 C.C.			$\frac{m \text{ H}_2\text{O} \cdot \bar{A}}{n \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot \bar{A}_3}$	$p \left(\frac{\text{Na}}{\text{H}_4\text{N}} \right) \left\{ \frac{\text{O} \cdot \left\{ \frac{\text{SO}_3}{\bar{A}} \right\}}{n \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot \bar{A}_3} \right\}$	Coloräqui- valente Schichten	Atom- constante	Intensitäts- verhältnis	Beobach- tungszeit
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \bar{A}_3$	$\text{NaO} \cdot \text{SO}_3$	$\left(\frac{\text{Na}}{\text{H}_4\text{N}} \right) \left\{ \frac{\text{O} \cdot \bar{A}}{\bar{A}} \right\}$						
XI	0,00335	—	—	> 80?	—	24,4 Mm.	0,0817	12,2	9. Sept. 1868
IV	0,0101	—	—	88,5	—	8,12 "	0,0820	12,2	11. Nov. 1865 bis 9. Sept. 1868
VI f	0,0042	0,013	0,0006	30,5	3,24	19,6 "	0,0826	12,1	
De	0,0030	0,015	0,0037	28,8	6,23	27,4 "	0,0827	12,1	
De	0,0030	0,015	0,0037	28,8	6,23	26,0 "	0,0785	12,7	
d	0,0030	0,015	0,020		11,7	26,2 "	0,0791	12,6	9. April bis 9. Mai 1863
E	0,0123	—	0,0123		1,0	5,88 "	0,0723	14,1	
B	0,0121	0,060	0,0148		6,2	4,85 "	0,058	17	
A	0,0134	0,067	0,0864	1,0	11,4	3,25 "	0,044	23	

schiedenheiten der stark sauren Lösungen XI, IV, VI f, Dd und De liegen der Fehlergrenze allzunah, um hier eine weitere Erörterung zu verdienen.

An die letztgenannten stark sauren Lösungen reiht sich die Lösung Cd, welche aus C durch Zusatz von 3,3 At. (auf 1 At. Ferridacetat) erst mit Ammoniak gefällter, dann mit überschüssiger Essigsäure wiederhergestellter Kalithonerde-alaunlösung und Essigsäurehydrat gebildet worden war, also ausser ziemlich vieler freier Essigsäure eine grosse Menge schwefelsaurer und essigsaurer Salze (18 At. von ersterem und über 4 von letzterem auf 1 At. Ferridacetat) enthielt. Ihre Atomconstante wurde gefunden anfänglich zu 0,081,

später zu 0,080, also das Intensitätsverhältniss zu 12,3 und 12,5; demnach zwischen den entsprechenden Werthen von IV und Dd. Rücksichtlich des Einflusses des in Cd enthaltenen Aluminiumacetats siehe weiter unten.

4) Einfluss der schwefelsauren Magnesia.

Lösung	Ferridacetat-Atome in 100 C.C.	$\frac{m \text{ HO} \cdot \text{A}}{n \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{A}_3}$	$\frac{p \text{ MgO} \cdot \text{SO}_3}{n \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{A}}$	Coloräquivalente Schichten	Atomconstante	Intensitätsverhältniss	Beobachtungszeit
Cc	0,00121	287	—	66,6 Mm.	0,0799	12,5	9. April bis 9. Mai 1863
e	0,00302	35,3	4,17	26,5 "	0,0800	12,5	
Dc	0,00302	28,8	—	26,5 "	0,0800	12,5	9. Apr. 1863 bis 13. Febr. 1865
f	0,00756		2,64	10,55 "	0,0798	12,5	

Hiernach erscheint in essigsäurereicher Lösung der Zusatz von schwefelsaurer Magnesia als ganz indifferent, doch ist zu bemerken, dass die für Cc und Ce gefundenen Werthe auf nur einmaliger Beobachtung beruhen, dass aber die wiederholten Prüfungen der Lösungen Dc und Df eine allmähliche Veränderung der Färbung erkennen lassen. Wir kommen darauf zurück.

5) Einfluss der Alkalichlorüre.

Lösung	Ferridatome in 100 C.C.	$\frac{m \text{ HO} \cdot \text{A}}{n \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{A}_3}$	$\frac{q \left(\begin{smallmatrix} \text{Na} \\ \text{Ca} \end{smallmatrix} \right) \text{Cl}}{n \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{A}_3}$	Coloräquivalente Schichten	Atomconstante	Intensitätsverhältniss	Beobachtungszeit
Cc	0,00121	287	—	66,6 Mm.	0,0799	12,5	9. April bis 9. Mai 1863
f	0,00242	61	12,8 CaCl	33,1 "	0,0801	12,5	
De	0,00302	28,8	—	26,0 "	0,0785	12,7	
e			107 NaCl	26,1 "	0,0788	12,7	

Aus der mit Zusatz von Chlorcalcium dargestellten Lösung Cf krystallisirte bereits vor der chromatischen Prüfung eine bedeutende Menge Gyps aus; man hat sie daher als eine gypshaltige Ferridacetatlösung zu betrachten, welche mit Chlornatrium und Chlorcalcium nebst Chlorammonium (?) gemischt ist.

Weder in dieser noch in der anderen Alkalichlorür haltenden Lösung Dc macht sich im Vergleich mit den chlorür-

freien Lösungen Cc und De eine chromatische Verschiedenheit bemerkbar.

6) Einfluss von Ammoniumchlorür oder -nitrat nebst Ammoniumacetat.

Zur Lösung dieser Frage diente die bereits erwähnte stark saure reine Ferridacetatlösung IV;

ferner die Ferridlösung IIIa, welche aus möglichst neutralem, nur wenig Chlorbaryum enthaltenden Eisenchlorid, durch Fällung mit wenig Ammoniak und Wiederaufnahme des Niederschlags in starkem Ueberschuss von Essigsäure dargestellt, also relativ arm an Chlorammonium und noch ärmer an Ammoniumacetat war;

ferner die Lösung III, welche ähnlich der vorigen aber aus saurem Eisenchlorid und mit einigem Ueberschuss von Ammoniak bereitet, also reicher an Chlorammonium und Ammoniumacetat war;

endlich die Lösung II A, die sich von der letztaufgeführten III dadurch unterschied, dass sie aus einer starksauren Ferridnitrat- (statt Chlorid-) Lösung gewonnen worden war, also ausser Ferridacetat und freier Essigsäure eine beträchtliche Menge Ammoniumnitrat und -acetat enthielt.

Lösung	Ferrid- atome in 100 C. C.	Coloräquivalente Schichten	Atom- constante	Intensitäts- verhältniss	Beobachtungszeit
IV	0,0101	8,12 Mm.	0,0820	12,2	11. Nov. 1865 bis
IIIa	0,0057	14,5 "	0,0824		9. Sept. 1868
III	0,0102	7,65 "	0,0783	12,7	23. Mai 1863 bis
II A	0,0051	15,35 "	0,0785		9. September 1868

Es muss nach IV und IIIa geschlossen werden, dass in stark sauren Ferridacetatlösungen eine geringe Menge Ammoniumchlorür und -acetat chromatisch indifferent ist, und nach III und II A, dass Ammoniumnitrat sich dem Ammoniumchlorür gleich verhält. Dass die Intensität der beiden letztgenannten Lösungen diejenige der beiden ersten übertrifft, kann wohl nur aus ihrem grossen Gehalt an Ammoniumacetat bei unzureichendem Essigsäuregehalt erklärt werden, vgl. Cap. 3.

Zur Stütze obiger Schlussfolgerungen kann das Verhalten von 2 anderen Lösungen angeführt werden, welche durch Versetzen von etwas thonerdehaltigem Eisenchlorid mit wenig überschüssigem Ammoniak und stark überschüssiger Essigsäure gewonnen worden waren. Ihre Intensität wurde bestimmt sowohl in diesem Zustande als auch nach vorgenommener Veränderung ihrer Beimischungen.

Von der Lösung No. 15, welche 0,436 Grm. oder 0,00548 At. Eisenoxyd in 100 C.C. enthielt, wurde nämlich ein Theil mit 0,07atomiger Salmiaklösung also von $\frac{0,0700}{0,0055} = 12,7$ facher Concentration auf das doppelte Volumen gebracht = Lösung 15 a;

ein anderer Theil mit 0,028atomiger Natriumacetatlösung (also von $\frac{0,028}{0,0055} = 5,1$ facher Concentration) in gleichem Maasse verdünnt = 15 b.

Aus der zweiten Lösung (No. 17) aber wurde das Eisenoxyd (0,253 Grm. = 0,0032 At. Fe_2O_3 in 100 C.C.) durch Ammoniak ausgefällt, abfiltrirt, durch concentrirte Essigsäure wieder gelöst und mit Wasser auf das Volum der ursprünglichen Lösung gebracht = No. 17 a.

Als *coloräquivalente Schichten* ergaben sich

für No. 15	14,93 Mm.	} den 6. März 1866
„ „ 15 a	30,5 „	
„ „ 15 b	29,6 „	
„ „ 17	25,3 „	den 24. September 1866
„ „ 17 a	25,6 „	den 5. October 1866.

(Die Beobachtung vom 5. October ist nach Lösung No. III auf die Sonnenfarbe des 24. September reducirt worden, der Unterschied betrug übrigens nur 0,0025.)

Das Verhalten der Lösungen 15, 15 a und 15 b zeigt, dass die auf *gleiche* Concentration bezogene Intensität durch Salmiak etwas erniedrigt, durch Natriumacetat etwas erhöht worden ist; das Verhalten der Lösungen 17 und 17 a lehrt, dass die Intensität der *reinen* Ferridacetatlösung 17 a ein Weniges niedriger ist, als diejenige der Ammoniumacetat und -chlorür haltenden Lösung 17. Ausser der Verschiedenheit

der Intensität zeigte sich auch eine solche der Nuance; wir kommen darauf zurück.

7) Einfluss der Phosphorsäure.

Lösung	Ferrid- atome in 100 C.C.	$\frac{u(\text{NaO})_2 \cdot \text{HO} \cdot \text{PO}_3}{n \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{A}_3}$	Coloräqui- valente Schichten	Atom- constante	Intensitäts- verhältniss	Beobach- tungszeit
A e	0,01076	—	7,03 Mm.	0,0756	13,2	9. April bis 9. Mai 1863
f	0,01057	0,1	7,18 "	0,0757		
II A	0,0051	—	15,35 "	0,0784		
II A a	0,00505	0,1	15,1 "	0,0764		

Sonach hat die zugesetzte Phosphorsäure die Intensität der Lösung A e unverändert gelassen, dagegen diejenige der Lösung II A etwas gesteigert. Bezüglich der Nuance unterschieden sich in beiden Fällen die phosphorsäurehaltigen Lösungen von den phosphorsäurefreien durch einen merklichen Zuwachs an Gelb.

B. Abhängigkeit der Zusammensetzung der Eisenoxydverbindungen von der Zusammensetzung der Lösungen.

In den einfachsten hier vorliegenden Fällen, nämlich Lösung IV, XI und 17 a, ist Eisenoxydhydrat in Essigsäure und Wasser aufgelöst worden; es ist dadurch eine blutrothe Flüssigkeit entstanden von qualitativ und quantitativ bestimmter Färbung, als deren Ursache kein Chemiker zweifeln wird eine chemische Verbindung zwischen Eisenoxyd und Essigsäure, nämlich Ferridacetat, anzunehmen. Einige der übrigen Lösungen sind in ähnlicher Weise entstanden, d. h. durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in Essigsäure, jedoch so, dass ersteres die Zersetzungsproducte seiner ursprünglichen Lösung (Salmiak und Ammoniumnitrat) mit in die entstehende Ferridacetatlösung hinüber nahm, im Gemenge mit dem Acetat des Fällungsmittels (Ammoniumacetat). Andere Lösungen sind durch Vermischen eines Eisenoxydsalzes mit Alkaliacetat erzeugt worden, andere haben überdies eine Vermengung mit verschiedenen farblosen Salzen erfahren. *Alle* Lösungen erscheinen dem unbewaffneten Auge blutroth in grösserer oder geringerer Farbenstärke, *alle* könnten oder

sollten sogar nach der gewöhnlichen Stöchiometrie ihre Färbung dem sogenannten neutralen Ferridacetat ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \bar{\text{A}}_3$ nach der alten Schreibweise), wo nicht einem saureren Acetat, verdanken — aber was sagt die Chemie angesichts der chromometrisch nachgewiesenen qualitativen und quantitativen Unterschiede des in den verschiedenen Lösungen vermutheten Ferridacetats?

Wenn die Färbung eines Körpers d. i. dessen Einfluss auf durchgelassenes oder zurückgeworfenes Licht in causalem Verhältniss zur Anordnung seiner kleinsten Theilehen steht — und daran zweifelt wohl Niemand! — so muss aus einer Veränderung der Farbe rückwärts auf eine Veränderung des atomistischen Baues geschlossen werden. Versuchen wir, was sich aus den mitgetheilten unter gleichbleibenden physikalischen Bedingungen angestellten chromatischen Beobachtungen auf den Chemismus der Lösungen schliessen lässt.

Wir haben aus den drei ersten Gruppierungen der chromatischen Messungen erfahren:

a) dass die specifische (d. h. die auf gleiche Eisengehalte reducirte) Intensität des Ferridacetats durch Verdünnung der Lösung mit Wasser zunimmt;

b) desgleichen (in schwach sauren Lösungen) durch Zusatz von neutralem Alkaliacetat und -sulfat;

c) dass sie aber abnimmt durch Vermehrung der freien Essigsäure; so wie

d) dass die Färbung mit dem Wachsen der specifischen Intensität (bis auf wenige Ausnahmen) einen mehr gelben Ton annimmt. Nebenbei ist angeführt worden, dass

e) die specifisch intensivsten Lösungen am geeignetsten zu einer mit Ausscheidung des Eisenoxyds verbundenen Selbstentmischung sind.

Nach Beobachtung b könnte man sich zu dem Schluss verleiten lassen, dass für vollständige Umwandlung des Ferridsulfats in das Acetat eine grössere Menge Alkaliacetat nöthig sei, als dem einfachen stöchiometrischen Verhältniss entspricht — wenn nur auch die Intensität der reinen aber stark sauren Ferridacetatlösungen IV und XI diejenige aller übrigen Lösungen überträfe! In Wirklichkeit aber gehören

Lösung IV und XI zu den wenigst intensiven und dieser Umstand zwingt uns, die Schlussfolgerungen von der reinen Ferridacetatlösung aus anzufangen.

Man hat nun die Wahl als Ursache ihrer Färbung saures oder neutrales Ferridacetat anzunehmen.

Da eine verdampfende Lösung von Ferridacetat nicht neutrales sondern basisches Salz hinterlässt und somit eine geringe Verwandtschaft zwischen Eisenoxyd und Essigsäure bekundet, hat die Existenz eines sauren Ferridacetats in der Lösung wenig Wahrscheinlichkeit für sich; ich glaube vielmehr, dass die stark sauren Lösungen IV und XI nur das neutrale Acetat $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \bar{\text{A}}_3$ enthalten, vielleicht nicht einmal alles Eisenoxyd mit so viel Essigsäure verbunden, sondern zum Theil als basisches Salz.

Von diesem Grunde aus schliesse ich weiter, dass die specifisch intensiveren Lösungen ihre mehr gelbe Färbung basischem Ferridsalz verdanken. Wenn die, an sich farblosen oder wenig gefärbten, salpetersauren, salzsauren und schwefelsauren Eisenoxydlösungen durch gesteigerten Alkalizusatz, d. h. durch Wegnahme von Säure, allmählich dunkelbraun gefärbt und endlich bis zur Ausfällung von Eisenoxyd verändert werden, warum sollte nicht dem ähnlich Ferridacetat bräunlich und dunkler gefärbt werden in dem Maasse, als es basischer wird und dem Punkte freiwilliger Eisenoxydabscheidung sich nähert?

Die beobachtete Steigerung der Intensität durch *Wasser*-zusatz würde somit auf einer hierdurch verursachten Zersetzung des neutralen Ferridacetats, die Schwächung durch *Essigsäure*zusatz auf dem entgegengesetzten Processe, d. h. auf Ueberführung eines basischen Ferridacetats in neutrales beruhen. Beide Processe können rein mechanisch aufgefasst werden: je weiter die Moleküle des Eisenoxyds und der Essigsäure durch zwischentretende Wassermoleküle räumlich von einander getrennt werden, desto weniger gravitiren sie gegeneinander. Es ist aber auch eine chemische Anziehung zwischen Wasser und Essigsäure über die herkömmlich angenommenen Essigsäurehydrate nicht unwahrscheinlich.

Eine solche chemische Anziehung ist unzweifelhaft für die intensitätssteigernde Wirkung der *schwefelsauren* und *essigsäuren Alkalien* zu behaupten. Von beiderlei Salzen sind saure Verbindungen bekannt. Die Lösung von Natriumacetat in Essigsäure muss als Biacetat, die von Natriumsulfat in Essigsäure als Bisulfat und Biacetat enthaltend angesehen werden. Bei dem grossen Affinitätsunterschied zwischen Eisenoxyd und den Alkalien hat es für mich nichts Befremdliches, dass aus neutralem Ferridacetat Essigsäure an zuge-mischtes Natriumsulfat übergeht unter Erzeugung von basischem Ferridacetat. Ist dagegen genug freie Essigsäure vorhanden, so schützt diese das Ferridacetat vor Essigsäure-entziehung durch Alkalisulfat und -acetat.

Nach gleichem Gesichtspunkt fasse ich das Verhalten des *Magnesiumsulfats* in stark saurer Ferridacetatlösung auf; es ist durch diesen Zusatz im Mittel der zwei ersten Beobach-tungsperioden vom 9. April 1863 bis 13. Februar 1865 (p. 326) keine chromatische Veränderung bewirkt worden. Ueber sein Verhalten in schwachsaurer Lösung wage ich keine bestimmte Ansicht zu äussern, ob es dem Ferridacetat Säure entziehen wird zur Bildung von saurem Salz? oder ob die Affinitäts-grössen der Magnesia und des Eisenoxyds einander nahe genug stehen, dass zwischen Magnesiumsulfat und Ferrid-acetat ein theilweiser Austausch der Säuren stattfinden kann, wie er zwischen Aluminiumsulfat oder -chlorid und Ferrid-acetat mit Sicherheit vorausgesetzt werden darf?

Ich möchte letzteres, nämlich theilweise Bildung von basischem Ferridsulfat, für wahrscheinlich halten und zwar nicht nur für das Sulfat des Magnesium, sondern sogar für das des Natrium, weil einerseits die magnesiahaltige Lösung Df in der letzten Beobachtungsperiode wesentlich intensiver erscheint als die magnesiafreie Dc und weil andererseits in einer gut gewaschenen Fällung, welche aus den stark ba-sischen natronhaltigen Lösungen Aa, Ba u. s. w. freiwillig sich abgeschieden hatte, ein nicht unbedeutender Schwefel-säuregehalt nachgewiesen worden ist, nämlich 0,0247 Grm. Schwefelsäure (nach 0,0720 Grm. Baryumsulfat) auf 0,554 Grm. Eisenoxyd, also 1 At. Schwefelsäure auf 11 At. Eisenoxyd.

Bezüglich der stark sauren Lösungen, welche die Elemente von *Alkalisulfat* enthalten, muss nach ihrer chromatischen Uebereinstimmung mit reiner Ferridacetatlösung angenommen werden, dass, wenn nicht sämmtliche Schwefelsäure, so doch wenigstens 99 Hundertstel an Alkali gebunden sind und höchstens 1 Hundertstel an Eisenoxyd — trotzdem, dass, wie an anderem Orte mitgetheilt worden ist, Essigsäure aus Ferridsulfat Schwefelsäure auszutreiben vermag und also wohl auch Alkalipolysulfat sollte zersetzen können, besonders in Gegenwart einer grossen Menge von Ferridacetat, welches jedenfalls mehr Anziehungskraft für Schwefelsäure hat als Wasser.

Aus den mitgetheilten chromometrischen Beobachtungen geht ferner hervor, dass reine *Alkalichlorüre* stark saure Ferridacetatlösungen nicht merkbar verändern.

Da, so viel man weiss, die Alkalien keine sauren Chlorüre bilden und darin die Salzsäure sich wesentlich von der Schwefelsäure unterscheidet, so ist es nicht auffällig, dass die salzsauren Alkalien, abweichend von den neutralen Sulfaten, das Verhältniss zwischen Säure und Basis des Ferridacetats unverändert lassen. Dagegen könnte man vermuthen, dass ein Theil des Alkalichlorürs durch überschüssige Essigsäure in Acetat und Salzsäure zerlegt werde, welche ihrerseits theilweise auf das Ferridacetat einwirke und Eisenchlorid bilde. In reinen Eisenchloridlösungen erzeugt zugesetzte Essigsäure nach directen Versuchen in der That eine nicht unbedeutende Menge Ferridacetat, aber fast die Hälfte *weniger* als in Ferridsulfatlösungen, wie ich in einer späteren Abhandlung zeigen werde. Neben Alkaliacetat scheint indess Eisenchlorid nicht oder doch nur spurenweise bestehen zu können; denn abgesehen davon, dass die Existenz des Eisenchlorids in unseren Objectlösungen durch Veränderung der Intensität sich verrathen hätte, würde auch die Farbenqualität afficirt worden sein, da Eisenchlorid dem Ferridacetat chromatisch noch ferner steht als Kaliumbichromat.

Wenn für *Chlorammonium* keine gegenseitige Zersetzung mit Ferridacetat beobachtet worden ist, so befremdet das Ausbleiben dieser Reaction noch weniger beim *Chlorcalcium*, da

dem Calcium eine grössere Verwandtschaft zum Chlor beizulegen ist, als dem Ammonium.

Ueber den Einfluss von *Alkalinitrat* auf Ferridacetat ist nur mit einer einzigen Lösung, II A, experimentirt worden; bis auf weiteres ist anzunehmen, dass es sich wie Alkalichlortür verhält. Es harmonirt diese Annahme ebensowohl mit der Stellung, welcher man der Salpetersäure zwischen Salzsäure und Schwefelsäure einzuräumen pflegt, als auch mit den Chromatismus des (farblosen) Ferridnitrats.

Wenn nach dem Bisherigen geschlossen werden muss, dass Ferridsulfat durch Alkaliacetat in Ferridacetat verwandelt wird, so ist auch in Lösung C d das *Aluminiumsulfat* als in Aluminiumacetat übergeführt anzunehmen; dieses aber kann sich gegen Ferridacetat nicht anders denn als saures Alkaliacetat verhalten d. h. indifferent.

Von der *Phosphorsäure* haben wir in 2 Fällen erfahren, dass sie die Nuance des Ferridacetats verändert, durch Substitution von Gelb statt Roth; in einem Falle, II A a, war damit eine Intensitätssteigerung verbunden.

Da der bei Vermischung der Ferridacetatlösung mit Natriumphosphat entstehende Niederschlag fast farblos ist, sollte nach seiner Wiederauflösung die Nuance des Ferridacetats nicht verändert, die Intensität aber vielmehr vermindert als gesteigert gefunden werden. Dadurch, dass diese Erwartungen nicht erfüllt werden, ist man gezwungen zu schliessen, dass das niedergeschlagene Ferridphosphat nicht unverändert gelöst wird, sondern erst nach geschehener Ueberführung in eine basische Verbindung, trotz des grossen Ueberschusses von freier Essigsäure. Die Entstehung eines basischen Phosphats wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, dass in beiden phosphorsäurehaltigen Lösungen Af und II A a allmählich (im Laufe mehrerer Jahre) eine braune Fällung sich gebildet hat, nicht aber in den phosphorsäurefreien Mutterlösungen Ae und II A. Aus nahe liegenden Gründen können die eben besprochenen Veränderungen der viel freie Essigsäure haltenden Lösungen nicht vom Alkali des geringen Natriumphosphatzusatzes abgeleitet werden. In Lösung Ae hat die Phosphorsäure wohl deshalb die Intensität nicht ge-

steigert, weil letztere ohnedies eine höhere war als in II A a mit Phosphorsäure.

Einfluss der Zeit auf Ferridacetatlösungen.

Es ist erwähnt worden, dass in den Lösungen Ae und II A im Augenblick der Mischung mit Natronphosphat eine weisse Fällung sich bildete, aber dass sie binnen Kurzem wieder verschwand, ferner dass die phosphathaltigen Lösungen Af und II A a im Laufe der Jahre aufs Neue einen Niederschlag absetzten, indess keinen weissen (neutralen), sondern einen braunen (basischen). Es ist ebenfalls erwähnt worden, dass die schwach sauren Lösungen Aa, Ac und Ba binnen weniger Tage vollständig zerfielen, Ea aber binnen einem halben Monat und E binnen 9 Monaten viel Eisenoxyd ausschieden. An sie reiht sich Lösung Ca an, in welcher während $5\frac{1}{2}$ Jahre ein geringer brauner Absatz entstand. Wie bei den ihrer Zersetzung schnell entgegeneilenden Lösungen eine Zunahme der Intensität beobachtet worden ist, so hat auch in den Fällen einer langsameren Zersetzung die vor sich gehende Molekularveränderung durch chromatische Veränderungen mehrfach sich kund gegeben. Die Atomconstante von Ca ist in den 3 Beobachtungsperioden von 0,077 auf 0,076 und 0,075 gefallen, demnach die specifische Intensität im umgekehrten Verhältniss gestiegen.

Die Atomconstante von II A a hat sich von 0,077 (dem Mittel der beiden ersten Perioden) auf 0,075 in der 3. Periode verändert; dagegen zeigt Lösung Af ein stetiges Wachsen der Atomconstanten von 0,076 auf 0,077 und 0,078. Die Abnahme der specifischen Intensität in Af ist durch reichliche Abscheidung des färbenden Eisenoxyds zu erklären; die Zunahme aber in II A a und besonders Ca durch Ueberwiegen gesteigerter Basicität über Eisenabscheidung.

Ebenso glaube ich die chromatischen Veränderungen derjenigen Lösungen auffassen zu müssen, welche des handgreiflichen Zeugnisses eines entstehenden Niederschlags für stattfindende Molekularumsetzungen entbehren. Z. B. zeigt Cf durch die Atomconstanten 0,0801, 0,0808 und 0,0813 einen allmählichen Uebergang von basischem Ferridacetat in neutrales an, desglei-

chen E c mit 0,077, 0,078 und 0,081. Beide sind aus weniger sauren Lösungen unter Essigsäurezusatz gebildet worden.

Im Widerspruch hiermit scheint die Lösung D e sich zu befinden, welche durch Verdünnung mit Wasser, ohne Essigsäurezusatz, aus D entstanden ist, also basischer werden oder wenigstens unverändert bleiben sollte, aber durch die Zunahme ihrer Constanten von 0,079 zu 0,082 und 0,083 einen allmählichen Uebergang aus basischem Acetat in neutrales anzeigt. Die Erklärung muss im Chromatismus der Mutterlösung D gesucht werden. Nach ihren entfernteren Bestandtheilen hätte die sehr saure Lösung D, welche aus concentrirter Alaun- und Natriumacetatlösung mit Zusatz von 25 Volumprocenten Eisessig dargestellt war, weniger basisches Ferridacetat enthalten sollen als die weniger saure Lösung C. Die chromatische Analyse aber hat durch die Constante 0,0785 für D und 0,0805 für C das Gegentheil dargethan. Ob nun der Grund darin liegt, dass das basische Ferridacetat, welches beim Vermischen von schwach angesäuerter Eisenalaunlösung mit Natriumacetat entsteht (vergl. Lösung B), in der sehr concentrirten Lösung D zu wenig Beweglichkeit der Atome gehabt hat, um in das (für verdünntere Lösungen beobachtete) chemische Gleichgewicht überzugehen oder ob in sehr concentrirten Lösungen bei starkem Ueberschuss von Essigsäure ein anderes chemisches Gleichgewicht, als das hier allgemein beobachtete, stattfindet, wage ich nicht zu entscheiden. Auf der einen Seite wirkt concentrirte Essigsäure innerhalb enger Grenzen des Wassergehalts entweder stark zersetzend auf Ferridsulfat (unter Bildung von Ferridacetat) oder wieder vereinigend auf dessen Bestandtheile (durch Ausfällung von Ferridsulfat, welches in concentrirter Essigsäure unlöslich ist). Auf der anderen Seite ist das Eisenoxyd der Mutterlösung D (entgegen allen übrigen Beobachtungen) um so leichter und vollständiger in neutrales Salz übergegangen, je mehr dieselbe mit Wasser verdünnt wurde.

D, concentrirt,	hatte die Atomconstante von	. . .	0,0785,
De, 5-fach verdünnt,	hatte sogleich die Atomconst. von		0,0785,
	endlich „ „ „		0,0827,
Da, 10-fach verdünnt,	hatte sogleich „ „ „		0,0801.

Das Verhalten der mit Magnesiumsulfat versetzten Df mit erst steigender, dann fallender Atomconstante, nämlich 0,0794, 0,0802 und 0,0780, könnte man so deuten, dass in ihr anfänglich wie in der Schwesterlösung De die Gravitation nach der chemischen Gleichgewichtslage zwischen Eisenoxyd und überschüssiger Essigsäure d. i. nach völliger Verwandlung in neutrales Ferridacetat vorwaltete, schliesslich aber durch die allmählich beschleunigte Gravitation der Schwefelsäure des Magnesiasalzes nach dem Eisenoxyd zu theilweiser Bildung basischen Ferridsulfats überholt wurde.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigen auch die Lösungen Ad und Ae. Beide waren aus der stark basischen Lösung A durch Essigsäurezusatz dargestellt worden, beide mit starkem Wachsen der Atomconstanten, von 0,044 für A auf 0,0742 für Ad und 0,0756 für Ae. Die Constante der letzteren hielt sich längere Zeit ziemlich gleich, ging aber allmählich auf 0,0734 herunter. Die Constante von Ad dagegen stieg nach der ersten Beobachtung ziemlich bedeutend, blieb dann längere Zeit gleich und fiel endlich wieder auf die anfängliche Grösse, nämlich:

$$0,00336 \times \begin{cases} 20,6 = 0,069, \text{ den 13. April 1863} \\ 23,6 = 0,079, \text{ den 15. April 1863} \\ 23,1 = 0,078, \text{ den 13. Februar 1865} \\ 20,7 = 0,069, \text{ den 16. August 1868.} \end{cases}$$

Der Grund der rückläufigen Bewegung ist mir völlig dunkel.

Lösung II A hat sich ausnehmend gleichmässig verhalten.

Lösung III ist anfänglich etwas intensiver geworden, aber endlich ziemlich auf den Ausgangspunkt zurückgekehrt. Lösung Cd hat in den beiden ersten Perioden ähnlich wie III sich verändert.

Die besprochenen Veränderungen der Ferridacetatlösungen in der Zeit lassen sich theilweise auf eine auch in Lösungen stattfindende chemische Trägheit zurückführen. Wo es sich um Veränderungen des Aggregatzustandes handelt, ist die chemische Trägheit alltäglich zu beobachten; es ist leichter, einen Niederschlag zu erzeugen, als denselben wieder aufzulösen. In Lösungen findet die Ausgleichung chemischer

Gleichgewichtsstörungen schneller statt, aber bei unbedeutender Verrückung der Gravitationspunkte immerhin langsam.

Die Veränderungen des Ferridacetats können aber auch theilweise von äusseren Einflüssen abhängen, hauptsächlich von Temperaturwechsel. Im Ganzen hat die Temperatur der Lösungen sich selten viel von 18° C. entfernt. Die schnell vorübergehenden Abkühlungen während der Messung bei extremer Winterkälte abgerechnet ist die Temperatur jedoch eine wesentlich niedrigere gewesen im Frühjahr 1864 beim Umbau des Laboratorium und im Winter 1867—68 während einer längeren Reise. Wesentlich höher dagegen war die Temperatur während des heissen Sommers 1868.

Auf stark saure Ferridacetatlösungen scheint Temperaturwechsel nicht einzuwirken, in hohem Grade aber auf Lösungen mit sehr labilem chemischen Gleichgewicht, z. B. auf essigsäure Lösungen von Ferridsulfat.

Die erschöpfende Erörterung dieser Frage muss besonderen Versuchen vorbehalten bleiben, wie denn überhaupt jede einzelne der behandelten Beziehungen ihre eigene Versuchsreihe verlangt, ehe sie in einigermaassen befriedigender Klarheit dargestellt werden können. Dabei dürfte eine noch kurz zu besprechende Erscheinung eine nähere Beleuchtung verdienen.

In der Regel zeichnen sich schwach saure (basische) Ferridacetatlösungen durch gelbliche Nuance, stark saure (neutrale) durch reineres Roth aus — dem entgegen hat die Lösung Ae zu den wenigst gelben gehört.

Ferner besaßen einige stark saure Lösungen eine hochrothe Nuance, zu deren (chromatischer) Neutralisation die für ähnliche Lösungen benutzte Complementärfarbe zu wenig Grün enthielt, in auffallender Weise die salmiakhaltige Lösung No. 17, während die salmiakfreie 17 a sich wie gewöhnlich verhielt;

desgl. die der Lösung 17 ganz ähnlich zusammengesetzte No. 18;

desgl. die mit Natriumacetat versetzte Lösung 15 b, gegenüber der salmiakreichen 15 a und noch mehr gegenüber der salmiakarmen No. 15.

Hat man es in diesen Lösungen mit Ferridacetaten anderer Atomgruppierung oder anderen Säuregehalts oder mit Doppelverbindungen von Ferridacetat und Alkalisalzen zu thun?

Es ist dies eine interessante Frage, aber nur eine von den unzähligen über die Gesetze der chemischen Affinität, deren Enthüllung eben so sehr das Ziel der theoretischen Chemie ausmacht als das fruchtbarste Feld chromometrischer Forschung!

Als *Errungenschaften für die Affinitätslehre* glaube ich aus meinen hiermit vorgelegten Untersuchungen folgende Sätze aufstellen zu dürfen:

1) Für den Bestand des neutralen Ferridacetats ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \bar{\text{A}}_3$) in wässriger Lösung bedarf es der Gegenwart einer bedeutenden Menge freier Essigsäure.

2) Letztere muss um so reichlicher vorhanden sein, je mehr Salze zugegen sind, welche durch Bildung saurer Salze Säure zu binden vermögen, z. B. Alkaliacetate und -sulfate.

3) Entgegen der gewöhnlichen Annahme (nach dem Berthollet'schen Gesetze) tauscht in stark essigsaurer Lösung das Ferridacetat nicht oder doch kaum merkbar seine Säure mit den Sulfaten des Kalium, Natrium, Ammonium und Magnesium; ebensowenig mit den Chlortiren des Natrium, Ammonium, Baryum und Calcium oder dem Nitrat des Ammonium — oder mit anderen Worten: unter den eingehaltenen Bedingungen ist die Anziehungskraft des (schwach basischen) Eisenoxyds durch seine Verbindung mit der massenhaft vorhandenen (relativ schwachen) Essigsäure hinreichend abgeschwächt worden, um die starken Säuren (Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure) den starken Basen (Alkalien und alkalischen Erden) bis auf unmerkliche Mengen zu überlassen.

4) Dagegen entzieht das in Essigsäure gelöste Eisenoxyd den stärkeren Basen (trotz deren Ueberschuss) die bei gewöhnlicher Temperatur schwächere Phosphorsäure zu einem kleineren oder grösseren Theile, sich mit ihr zu einer *basischen* Verbindung vereinigend, welche allmählich aus der sauren Lösung ausfällt.

5) Eine in Lösungen stattgefundene Störung des Affini-

tätsgleichgewichts kommt um so langsamer zum Austrag, je weniger energisch die reagirenden Verwandtschaftsgrößen sind.

Auf die Folgerungen, welche sich hieraus für die Zusammensetzung der bei agriculturchemischen Wasserculturen benutzten Nährstofflösung ergeben, kann ich jetzt noch nicht näher eingehen. Für die chromometrische Bestimmung des Eisenoxyds als Ferridacetat aber ist als Regel festzuhalten, dass man sie nur in stark essigsaurer Lösung ausführe, mit möglichster Beschränkung des Gehalts an Alkalisulfat und mit Ausschluss von Phosphorsäure.

Anhang.

A. Ursprung, Darstellung und Zusammensetzung der chromometrisch untersuchten Ferridacetatlösungen.

Zur Darstellung dienten folgende Materialien:

1) *Ferridammonsulfat* (Ammoneisenalaun) I, 39,0 Grm.*) reine Krystalle mit 80 C.C. der verdünnten Schwefelsäure No. 5 (um die beim Auflösen des Alauns in Wasser stattfindende Bildung von basischem Ferridsulfat zu verhindern) und Wasser auf 200 C.C.

In 100 C.C. nach der Analyse 3,227 Grm. (= 16,55 p.C. des Alauns) oder 0,04034 At. Fe_2O_3 ; spec. Gew. = 1,0955.

2) *Ferridnitrat* II (durch Lösen von reinem Eisendraht in

*) Da bei der Chromometrie nicht die bei gewöhnlichen Analysen einfach relativen Gewichtsmengen in Betracht kommen, sondern Gewicht, Volum und Längenmaasse in Berechnung zu nehmen sind, so erwähne ich, dass meine Gewichtsstücke und Längenmaasse aus dem bekannten Atelier des Herrn F. Hugershoff in Leipzig nach Pariser Etalon bezogen und mit denjenigen anderer tüchtiger Mechaniker übereinstimmend befunden worden sind;

dass ich seit 17 Jahren den Raum von 1 Grm. reinen Wassers bei ungefähr 17,5° C. „Cubiccentimeter“ benannt habe;

dass die hier ohne Wärmegrade aufgeführten specifischen Gewichte gleich dem in Gramm ausgedrückten Gewicht von 1 solchem Cubiccentimeter bei mittlerer Temperatur von 17—18° sind;

dass mit einem Atom die in Gramm ausgedrückte Aequivalentzahl eines chemischen Körpers nach älterer Schreibweise und $\text{H} = 1$ Grm. gemeint wird.

Salpetersäure 3 Jahre früher erhalten, stark sauer, enthielt Ende 1866 bei einem spec. Gew. von 1,1456 4,088 Grm. = 0,0511 At. Fe_2O_3 in 100 C.C. (Kurz nach der Darstellung waren durch meinen Assistenten gefunden worden 4,029 Grm. = 0,0504 At. Eisenoxyd.)

3) *Ferridsulfat* VI. 71,794 Grm. reinen Ammoneisenalauns wurden im December 1865 mit concentrirter Salpetersäure unter Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure in einem langhalsigen Kaliglaskolben übergossen (bedeutende Wärmebindung) und mit aufgesetztem Glasventil 3 Tage lang bei mässiger Wärme bis zur völligen Zerstörung des Ammons (Aufhören der Stickstoffentwicklung) digerirt; der 33,674 Grm. schwere Kolben verlor dabei nur 0,002 Grm. an Gewicht.

Die Lösung wurde in Meissner Porcellan abgedampft und der Rückstand längere Zeit stark, aber nicht bis zum Glühen erhitzt. Das Ferridsulfat wog 30,3 Grm. (statt der berechneten 29,9 Grm., war blass fleischröthlich gefärbt und löste sich langsam in kaltem Wasser (mit Hinterlassung von 0,028 Grm. Bleisulfat). Die auf 80 C.C. verdünnte Lösung (VI) hatte bei 18° 1,3195 spec. Gew. und enthielt auf 100 C.C. 0,1861 At. Fe_2O_3 , neben höchst unbedeutender Menge freier Schwefelsäure.

4) Für Ferridacetatlösung IV wurde *Eisenoxydhydrat* angewendet, welches unmittelbar vorher aus der Ferridammonlösung I durch warme Digestion mit Ammoniak erhalten worden war. Für Ferridacetatlösung XI diente ein älteres Eisenoxydhydratpräparat.

5) Titirte *Schwefelsäure* mit 4 Grm. = 0,1 At. SO_3 in 100 C.C.

6) *Essigsäure a* mit 1,070 spec. Gew. und 1,679 At. $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ in 100 C.C.

Essigsäure b mit 0,5 At. $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ in 100 C.C.

Essigsäure c mit 1,0608 spec. Gew. und 1,714 At. $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ in 100 C.C.

7) *Natriumacetat a* mit 1,085 spec. Gew. und 0,2108 At. Salz in 100 C.C. nach directer Bestimmung (Abdampfung mit Schwefelsäure und Verglühung eines abgemessenen Volumtheils der aus 140 Grm. Natriumacetatkrystallen dargestellten 500 C.C. Lösung).

Natriumacetat b mit 1,081 spec. Gew. und 0,2004 At. Salz in 100 C.C.

8) *Natrium-c-phosphat* mit 0,05 At. $(\text{NaO})_2 \cdot \text{HO} \cdot \text{PO}_5$ in 100 C.C. Lösung.

9) *Baryumacetat* mit 1,184 spec. Gew. und 0,2125 At. Salz (nach Bestimmung des durch Abdampfen mit Salzsäure resultirenden Chlorbaryum) in 100 C.C. Lösung.

10) *Chlornatrium* mit 1,154 spec. Gew. bei 15° und 0,4034 At. NaCl in 100 C.C. Lösung.

11) *Chlorcalcium* mit 1,162 spec. Gew. und 0,3684 At. CaCl (nach einer Bestimmung des Kalks als Gyps) in 100 C.C. Lösung.

12) *Magnesiumsulfat* mit 0,100 At. Salz in 100 C.C. Lösung.

13) *Kalithonerdealaun* mit 0,020 At. Alaun in 100 C.C. Lösung.

Aus den genannten Materialien sind die für die chromometrische Untersuchung bestimmten Ferridacetatlösungen folgendermaassen entstanden:

Aus dem sauren *Ferridammonsulfat I*

A, 50 C.C. I + 100 C.C. Natriumacetat 7 a.

a, 10 C.C. A mit Wasser auf 100 C.C. — zerfiel binnen 4 Tagen (vor der Prüfung).

b, 10 C.C. A mit Wasser auf 200 C.C. — zerfiel binnen 2 Tagen (vor der Prüfung).

a', 10 C.C. A mit Wasser auf 100 C.C., also identisch mit A a, wurde sogleich nach der Darstellung untersucht; begann schon am ersten Tag zu zerfallen.

c, 10 C.C. A mit 30 C.C. Wasser — zerfiel binnen 3 Tagen.

d, 10 C.C. A mit 30 C.C. verdünnter Essigsäure 6 b.

e, 80 C.C. A mit concentrirter Essigsäure 6 a auf 100 C.C.

f, 50 C.C. A e mit 1 C.C. Natriumphosphat 8; der weisse Niederschlag löste sich bald bei wiederholtem Schütteln.

B, 30 C.C. I mit 30 C.C. Natriumacetat 7 a und Wasser auf 100 C.C.

a, 10 C.C. B mit 30 C.C. Wasser; zerfiel binnen 1 Tag (vor der Prüfung),

a', identisch mit B a, unmittelbar nach der Darstellung geprüft, zerfiel binnen 1 Tag.

- C, 30 C.C. I mit 30 C.C. Natriumacetat 7 a, 20 C.C. verdünnte Essigsäure 6 b und Wasser auf 100 C.C.
- a, 10 C.C. C mit 30 C.C. Wasser.
- a', Identisch mit a, unmittelbar nach der Darstellung geprüft, wurde nach einigen Tagen mit der 1 Tag älteren Schwesterlösung a vereinigt.
- b, 10 C.C. C mit Wasser auf 100 C.C.
- c, 10 C.C. C mit 20 C.C. concentrirter Essigsäure 6 a und Wasser auf 100 C.C.
- d, 10 C.C. C mit der durch Ammoniak gefällten und durch Essigsäure wieder aufgenommenen Lösung von 20 C.C. Kalialaun 13 und Wasser auf 50 C.C.
- e, (10 C.C. C + 40 C.C. Ca, a' ==) 20 C.C. C mit 10 C.C. Magnesiumsulfat 12 und 12,6 C.C. verdünnter Essigsäure 6 b nebst Wasser auf 80 C.C.
- f, 10 C.C. C mit 4,2 C.C. Chlorealcium 11 und 12,6 C.C. verdünnter Essigsäure 6 b nebst Wasser auf 50 C.C. — setzte ziemlich viel Gyps ab.
- D, 30 C.C. I mit 30 C.C. Natriumacetat 7 a und concentrirter Essigsäure 6 a auf 80 C.C.; schied im Laufe eines Monats etwas gelbes, nicht näher untersuchtes Pulver ab.
- a 10 C.C. D mit Wasser auf 100 C.C.
- b, 10 C.C. D mit 20 C.C. concentrirter Essigsäure 6 a und Wasser auf 100 C.C.
- c, 10 C.C. D mit Chlornatrium 10 auf 50 C.C.
- d, 10 C.C. D mit 4,2 C.C. Natriumacetat 7 a und Wasser auf 50 C.C.
- e, 10 C.C. D mit Wasser auf 50 C.C.
- f, 25 C.C. D mit 10 C.C. Magnesiumsulfat 12 und Wasser auf 50 C.C.
- E, 30 C.C. I mit 30 C.C. Baryumacetat 9 und Wasser auf 100 C.C. — die Flüssigkeit klärt sich leicht vom entstehenden Baryumsulfat, scheidet aber binnen 8 Monaten viel basisches Salz ab, welches fest am Glase haftet.
- a, 10 C.C. E mit Wasser auf 50 C.C.; beginnt binnen 14 Tagen zu zerfallen.

b, 10 C.C. E mit 10 C.C. concentrirter Essigsäure 6 a und Wasser auf 50 C.C.

c, 15 C.C. E mit 15 C.C. verdünnter Essigsäure 6 b.

Vor Bildung der Lösungen Ea — c wurde in der Mutterlösung der Barytniederschlag gut aufgeschüttelt; in Ec setzte er sich schnell wieder ab, während Ea und b sehr langsam sich klärten und deshalb nicht zur chromometrischen Prüfung gelangten.

Aus dem *Ferridnitrat* II:

IIA, 10 C.C. II mit überschüssigem Ammoniak gefällt, mit überschüssiger Essigsäure wieder aufgenommen und endlich mit Wasser auf 100 C.C. verdünnt.

IIA a, 50 C.C. IIA mit 0,5 C.C. Natriumphosphat 8; der weisse Niederschlag löst sich bei wiederholtem Schütteln bald auf.

III, 10 C.C. II zur vollständigen Zersetzung der Salpetersäure mit Salzsäure digerirt, mit Ammoniak gefällt und in überschüssiger Essigsäure wieder aufgenommen bis zur Verdünnung von 50 C.C.

Aus dem *Ferridsulfat* VI:

III a, 10 C.C. der durch Verdünnung von 12,25 C.C. VI mit Wasser auf 80 C.C. erhaltenen Lösung VIb wurden mit wenig überschüssigem Chlorbaryum gefällt, nahe zur Trockne verdampft, in Wasser aufgenommen, mit wenig überschüssigem Ammoniak gefällt und mit reichlichem Essigsäurezusatz auf 50 C.C. gebracht.

IVf, 10 C.C. der durch Verdünnung von 9,023 C.C. VI mit 30 C.C. concentrirter Essigsäure 6 c und Wasser auf 80 C.C. gebrachten Lösung VI d wurden mit 3,3 C.C. Natriumacetat b auf 50 C.C. gebracht.

Aus *Eisenoxydhydrat*:

IV, 18,727 Grm. Ferridammonsulfat I wurden den 21. October 1865 mit Ammoniak warm gefällt, Niederschlag bis zum Aufhören der Schwefelsäurereaction gewaschen, mit 38 Grm. concentrirter Essigsäure c digerirt und mit Wasser auf 70 C.C. gebracht. Etwas Eisenoxyd blieb mit hochrother Farbe ungelöst. 49,804 Grm. der Lösung IV (mit dem spec. Gew. von 1,084) gaben bei der

Analyse den 4. October 1866 0,3780 Grm. Eisenoxyd, also enthielten 100 C.C. der Lösung 0,808 Grm. = 0,0101 At. Eisenoxyd.

XI, Durch Digestion von einem älteren Eisenoxydhydratpräparat mit concentrirter Essigsäure 1866 erhaltene Lösung zeigte 1869 nach einer von Herrn Dr. Cl. Winkler gütigst ausgeführten Controlanalyse einen Eisenoxydgehalt, der $\frac{296}{905} = 0,327$ von demjenigen der Lösung III betrug und deshalb hier mit $0,327 \times 0,818 = 0,268$ Grm. oder 0,00335 At. Fe_2O_3 , in Uebereinstimmung mit dem früher benutzten *) angenommen wird.

Von den hier verzeichneten Ferridacetatlösungen sind nicht zur Untersuchung gekommen:

wegen vorzeitiger Zersetzung: Aa und b, sowie Ba;
wegen unvollständiger Klärung: Eb.

Die übrigen gruppiren sich rücksichtlich ihrer Darstellung folgendermassen:

Es sind entstanden

aus dem sauren *Ferridammonsulfat* I
durch Mischung mit Natriumacetat: A und B;
durch Mischung mit Natriumacetat und Essigsäure: C und D;
durch Mischung mit Baryumacetat: E;
aus dem *Ferridnitrat* II: II A;
aus *Eisenchlorid*: III und III a.

Die letzten 3 durch Uebersättigen mit Ammoniak und Wiederauflösen des Niederschlags in Essigsäure.

Aus dem *Ferridsulfat* VI durch Essigsäure und Natriumacetat: VI f;

aus *Eisenoxydhydrat* durch directes Lösen in Essigsäure: IV und XI.

Ferner sind erhalten worden

durch *Verdünnung mit Wasser*: A a' und c, B a', C a, a' und b,
D a und e aus A, B, C und D;

*) Vergl. meine Abhandlung: über einige chromatische Verhältnisse des Annattos, Ferridacetats und Kaliumbichromats, dies. Journ. 101, 204 ff.

durch Zusatz von *Essigsäure*: A d und e, C e, D b und E c
aus denselben A, B, C und D;

durch Zusatz von *Natriumacetat*: D d aus D;

durch Zusatz von *Magnesiumsulfat*: D f aus D;

durch Zusatz von *Magnesiumsulfat* und *Essigsäure*: C e aus C;

durch Zusatz von *Chlornatrium*: D c aus D;

durch Zusatz von *Chlorcalcium* und *Essigsäure*: C f aus C;

durch Zusatz von *Natriumphosphat*: A f aus A e und II A a
aus II A;

durch Zusatz von *Kalialaun* und *Alkaliacetat*: C d aus C.

Ueber die procentische und atomistische Zusammensetzung der chromometrischen Objectlösungen giebt nebenstehende Tabelle I Aufschluss. Bezüglich ihrer Aufstellung ist indess zu bemerken, dass für die bei der Mischung der Bestandtheile erfolgten Volumveränderungen der Lösungen A, A e und d, B a', C a und E c keine Correctionen angebracht worden sind, ebensowenig für den auskrystallisirenden Gyps der Lösung C f; wohl aber für das Volum des in E entstehenden Barytniederschlags, nach dessen absolutem und specifischem Gewicht. Die bei Mischung der hier benutzten Lösungen ohne Aggregatveränderung stattfindenden Volumenveränderungen können nur unbedeutend sein; man würde sie gleichwohl vermieden haben, wenn man von Anfang an der chromometrischen Methode eine so grosse Genauigkeit zugetraut hätte, als sie im Laufe ihrer Anwendung wirklich gezeigt hat.

Obschon die meisten Lösungen wiederholentlich aus dem Aufbewahrungsgefäss in das Chromometer und von diesem zurückgebracht worden sind, so können sie sich doch dabei nicht merklich verändert haben, da sie allzeit sorgfältigst ebensowohl gegen Verdunstung als Verunreinigung geschützt worden sind. Die gläsernen Aufbewahrungsflaschen waren mit gut eingeriebenen Stopfen versehen; eine augenfällige Auflösung der Glasmasse im Laufe der Jahre ist nicht beobachtet worden.

Tabelle I.

Procentische und atomistische Zusammensetzung der Ferridacetatlösungen.

Lösung	Gehalt in 100 C.C.			Auf 1 Atom Eisenoxyd der Lösung kommen Atome			
	Eisenoxyd		Essig- säure- Atome	Essig- säure	Alkali-		Zusätze und andere Bestandtheile
	Grm.	Atome			Acetat	Sulfat	
IV	0,808	0,0101	0,883	88,5	—	—	
XI	0,268	0,00335	?	> 80?	—	—	
E	0,984	0,0123	0,0123	1,0	1,00 $\text{H}_4\text{NO} \cdot \bar{\text{A}}$	—	
a	0,197	0,0024	0,0024		0,29 $\text{BaO} \cdot \bar{\text{A}}$	—	
c	0,492	0,0061	0,256		Sa. 1,29 $\text{RO} \cdot \bar{\text{A}}$	—	
VI f	0,336	0,0042	0,1285	30,5	0,14	3,0	
B	0,968	0,0121	0,0121	1,0			
a'	0,242	0,0030	0,0030				
C	0,968	0,0121	0,112	9,2			
a	0,242	0,0030	0,028				
b	0,097	0,0012	0,0112		1,225		
c			0,347	287			
D	1,210	0,0151	0,435	28,8			
a	0,121	0,0015	0,043				
b			0,378	252			
e	0,242	0,0030	0,087	28,8			
A	1,076	0,01345	0,0134	1,0		5,0	
a'	0,108	0,0013	0,0013				
c	0,269	0,0034	0,0034		6,45		
d			0,380	113			
e	0,861	0,0108	0,348	32,4			
D d	0,242	0,0030	0,087	28,8	7,08		
f	0,605	0,0076	0,2175				
C e	0,242	0,0030	0,107	35,3			4,17 $\text{MgO} \cdot \text{SO}_3$
d	0,194	0,0024	?	?	1,225		3,3 $\text{KO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SO}_3)_4 +$ $x\text{H}_4\text{NO} \cdot \bar{\text{A}}$
D c	0,242	0,0030	0,087	28,8			
C f	0,194	0,0024	0,148	61			12,8 $\text{CaCl} - < 5\text{CaO} \cdot \text{SO}_3$ *)
III	0,818	0,0102	?	?	?	—	$x\text{H}_4\text{NCl}$
III a	0,456	0,0057				—	$x\text{H}_4\text{NCl} + y\text{BaCl}$
II A	0,409	0,0051				—	$x\text{H}_4\text{NO} \cdot \text{NO}_5$
A f	0,845	0,0106	0,342	32,4	6,45	5,0	0,1 $(\text{NaO})_2 \cdot \text{HO} \cdot \text{PO}_5$
II A a	0,399	0,00505	?	?	?	—	0,1 $(\text{NaO})_2 \cdot \text{HO} \cdot \text{PO}_5 +$ $x\text{H}_4\text{NO} \cdot \text{NO}_5$

*) Formel der Lösung Cf = 0,0024 $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \bar{\text{A}}_3 + 0,2\text{CaO} \cdot \bar{\text{A}} + \text{H}_4\text{NO} \cdot \bar{\text{A}} + 5,2\text{NaCl} + 7,6\text{CaCl} + 61\text{HO} \cdot \bar{\text{A}} + (5-x)\text{CaO} \cdot \text{SO}_3 + y\text{HO})$.

Tabelle II.

Die für je einen Beobachtungstag gefundene Color-

Beobachtungstag	A d	A e	A f	Ca	C d	C f	De
1868, 9. Sept.							
18. August			7,36				
16. „	20,5	6,74	7,31				
22. Juni	20,8	6,71	7,36	25,0		33,6	27,4
1867, 17. August							
9. März							
14. Januar							
5. „							
1866, 17. October							
23. August							
24. März							
6. „							
21. Januar							
1865, 27. Nov.							
12. „		6,80					
11. „		6,60					
13. Februar	30,8	9,23	9,62	34,31		44,8	36,0
6. „		7,12					
6. Januar		7,07					
1864, 23. Dec.		6,40					
11. Nov.		7,44		26,6			
1863, 4. Sept.				26,0			28,6
13. August			8,11				29,5
23. Mai		8,16	8,21		37,2	37,3	30,0
9. „		7,4		Ce	34,9	33,9	26,8
6. „		6,96	7,01	26,6	33,4	33,5	25,9
4. „		7,14	7,52		C		
15. April	23,56				6,43	Cb	26,2
13. „	20,17	A a'	A c	Ca	6,37	52,0	Ca'
11. „		19,3—14,1	8,4—6,3	25,3			25,4
9. „					5,7		

B. Die Coloräquivalenz der Ferridacetatlösungen für je einen Beobachtungstag

wird nach Millimetern wirksamer Flüssigkeitssäule durch Tabelle II (p. 348 und 349) veranschaulicht. Die Aufstellung beginnt mit dem letzten und endigt mit dem ersten Beobachtungstag.

C. Die Coloräquivalenz der Lösungen in Millimetern nach Reduction auf gleiche Gegenfarbe.

Die in Tabelle II zusammengestellten Beobachtungen sind nicht unmittelbar geeignet, um daraus Mittelwerthe für die Coloräquivalenz oder gegenseitige Intensität der geprüften Lösungen ziehen zu lassen, da nur ausnahmsweise, man könnte sagen: nur zufälligerweise an 2 verschiedenen Tagen mit qualitativ und quantitativ gleicher Gegenfarbe gearbeitet worden ist.

Zur Farbenneutralisation haben theils verschiedene Glascombinationen gedient, theils verschiedene Kupferoxydammonlösungen. Und wenn auch diese beiden Complementärmittel gleich gewählt waren, so standen sie doch allzeit unter dem Einfluss der wechselnden Sonnenfarbe, welche bald die Färbung des Ferridacetats, bald die des Complementärmittels erhöhte oder abschwächte.

Dass die Färbung des directen Sonnenlichts bei anscheinend ganz reinem Himmel nichts weniger als constant sei, habe ich bereits mehrfach gezeigt. Eine vollständige Zusammenstellung der hierauf bezüglichen Beobachtungen muss jedoch bis nach Bearbeitung meines sämmtlichen chromometrischen Materials verschoben werden.

Bei Eliminirung der Verschiedenheiten in der für je eine Beobachtungsreihe benutzten Gegenfarbe und Reduction auf eine Farbeinheit bin ich so zu Wege gegangen, dass ich mit den zahlreichsten und muthmasslich sichersten Messungen des 22. Juni 1868 diejenigen anderer Tage verglich, welche an sowohl rücksichtlich des Intensitätsparallelismus als der Stabilität ihrer Zusammensetzung ausgezeichneten Lösungen angestellt worden waren; die mittlere Verhältnisszahl zwischen den Millimeterzahlen je einer solchen Lösung an verschiedenen

Tagen wurde ein Ausdruck für die verschiedene Intensität der freiwillig benutzten oder durch die Sonne modificirten Gegenfarbe, nach welchem eine Reduction auf eine Farbeinheit stattfinden konnte, wie sie in Tabelle III p. 352 vorgelegt wird.

Bei derartigen Reductionsberechnungen hat man dafür Sorge zu tragen, dass nicht die verdünnteren Lösungen mit ihren grossen Millimeterzahlen zu sehr über die concentrirteren präponderiren, welche letzteren innerhalb gewisser Gränzen eine sehr sichere Beobachtung gestatten. Bei sehr bedeutender Concentration und dadurch bedingter Intensität nimmt dagegen die Genauigkeit wieder ab, weil zufolge schwer zu beseitigender Mängel des Messapparates die Fehler der Ablesung in schnellem Verhältniss wachsen. Es ist mir zwar öfters gelungen, Abstandsveränderungen bis auf nahe 0,01 Mm. herab zu messen; bei mehrfach auszuführenden Correctionen können die Fehler aber auch bis zu 0,1 Mm. sich anhäufen, d. i. zu 1 p.C. bei 10 Mm. wirksamer Flüssigkeitssäule.

Ferner ist hier zu erwähnen, dass die Annahme von der chromatischen Constanz stark saurer, vielfach zusammengesetzter Ferridacetatlösungen noch keine absolut sichere, sondern nur eine höchst wahrscheinliche ist, selbst wenn die Lösungen bei mittlerer Temperatur gehalten werden und nicht unmittelbar nach der Darstellung zur Untersuchung gelangen. Ich werde auf diesen Punkt bei dem Bericht über andere Gegenstände der Chromometrie zurückkommen.

**D. Mittlere Coloräquivalenz der Ferridacetatlösungen für
3 verschiedene Perioden in Millimetern und
Atomconstanten.**

Die Tabelle III gestattet, für jede einzelne Lösung einen chromometrischen Mittelwerth zu berechnen. So einfach eine derartige Berechnung vom mathematischen Gesichtspunkt aus ist, so schwierig ist die Entscheidung über die beste Mittelwerthsberechnung vom chemisch - chromometrischen Standpunkt.

Als die zuverlässigsten Messungen betrachte ich in erster Linie diejenigen vom 16. August und 22. Juni 1868, dann die vom 13. Februar 1865, endlich die vom 23. Mai 1863. Für

Tabelle III.

Die Coloräquivalenz der Ferridacetatlösungen in Millimetern

Beobachtungstag	A d	A e	A f	Ca	C d	C f	De
1868, 9. Sept.							
18. August			7,40				
16. „	20,7	6,79	7,38				
22. Juni	20,8	6,71	7,36	25,0		33,6	27,4
1867, 17. August							
9. März							
14. Januar							
5. „							
1866, 17. October							
23. August							
24. März							
6. „							
21. Januar							
1865, 27. Nov.							
12. „		6,78					
11. „		7,02					
13. Februar	23,1	6,93	7,21	25,6		33,6	27,0
6. „		6,98					
6. Januar		7,03					
1864, 23. Dec.		6,98					
11. Nov.		7,04		25,2			
1863, 4. Sept.				25,0			27,4
13. August			7,45				27,1
23. Mai		7,22	7,27		33,0	33,1	26,6
9. „		7,16		Ce	33,7	32,7	25,9
6. „		6,94	6,99	26,5	33,3	33,4	25,8
4. „		7,00	7,37		C		
15. April	23,6				6,45	Cb	26,3
13. „	20,6	A a'	A e	Ca	6,52	53,3	Ca'
11. „		19,3—14,1	8,4—6,3	25,1	6,64		25,5
9. „					6,8		

nach Reduction auf die Gegenfarbe des 22. Juni 1868.

Df	Ec	II A	II A a	III	III a	IV	VI f	XI
10,25				7,70			19,6	24,4
10,4	13,4	15,47	14,87					
		15,3	14,9	7,69	14,5		19,5	24,6
				7,72				24,4
							19,7	24,4
				7,76				24,4
				7,68				24,6
				7,81				24,3
	13,3					8,17		
				7,56			19,7	
				7,62		8,08	19,7	
				7,70	14,4			
				7,70		8,18		
				7,78		8,00		
						7,97		
10,6	13,0	15,1	15,3	7,60				
	13,0							
	13,0							
	13,0							
	13,1	15,4		7,62				
10,6		15,5	15,3		De			Ea
10,5		15,4	15,1		25,7	D	E	11,8
				7,88		5,29	5,88	
	12,82	15,3		Dd				B
Cc		Da	D b	26,2	26,5	5,10		5,0
66,6	Ba'	53,1	54,3			5,29	A	5,2
	15,6—9,9						3,6—2,9	5,3—4,7
							3,3—3,0	5,2—4,4

die beiden ersten und die letzte Reihe hat als Gegenfarbe eine für neutrales Ferridacetat (in stark saurer Lösung) sehr gut abgepasste Glascombination (die „neuere“), für die mittlere eine vorzüglich (chromatisch) neutralisirende Lösung von Kupfervitriol in Ammoniak (Im) gedient.

Vor dem 23. Mai 1863 war theils das Auge während der Beobachtung noch unzureichend gegen Blendung geschützt, theils diente eine für die (gelberen) basischen Ferridacetatlösungen gebildete (röthere) Complementärglascombination, besonders am ersten Tage, den 9. April 1863, theils auch wirkte die gemischte Untersuchung gelberer und röthlicher Lösungen mittelst einer und derselben, demnach nicht gleichmässig gut neutralisirenden Gegenfarbe störend.

Die späteren Messungen, zu welchen in der Absicht, die Färbung des Sonnenlichtes an den betreffenden Tagen zu bestimmen, meist nur 2 Lösungen herbeigezogen wurden, sind im Vergleich mit den ersterwähnten 4 Versuchsreihen dadurch im Nachtheil, dass sie neben und zwischen andere chromometrische Arbeiten fielen, welche die Empfindlichkeit des Auges mitunter auf eine harte Probe stellten.

Für das Jahr 1866 kommt überdiess der Uebelstand dazu, dass zu Folge allmählicher Vergilbung eines ursprünglich weissen Papierschirms, der zur Erhellung des Zimmers aus dem directen Sonnenlicht eine ausreichende Menge diffusen Lichtes beschaffen sollte, die Farbenneutralisation bei mehr oder weniger gelber Beleuchtung beurtheilt werden musste. Dieser vergilbte lichtdurchlassende Papierschirm wurde später mit einem weissgekreideten lichtreflectirenden Pappenschirm vertauscht.

Wegen der Unvollständigkeit der als die besten hervorgerufenen Versuchsreihen ist man genöthigt, für die Mittelwerthsberechnung die weniger zuverlässigen Messungen mit zu berücksichtigen. Auf Grund aber der in einigen Lösungen auffallend starken Veränderungen, welche als durch das Alter bedingt anzusehen sind, erscheint es angezeigt, die Mittelwerthsberechnung für mehrere Beobachtungsperioden auszuführen; ich halte die Zahl 3 für die angemessenste.

Zu den in Tabelle IV auf p. 355 vorgelegten Mittel-

Tabelle IV.

Coloräquivalenz der Ferridacetatlösungen im Mittel für 3 verschiedene Beobachtungsperioden.

a) Nach Millimetern.

Vom 9. April 1863 bis 9. Mai 1863.

Aa'	Ae	Ea	Ba'	A	B	Cb	E	D	De	Dd	Ce	Da	C	Db
16,7	7,35	11,8	12,8	3,25	4,85	53,3	5,88	5,23	26,1	26,2	66,6	53,1	6,65	54,3
Ad	Ae	Af	HAa	Ca	Ec	HA	De	Df	Cf	III	Cd			
22,1	7,03	7,18	15,1	25,7	12,8	15,35	26,0	10,5	33,1	7,88	33,5			

Vom 23. Mai 1863 bis 13. Februar 1865.

Ae	Ca	Af	HAa	Ad	III	IIA	Ec	Cd	Df	Cf	De
7.03	25.3	7.31	15.3	23.1	7.61	15.33	13.0	33.0	10.6	33.35	27.0

Vom 11. November 1865 bis 9. September 1868.

Ad	Ae	HAa	Ca	Af	Df	HA	III	Ec	Cf	XI	IV	IIIa	VIf	De
20,8	6,82	14,9	25,0	7,38	10,33	15,38	7,71	13,4	33,6	24,4	8,12	14,5	19,6	27,4

b) Nach Atomeconstanten.

Vom 9. April 1863 bis 9. Mai 1863.

Aa'	Ae	Ea	Ba'	A	B	Cb	E	D	De	Dd	Ce	Da	C	Db
I	0,022	0,024	0,028	0,038	0,044	0,058	VIII	XVII	XVIII	XIX	XXI	XXIV	XXVI	XXVIII
Ad	Ae	Af	HAa	Ca	Ec	HA	De	Df	Cf	III	Cd			
IX	0,0742	0,0756	0,0757	0,0764	0,0773	0,0774	XVI	XX	XXIII	XXV	XXVII			
							0,0785	0,0794	0,0801	0,0805	0,0811			

Vom 23. Mai 1863 bis 13. Februar 1865.

Ae	Ca	Af	HAa	Ad	III	HA	Ec	Cd	Df	Cf	De
0,0756	0,0764	0,0771	0,0774	0,0776	0,0777	0,0783	0,0786	0,0799	0,0802	0,0808	0,0815

Vom 11. November 1865 bis 9. September 1868.

Ad	Ae	HAa	Ca	Af	Df	HA	III	Ec	Cf	XI	IV	IIIa	VIf	De
0,0698	0,0734	0,0754	0,0755	0,0779	0,0780	0,0786	0,0788	0,0810	0,0813	0,0817	0,0820	0,0824	0,0826	0,0827

werthen ist zu bemerken, dass Abtheilung a mit ihren in Millimetern gegebenen chromometrischen Mittelwerthen sich direct an Tabelle III anschliesst, während Abtheilung b die Mittelwerthe in Atomconstanten vorführt, welche aus den Werthen der Abtheilung a durch Multiplication mit den in Atomen Eisenoxyd oder Ferridacetat (1 At. H = 1 Grm.) ausgedrückten Gehalten von 100 C.C. Lösung erhalten worden sind.

Der Uebersichtlichkeit wegen sind die zahlreichen Lösungen der ersten Beobachtungsperiode (9. April bis 9. Mai 1863) räumlich geschieden worden, so dass in der zweiten Zeile die später wieder auftretenden Lösungen vereinigt worden sind, während die aufsteigende Reihenfolge der Atomconstanten in Abtheilung b durch die überschriebenen römischen Ziffern I—XXVIII angezeigt wird.

Wenn die hier statthabende Reihenfolge von der früher (in Fresenius' Zeitschrift) gegebenen in einigen Gliedern abweicht*), so beruht dies auf nachträglichen Correctionen theils für die Gehalte einiger Lösungen, theils für den erst später deutlich erkannten Einfluss der Sonnenfarbe auf die Vergleichbarkeit der Beobachtungen an verschiedenen Tagen.

XLIX.

Chemische Untersuchung des Eozoongesteins von Raspenau in Böhmen.

Von

Prof. Dr. Robert Hoffmann in Prag.

Eine im böhmischen Museum befindliche Eozoonriffpartie von Raspenau in Böhmen zeigt schon bei der oberflächlichen Besichtigung eine grosse Aehnlichkeit mit den von W. Logan beschriebenen Eozoonfelsmassen, in denen nach Logan's Angabe ein serpentinähnliches Mineral mit Lagen von Kalk

*) Einige Abweichungen der früheren Mittheilungen von den jetzigen sind auch durch Schreib- oder Druckfehler bedingt.