

III. *Ueber die Dissociation der gelösten Eisenoxydsalze; von G. Wiedemann.*

Schon bei früheren Gelegenheiten habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass das verschiedene magnetische Verhalten des mit Säuren verbundenen und des colloid gelösten Eisenoxydes besonders dazu geeignet ist, die Verhältnisse der Dissociation der Salze des Eisenoxyds in Lösungen genauer zu studiren, ohne dass dabei irgend ein physikalischer oder chemischer Eingriff in dieselben erforderlich wäre, welcher ihre Zusammensetzung während des Versuches selbst verändern könnte. Ich erlaube mir, im Folgenden die Resultate einer Reihe neuerer Beobachtungen über diesen Gegenstand im Zusammenhange mitzutheilen und denselben einige frühere dazugehörige Ergebnisse beizufügen, welche, theils an einem weniger zugänglichen Ort, theils ohne Belege veröffentlicht, noch nicht, wie meine übrigen magnetisch-chemischen Untersuchungen, in diesen Annalen erschienen sind.¹⁾

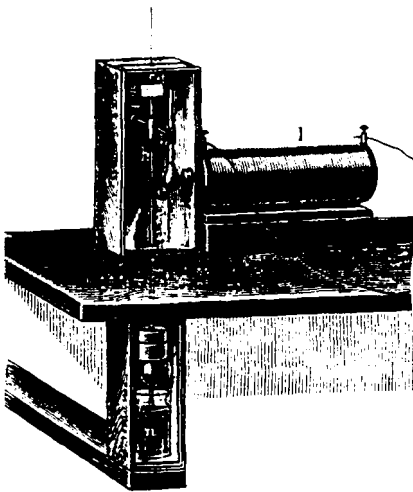
Zu den Beobachtungen diente dieselbe Methode, welche schon früher in meinen Untersuchungen „über den Magnetismus der Salze der magnetischen Metalle“²⁾ und „über den Magnetismus der chemischen Verbindungen“³⁾ benutzt wurde. Die bei den vorliegenden Versuchen verwendete Torsionswage (siehe die Figur auf folgender Seite) war nur durch einen längeren Aufhängedraht und stärkeren Electromagnet empfindlicher gemacht, als bei den früheren Versuchen. Ersterer Draht war, wie früher, von hartgezogenem Neusilber und hatte eine Länge von 89 cm und einen Durchmesser von 0,3 mm. An der daran hängenden Drehwage war, in nördlicher Richtung 30 mm von der Axe entfernt, ein kleiner Glaskolben *k* befestigt, der

1) Decanatsprogramm der philosophischen Facultät der Universität Leipzig. November 1876; einige Beobachtungen auch aus den Ber. d. K. Sächs. Ges. 1873 26. Juli.

2) Pogg. Ann. CXXVI. p. 1.

3) Pogg. Ann. CXXXV. p. 1.

bei allen folgenden Versuchen bis zu einer Marke mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt war und bis zu derselben 17 ccm fasste. Der Electromagnet *l* bestand aus



einem 32 cm langen und 70 mm dicken, vorn auf eine Länge von 50 mm bis zu einer kreisrunden Fläche von 14 mm Durchmesser zugespitzten Stab von weichem Eisen, der in einer 24,5 cm langen, innen 70 mm, aussen 150 mm weiten Magnetisirungsspirale von etwa 1200 Windungen von 2,5 mm dickem, überspannenem Kupferdraht lag. Der den

Magnetismus des Electromagnets messende, in einer dicken Kupferhülse schwebende, magnetisirte Stahlspiegel war in der Verlängerung seiner Axe 230 cm westlich von seinem zugespitzten Ende aufgestellt. Die vor dem Stahlspiegel aufgestellte Scala, an welcher durch ein Fernrohr die Ablenkungen M des Spiegels in Scalentheilen abgelesen wurden, war von demselben um einen, meist etwa 1 m grossen Abstand entfernt. Aus diesen Ablenkungen wurde das Moment M_1 des Magnets berechnet. Ist durch Torsion des Aufhängedrahtes während Einwirkung des Magnets das an der Drehwage angebrachte Glaskölbchen auf einen bestimmten Abstand von der Endfläche des Magnets gebracht, welcher dem Nullpunkt der Scala entspricht, die in dem am Torsionsapparat befestigten Spiegel beobachtet wird, und wird darauf der magnetisirende Strom geöffnet, so entfernt sich das Kölbchen vom Magneten, indem der Aufhängedraht sich detordirt. Die gleichfalls durch die Spiegelablesung bestimmte Drehung der Drehwage hierbei

sei T . Dann gibt $q = \text{const.} \frac{T}{M_1^2}$ das magnetische Moment des Glaskölbchens mit seinem Inhalt für den Magnetismus Eins des Electromagnetes an.

In den späteren Tabellen ist ferner f der Gehalt von 10 ccm der benutzten Lösungen an Eisen, d der um den (meist negativen) Magnetismus w des Glaskolbens und des ihn erfüllenden Lösungsmittels verminderte Magnetismus q , also $d = q - w$, endlich $m = \frac{d}{f}$ der Magnetismus der Gewichtseinheit Eisen in der Lösung.

I. Verhältniss des Magnetismus des gebundenen und colloiden Eisenoxyds.

Schon früher¹⁾ war gezeigt worden, dass der Magnetismus m_1 des Eisens in dem colloid gelösten Eisenoxyd etwa nur $\frac{1}{6}$ von dem Magnetismus m_0 des in einer sehr sauren Lösung von Eisenchlorid enthaltenen Eisens ist.

Wenn mithin in einer neutralen oder schwach sauren Lösung eines Eisenoxydsalzes ein Theil des Salzes in freie Säure und colloid gelöstes Eisenoxyd zerlegt ist, so muss sich aus der Veränderung des Magnetismus die Quantität des zersetzten Salzes berechnen lassen.

Ist der Magnetismus der Gewichtseinheit des Eisens in seinen nicht dissociirten, festen oder mit viel Säure gelösten Salzen gleich m_0 , der Magnetismus der Gewichtseinheit Eisen in dem colloid gelösten Eisenoxyd gleich m_1 , ist der Magnetismus der Gewichtseinheit Eisen in einer beliebigen Lösung eines theilweise zersetzten Eisenoxydsalzes unter sonst gleichen Bedingungen gleich m , und ist endlich das Verhältniss des mit der Säure zu Salz verbundenen und des colloid gelösten freien Eisenoxyds in der Lösung gleich $1 - x : x$, so ist:

$$m = m_0(1 - x) + m_1 x.$$

mithin:

1) Pogg. Ann. CXXXV. p. 42.

I.
$$x = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_1}.$$

Das Verhältniss $1:x$ lässt sich hiernach durch Beobachtung des Magnetismus der Lösungen unmittelbar berechnen. Im Folgenden soll die dissociirte Menge x in Procenten des gesammten Eisengehaltes der Lösungen angegeben werden.

Das Verhältniss $m_1:m_0$, dessen Kenntniss für die Bestimmung von x erforderlich ist, wurde wiederholt auf indirectem Wege bestimmt, da sich eine reine Lösung von colloidem Eisenoxyd in Wasser ohne jeglichen Gehalt an einem Eisenoxydsalz kaum oder nur in sehr geringer Concentration herstellen lässt.

Eine Lösung von krystallisirtem Eisenchlorid wurde mit frischgefälltem Eisenoxydhydrat bis zur Lösung einer reichlichen Menge des letzteren geschüttelt. Der Gehalt an Eisen in der filtrirten Lösung wurde durch Fällern mit Ammoniak, der Gehalt an Chlor mittelst Fällung durch salpetersaures Silber bestimmt. Aus der Menge des Chlors wurde die Menge des mit dem Chlor zu Chlorid verbundenen Eisens berechnet. Der Rest des Eisens war dann in dem colloid gelösten Eisenoxyd enthalten.

10 ccm einer auf diese Weise ganz frisch bereiteten Lösung enthielten 0,676 g Eisen, von denen 0,4024 g (59,5%) mit Chlor zu Chlorid verbunden, 0,2738 g (40,5%) im colloidem Eisenoxyd enthalten waren. Die magnetische Untersuchung ergab folgende Resultate:

	M	M_1	T	η
I. Eisenchlorid mit Oxyd	403	194	136	36,1
Normaleisenchlorid I	311	152	141	61,0
Wasser	{ 381,5	184,3	270,1	61,0
	{ 380,5	183,8	-7,1	-2,1

Die Normaleisenchloridlösung war mit sehr viel freier Chlorwasserstoffsäure versetzt. Hieraus folgt, wenn man den Magnetismus der Gewichtseinheit Eisen im unzerlegten Chlorid gleich $m_0=100$ setzt:

	f	d	m
Eisenchlorid mit Oxyd . .	0,676	38,2	66,13
Normaleisenchlorid I . . .	0,739	63,1	100.

Zur Bestimmung von m_1 hat man also:

$$66,13 = 0,595 \cdot 100 + 0,405 m_1,$$

also:

$$m_1 = 0,168 m_0.$$

Eine zweite durch Dialyse erhaltene, sehr dicke Lösung von basischem Eisenchlorid enthielt im colloid gelösten Eisenoxyd 0,429 g (93,2 $^{\circ}$ / $_0$), im noch vorhandenen Chlorid 0,0312 g Eisen (6,8 $^{\circ}$ / $_0$ der gesammten Eisenmenge). Im Vergleich mit der früheren Normallösung I zeigte sie folgende Ergebnisse (Temp. 22 $^{\circ}$ C.):

	M	M_1	T	q
II. Eisenchlorid mit Oxyd .	371	180,5	31,3	9,6
	305,7	149,5	21,7	9,7
Normallösung (I) . . .	302	147,7	204	93,5
	222	109,6	113	94,0
Wasser	368,5	178,4	-11	-3,46
	304,8	149,1	-7	-3,19

woraus folgt:

	f	d	m
Eisenchlorid mit Oxyd . .	0,461	12,98	21,43
Normallösung I	0,739	97,09	100

Nach der Gleichung:

$$21,4 = 0,068 \cdot 100 + 0,932 m_1$$

ist:

$$m_1 = 0,157 m_0.$$

Nach diesen und anderen analogen Versuchsreihen ist für die Berechnung der späteren Beobachtungen als Mittelwerth für $m_1 = 0,160$ angenommen.¹⁾

1) Aus früheren Vergleichen der Magnetismen basischer Eisenchloridlösungen mit dem einer sauren Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd hatte sich ein höherer Werth für m_1 (0,2198) ergeben; infolge davon, dass, wie neuere Versuche zeigten, trotz eines bedeutenden Säuregehaltes die salpetersaure Lösung doch noch etwas colloides Eisenoxyd enthielt. Die älteren Bestimmungen der dissociirten Eisenoxymengen sind nach dem neueren Werth umgerechnet; indess wei-

II. Einfluss der Verdünnung auf die Dissociation der Eisenoxydösungen.

A. Eisenchlorid. Der Magnetismus einer Reihe (1—7) verschieden verdünnter Eisenchloridlösungen ist in den folgenden Tabellen mit dem einer salpetersauren Normallösung (II) zusammengestellt. Die mit (HCl) bezeichnete Lösung ist aus Lösung 1 durch Verdünnen mit einem nahezu gleichen Volumen concentrirter Chlorwasserstoffsäure dargestellt. (Temp. 19° C.)

Reihe I.					Reihe II.			
III.	<i>M</i>	<i>M</i> ₁	<i>T</i>	<i>q</i>	<i>M</i>	<i>M</i> ₁	<i>T</i>	<i>q</i>
Wasser. .	233	115	—4,8	—36,2	—	—	—	—
	452	211,5	—15,5	—34,6	—	—	—	—
Fe ₂ Cl ₆ . . 7.	452	211,9	27	60,6	—	—	—	—
6.	233,5	115,2	20,5	154,5	483	224,5	273,1	148,4
	451	211,1	68,7	155,5	235,2	117,6	20	146,1
5.	450,5	210,7	108,8	247,6	—	—	—	—
	232	114,5	32,5	247,9	—	—	—	—
4.	231,8	114,4	72,5	554,3	—	—	—	—
	447	209,6	239,5	549,3	—	—	—	—
Normall. II	445	208,6	171,5	397,4	234	115,5	50	374,8
	231,5	114,2	51,3	393,3	472	220,1	208	374,5
Fe ₂ Cl ₆ (HCl)	440	206,4	449	1169	161	80,2	71,3	1109
	159,5	79,2	74,5	1177	233	115	142,5	1077
3.	158,5	78,7	71,5	1144	233	115	143,3	1083
	227,5	112,3	142,5	1131	160	79,5	69,5	1074
2.	226	111,5	220	1776	162	80,5	105,5	1613
	156,5	77,7	108	1772	232,5	114,7	212,5	1615
1.	156,5	77,7	140,5	2303	233,5	115,2	290	2185
	226	111,5	291,2	2343	160,8	79,9	142	2204

Hieraus folgt, wenn der Magnetismus der Gewichtseinheit Eisen in der etwas freies Eisenoxyd enthaltenden Normallösung II gleich 99,2 gesetzt wird:

ehen die Resultate von den früheren nicht sehr ab, da der Werth $m_0 - m_1$, dem x umgekehrt proportional ist, bei der Kleinheit von m_1 durch Aenderungen desselben relativ wenig beeinflusst wird.

Reihe I.				Reihe II.					
	<i>f</i>	<i>d</i>	<i>m</i>	<i>d</i>	<i>m</i>	<i>m</i> corr. (Mittel)	<i>x</i>	1— <i>x</i>	
Fe ₂ Cl ₆ . . .	1.	1,606	2358	99,6	2227	99,3	98,8	1,4	98,6
	2.	1,207	1806	101,7	1647	97,9	99	1,2	98,8
	3.	0,806	1172	98,7	1111	98,7	97,9	2,5	97,5
	4.	0,404	587	98,3	—	—	97,3	3,2	96,8
	5.	0,202	282	94,8	—	—	97,0	3,6	96,4
	6.	0,138	190	93,1	179	92,8	92,3	9,2	90,8
	7.	0,071	95	91,3	—	—	90,6	11,2	88,8
(HCl)	0,803	1208	102,1	1120	100	100,2	—	—	
Normallösung II	0,292	430	100	408	100	99,2	—	—	

Nach der Analyse enthielten die Eisenchloridlösungen 1—7 auf 1 Aeq. Eisen (Fe₂) 0,993 Aeq. Chlor (Cl₆), so dass also bereits 0,7% Eisen im colloiden Eisenoxyd neben Eisenchlorid darin enthalten waren.

Eine andere Lösung von Eisenoxydhydrat in Chlorwasserstoffsäure, welche auf 100 Aeq. Eisenoxyd nur 96,9 Aeq. Chlorwasserstoffsäure enthielt, gab bei verschiedenen Verdünnungen folgende Resultate (Temp. 23,6° C.):

	M	M_1	T	q	
IV. Fe_2Cl_6 . . .	(a)	440	210,5	24,7	54,3
	(b)	228,5	112,7	20,2	159,2
		439,5	210	73	160,8
	(c)	439	209,8	113	249,4
		228,5	112,7	32,2	253,7
	(d)	227,5	112,8	70,5	561
		437,5	209,1	252	560
	(e)	227	112,0	149	1188
		182	90,2	96	1180
	(f)	182,5	90,4	150	1835
		226	111,5	228,3	1795
	(g)	182	90,2	200,5	2464
	225	111,2	303,5	2454	
Wasser . . .		441	210,8	-17,5	-39
		438,5	209,6	-17,2	-39
Normallösung II		225	111	56	454
		440	210,3	208,5	459

Aus diesen Beobachtungen folgt:

	<i>f</i>	<i>d</i>	<i>m</i>	<i>x</i>	1- <i>x</i>
Fe ₂ Cl ₆ . . (g)	1,491	2498	97,3	3,2	96,8
(f)	1,119	1854	96,4	4,3	95,7
(e)	0,747	1224	95,3	5,6	94,4
(d)	0,375	600	93,0	8,3	91,7
(c)	0,184	291	91,9	9,7	90,3
(b)	0,129	199	90,2	11,7	88,3
(a)	0,062	94	88,2	14,1	85,9
Normallösung II	0,292	498	99,2	—	—

Die Abweichungen in den Resultaten der Reihen I und II sind durch die verschiedene Basicität der verwendeten Lösungen bedingt.

Innerhalb grösseren Concentrationen bleibt also der Atommagnetismus des Eisens im Eisenchlorid nahezu constant; nur geringe Mengen des letzteren sind dissociirt. Bei grösseren Verdünnungen steigt dagegen die dissociirte Menge des Eisenchlorids ziemlich schnell, so dass bei mittleren Temperaturen (20° C.) in einer Lösung, die etwa in 100 ccm nur 1 g Eisen enthält, bereits ungefähr 10% des Eisenoxyds im colloiden Zustande in der Lösung vorhanden sind.

In alkoholischen Lösungen verhält sich das Eisenchlorid anders.

Fünf verschieden concentrirte Lösungen der Art, so wie eine wässerige, etwa mit dem 2—3fachen Volumen Chlorwasserstoffsäure versetzte Lösung von Eisenchlorid (Normallösung III) ergaben:

V.	<i>M</i>	<i>M</i> ₁	<i>T</i>	<i>q</i>
(1)	475	225,4	294,5	579,3
	370	179,1	186	579,8
(2)	480	227,5	226	436,6
	374,5	181,1	144	439,1
(3)	481	228	148	284,7
	371	179,6	92,7	287,3

	M	M_1	T	q
(4)	479,2	227,2	98,2	190,2
	376,2	181,8	63	190,5
(5)	481,5	228,1	38,8	74,5
	374,5	181,1	24,5	73,2
Normallösung III	475	225,4	261,5	51,4
	372	180	167	51,5
Alkohol	480	227,5	—5	—9,6
Normallösung III	354	172,3	38,7	130,6
Wasser	447	213,3	12,2	—2,7

Aus den letzten Beobachtungen folgt in den bei den ersten Beobachtungen angewandten Einheiten für Wasser $w = -10,2$ und dann weiter:

	f	d	m
(1)	1,672	58,9	35,3
(2)	1,255	44,7	35,7
(3)	0,836	29,6	35,4
(4)	0,557	20,0	35,9
(5)	0,239	8,3	35,8
Normallösung III	1,470	52,4	35,7

Das Eisenchlorid wird also bei seiner Lösung in Alkohol selbst bei ziemlich bedeutender Verdünnung nicht merklich dissociirt.

B. Salpetersaures Eisenoxyd. Eine Lösung, die gleiche Aequivalentmengen von Eisenoxyd und Salpetersäureanhydrid (Fe_2O_3 und $3\text{N}_2\text{O}_5$) enthält, ist, wie ihr relativ geringer Magnetismus zeigt, schon bei ziemlicher Concentration dissociirt, und diese Dissociation nimmt mit steigender Verdünnung zu, wenn auch weniger als beim Eisenchlorid. So waren die Magnetismen einer Reihe von Lösungen:

VI.	M	M_1	T	q
(1)	447	213,3	277,5	61
	353	171,3	179,5	61,2
(2)	448,5	214	306	45,0
	357	173,2	134,5	44,8

	M	M_1	T	q
(3)	455	210,7	136,9	29,1
	361	175,0	90,1	29,4
(4)	425,5	204	90,1	21,6
	340,5	165,5	59,4	21,7
(5)	452	215,5	64	13,8
	360	174,5	42	13,8
(6)	419,6	201	24,1	5,9
Normalchloridlösung III	438,8	209,8	385,8	87,6
	348,5	169,3	248,5	86,7
Wasser	435,8	208,5	-6,5	-1,5

Wird wiederum der Magnetismus der Gewichtseinheit Eisen in der Normallösung gleich 100 gesetzt, so folgt hieraus:

	f	d	m	x	$1-x$
(1) . . .	1,155	62,6	89,4	12,0	88,0
(2) . . .	0,866	46,4	88,4	13,9	86,1
(3) . . .	0,577	30,7	87,9	14,4	85,6
(4) . . .	0,433	23,1	88,2	14,0	86,0
(5) . . .	0,288	15,2	87,5	14,9	85,1
(6) . . .	0,144	7,4	85,2	17,7	82,3
Normallösung III	1,470	89,0	100	—	100

Noch weniger ändert sich die Dissociation bei einer basischen Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd, welche auf 1 Aeq. Fe_2O_3 0,73 Aeq. $(\text{N}_2\text{O}_5)_3$ enthielt. Es ergab sich u. A.:

VII.	M	M_1	T	q
(1) . . .	353	171,3	102	34,77
(2) . . .	350	169,9	46	15,93
(3) . . .	349,5	169,7	27,7	9,60
(4) . . .	348	169	18,8	6,58
Normallösung IV	350,5	170,1	104,5	36,16
Wasser . . .	347	168,6	-7	-2,46

woraus folgt:

	f	d	m	x	$1-x$
(1) . . .	0,479	37,23	75,1	29,6	70,4
(2) . . .	0,239	18,39	75,0	29,3	70,2
(3) . . .	0,160	12,06	73,7	31,3	68,7
(4) . . .	0,120	9,04	73,7	31,3	68,7
Normallösung IV	0,377	38,62	100	—	100

C. Schwefelsaures Eisenoxyd. Eine neutrale Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$) erhalten durch Zusatz einer berechneten Menge Schwefelsäure zu einer basischen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd von bekanntem Gehalt ist noch mehr dissociirt und enthält relativ mehr colloid gelöstes Eisenoxyd als die neutrale Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd. Dementsprechend ändert sich die Dissociation des Salzes mit der Verdünnung der Lösung ebenfalls noch weniger als die des letzteren.

Die Untersuchung verschieden verdünnter Lösungen ergab folgende Resultate:

VIII.	M	M_1	T	q
Schwefels. Eisenoxyd (α)	229,5	113,2	93,5	7295
	443,5	211,8	337,8	7314
(β)	442	211,2	242,5	5280
	229	113	67,5	5285
(γ)	228,5	112,7	44	3466
	440	210,3	158,5	3403
(δ)	441	211,8	69	1553
	229	113	19,7	1542
(ϵ)	228,7	112,8	7,8	6134
	440	210,3	27	6106
Salp. Normallösung II	445	212,5	212,5	4572
	229,5	113,2	58,8	4587

Aus diesen Beobachtungen, sowie aus der Bestimmung des Gehalts der Lösungen an Eisen folgt:

	f	d	m	x	$1-x$
Schwefels. Eisenoxyd (α)	0,567	7699	79,1	24,8	75,2
(β)	0,423	5677	78,2	26,0	74,0
(γ)	0,285	3829	78,3	26,0	74,0
(δ)	0,143	1942	79,1	24,6	75,4
(ϵ)	0,073	1007	80,4	23,8	76,2
Normallösung	0,292	4970	99,2	—	—

Bei verschieden verdünnten Lösungen von neutralem schwefelsaurem Eisenoxyd ändert sich

also der Magnetismus der Gewichtseinheit Eisen mit der Verdünnung bis etwa auf das achtfache von einem Gehalte von 0,57 bis 0,07 g Eisen in 10 ccm der Lösung nur wenig. Es bleibt also die dissociirte Menge Eisenoxyd nahezu constant und beträgt etwa 25%, die mit Schwefelsäure verbundene etwa 75% der Gesamtmenge des Eisenoxyds (s. w. u.).

Bei sehr stark concentrirten Lösungen sinkt indess die dissociirte Menge Eisenoxyd, wie folgende Data zeigen:

	Schwefels. Eisenoxyd.	M	M_1	T	q
IX.	I . .	232	114,4	174,7	133,6
		149,5	96,1	124,8	135,2
	II . .	432	206,8	334,8	78,2
		342,8	166,6	215,5	77,6
	Normallösung I . .	432,5	207	180,8	42,3
		345	167,7	119,8	42,5
	Wasser	443,5	211,9	-5,6	-1,25
		404	194,5	-4,7	-1,24,

woraus folgt:

	Schwefels. Eisenoxyd.	f	d	m	x	$1-x$
	I .	2,54	136,2	90,9	10,8	89,2
	II .	1,630	79,1	82,4	21,0	79
	Normallösung I .	0,739	43,6	100	—	100.

Die Lösung I war ganz dickflüssig und erstarrte nach nach einigen Tagen zu einem Krystallbrei.

Ganz ähnliche Resultate ergeben sich bei der Untersuchung von Lösungen von Ammoniakeisenalaun. Die durch Auflösen des festen Salzes in Wasser erhaltene concentrirte Lösung wurde bis auf das vier- und achtfache mit Wasser verdünnt. Dabei war:

	M	T	q	f	d	m	x
X. Normallösung II	230	119,2	2251	0,292	2436	99,2	—
Schwefelsaures Eisenoxyd .	230	53,6	1014	0,177	1196	80,4	23,3
Ammoniakeisenalaun (conc.)	229	170	3242	0,571	3424	79,4	24,6
„ (1/4) .	228	34,5	664	0,128	846	78,3	25,6
„ (1/8) .	227	12	233	0,639	415	76,6	27,2
Wasser	228,5	-9,5	-182	—	—	—	—
Normallösung II	226	115,3	2257	—	—	—	—

Der Werth x für die auf $\frac{1}{3}$ verdünnte Eisenalaunlösung ist bereits wegen des geringen Werthes T ziemlich unsicher.

Jedenfalls schreitet indess auch in den Lösungen des Ammoniakeisenalauns die Dissociation nur wenig mit der Verdünnung fort, wie wir es schon bei den Lösungen des schwefelsauren Eisenoxyds für sich beobachtet haben. Dabei ist die in den Lösungen des ersteren Salzes dissociirte Menge Eisenoxyd nahe dieselbe, wie in den Lösungen des letzteren Salzes. Das in dem Alaun enthaltene Alkalisalz hat also auf die Dissociation in der wässerigen Lösung keinen wesentlichen Einfluss, so dass wahrscheinlich der Eisenalaun in seiner Lösung völlig in schwefelsaures Alkali und in schwefelsaures Eisenoxyd zerlegt ist, welches letztere Salz sich dann für sich theilweise dissociirt.

III. Einfluss der Temperatur auf die Dissociation der Eisenoxydsalze.

Nach meinen Versuchen im Jahre 1865¹⁾ nimmt der Magnetismus der in Wasser gelösten magnetischen Salze mit der Temperaturerhöhung ab und lässt sich im allgemeinen bei der Temperatur t durch die Formel:

$$\mu_t = \mu_0 (1 - 0,00325 t)$$

ausdrücken, wo μ_0 der Magnetismus des Salzes bei 0° ist. Der Coëfficient von t ist bei den verschiedenen Salzen nahezu der gleiche.

Ändert sich indess mit steigender Temperatur in Lösungen von Eisenoxydsalzen die dissociirte Eisenoxydmenge, so stellt obige Formel nicht mehr den Magnetismus bei höheren Temperaturen dar. Um diese Verhältnisse näher zu ergründen, war es zunächst erforderlich zu bestimmen:

¹⁾ Pogg. Ann. CXXVI. p. 11.

1) Die Aenderung des Magnetismus einer sehr sauren Eisenoxydlösung mit der Temperatur, bei der keine Dissociation anzunehmen ist.

2) Die Aenderung des Magnetismus einer Lösung von colloidem Eisenoxyd.

3) Die Aenderung des Magnetismus des mit Wasser gefüllten Glaskölbchens.

Um hierbei eine möglichst gleichmässige Temperaturänderung des Glaskolbens mit den Substanzen zu erzielen, war derselbe in dem Torsionsapparate von einem Blechkasten mit doppelten Wänden umgeben, dessen äussere parallelepipedische Hülle 12 cm lang, 8 cm breit und 9 cm hoch, dessen innere ein 7 cm hoher Cylinder von elliptischen Querschnitt (6,5 cm lang, 5,5 cm breit) war. In die schmale Seite des Kastens war ein Blechtrichter eingelöthet, in den sich die flachgefeilte Spitze des Electromagnetes gerade einsetzte. Der Zwischenraum zwischen den Hüllen des Blechkastens wurde mit Wasser gefüllt. Ein Thermometer in demselben, sowie ein zweites mit kleiner Kugel und feinem Rohr im Glaskolben gestattete die Temperaturen genauer abzulesen. Das Wasser im Blechkasten wurde durch eine Gasflamme von 0° ansteigend sehr langsam unter Umrühren erwärmt und vor jeder Messung des Magnetismus des Glaskölbchens stets so lange gewartet, bis beide Thermometer nur um wenige Grade voneinander differirten.

Häufig wurden auch die Beobachtungen bei aufsteigender und absteigender Temperatur angestellt. So ergab sich:

Kolben voll Wasser:					
	t	M	M_1	T	q
XI.	4°	436	208,5	-14,1	-3,24
	15	433	207,3	-14,4	-3,35
	23	430	205,9	-14,1	-3,32
	33	426	204,2	-14	-3,36
	46	428	206	-14,1	-3,32
					Mittel 3,32

Der Diamagnetismus des mit Wasser gefüllten Kolbens ändert sich also mit der Temperaturerhöhung um sehr wenig. — Verdünnte Salzsäure verhält sich ebenso.

Concentrirte, sehr saure Lösung von Eisenchlorid.

	t	M	M_1	T	q	(μ)
XII.	6	462,5	220,0	136,5	2820	97,9
	11	460,5	219,2	133	2769	96,1
	15,5	460,5	219,2	131	2727	94,7
	19,5	460,5	219,2	128	2665	92,6
	25,6	458,5	218,2	125	2619	91,0
	31	457,5	217,8	122	2569	89,3
	36	450,5	214,8	117	2536	88,2
	41	443	211,5	111	2480	86,2
	47	432	206,8	104,5	2393	83,3
	58,5	438	209,4	102	2315	80,7
	60,5	436,5	208,7	101	2318	80,7.

Ferner bei 16,5° C.:

Wasser	401,5	193,3	— 7,7	— 2,1
	226,5	111,8	— 2,7	— 2,2
Eisenlösung	405,5	195,0	370	96,2
	226	111,8	120,5	96,2.

Hieraus ergibt sich der Werth w für Wasser, welcher der obigen Reihe entspricht, gleich 5,7. Nach Abzug dieses Werthes von den Werthen q sind die den Magnetismen des gelösten Eisenchlorids für sich entsprechenden Differenzen d als Ordinaten einer Curve für die Temperaturen t als Abscissen aufgetragen und dieselbe bis zur Ordinate für $t=0$ verlängert worden. Indem letztere gleich 100 gesetzt wurde, sind die Magnetismen (μ) berechnet, welche in Taf. I Fig. 5a verzeichnet sind. Die entsprechende Curve ist somit eine gerade Linie; der Magnetismus des Eisenchlorids in einer sehr sauren Lösung nimmt also mit steigender Temperatur gleichmässig ab, und zwar nach der Formel:

$$m_t = m_0 (1 - 0,00333 \cdot t).$$

Colloides Eisenoxyd. Untersucht wurde eine Lösung, welche in 10 ccm 0,429 g Eisen in colloidem Eisenoxyd, 0,031 g Eisen in Eisenchlorid enthielt (vgl. p. 49).

Die Versuche wurden bei derselben Einstellung des Apparates ausgeführt, wie die Tab. II und Tab. XI erwähnten, so dass von den Werthen q der Magnetismus des Wassers $w = -3,32$ abzuziehen ist, um den Magnetismus d des Eisens in der Lösung zu erhalten. Da sich nach weiteren Versuchen (s. w. u.) der Magnetismus einer concentrirten neutralen Eisenchloridlösung nach demselben Gesetze ändert, wie der einer sehr sauren, und man bei dem grossen Ueberschusse an Eisenoxyd in der Lösung kaum annehmen kann, dass sich in derselben freie Chlorwasserstoffsäure vorfindet, lässt sich nach der Formel für die Aenderungen des Magnetismus des Eisenchlorids in saurer Lösung für jede Temperatur der Magnetismus des Eisenchlorids in der basischen Lösung berechnen; nach Abzug desselben von d erhält man den Magnetismus des colloid gelösten Oxydes. Die Columnne μ_1 der Tabelle XIII enthält diesen, für die Gewichtseinheit Eisen in 10 ccm der Lösung berechneten Werth, wenn man den Magnetismus der gleichen Gewichtsmenge des chemisch gebundenen Eisens für 0° gleich 100 setzt, die Columnne v das Verhältniss des Magnetismus gleicher Gewichtsmengen Eisen im colloiden Eisenoxyd und in den nicht dissociirten Salzen bei der betreffenden Temperatur.

	t	M	M_1	T	q	d	μ_1	v
XIII	3°	429	205,5	43,2	102,3	135,5	14,6	14,8
	6,5	426	204,3	42,2	101,0	134,2	14,5	14,8
	16,4	424	203,3	41,6	100,7	133,9	14,7	15,5
	29	423	202,9	39,8	96,7	129,9	14,4	15,9
	44	421,2	202,0	38,8	95,1	128,3	14,1	16,5
	53	419,4	201,2	37	91,4	124,6	14,1	17,1
	59	417	200,1	35,8	89,4	122,6	13,9	17,4
	3,5	416,5	199,9	41	102,6	135,8	14,7	14,9.

Der Magnetismus des colloiden Eisenoxyds nimmt also mit der Temperaturerhöhung etwas weniger schnell ab, als der der Eisenoxydsalze.

Mit Hülfe des Werthes v kann die Menge des dissociirten Eisenoxydes in Lösungen von Eisenoxydsalzen bei verschiedenen Temperaturen nach der Formel p. 48 bestimmt werden.

I. Eisenchlorid. Eine neutrale Lösung von Eisenchlorid ergab folgende Resultate:

	t	M	M_1	T	q	(μ)
NIV.	4	470,5	223,5	228	466	98,4
	11,2	464,5	221,2	217	443,5	95,9
	13	463,2	220,6	213	437,5	94,6
	18	457,2	217,8	206	434,2	93,9
	23	450	214,6	196	425,7	92,1
	33	440	210,3	180,2	407,6	88,3
	40	436,5	208,6	174	398,6	86,4
	44	430	205,9	168	396,2	85,8
	54,2	399	192,1	140	379,4	82,3
	65,5	378,5	182,9	122,5	366,2	79,5
	72,5	368	178,2	112	352,7	76,6.

Die Werthe (μ) sind wie bei der sehr sauren Lösung von Eisenchlorid (p. 59) berechnet, nachdem von den Werthen q der entsprechende Magnetismus des Wassers $-7,3$ subtrahirt worden ist.

Die Lösung enthielt in 10 ccm 1.825 g Eisen. Das Verhältniss der Aequivalentenmengen Eisen (Fe_2) und Chlor (Cl_2) war 100 : 98,9; sie enthielt also etwa 1% colloides Eisenoxyd.

Die Werthe (μ) sind in Taf. I Fig. 5a in kleinen Quadraten neben der für die saure Chloridlösung geltenden Curve eingezeichnet und schliessen sich derselben sehr nahe an.

Eine concentrirte Eisenchloridlösung wird also bei der Erwärmung bis zu etwa 60° nicht merklich dissociirt.

Salpetersaures Eisenoxyd. Die Lösung enthielt in 10 ccm 1,155 g Eisen. Das Aequivalentverhältniss des Eisenoxyds Fe_2O_3 und der Salpetersäure ($3\text{N}_2\text{O}_5$) betrug 100 : 100.

	t	M	M_1	T	q	(μ)	m_{II}	x
XV.	6	495	234	205	3744	89,9	91,7	9,6
	15	493,5	233,4	192	3607	86,7	91,3	10,3
	20,5	490	231,8	186	3462	83,3	89,4	12,5
	25	488,5	231,1	180	3370	81,2	88,6	13,5
	31,5	483,5	229,1	169,2	3224	79,4	87,0	15,5
	36,5	478,2	226,7	163	3171	76,5	87,1	15,3
	41	474,5	225,2	156	3075	74,3	86,1	16,6
	46	470,5	223,3	150,5	3018	72,9	86,1	16,7
	51	440,5	210,5	128,5	2900	70,1	84,5	18,7
	55,3	435	208,0	122,5	2831	68,5	83,9	19,3
	62	431	206,3	114,5	2687	65,1	82,1	21,4.

Zur Vergleichung des Verhaltens der Lösung des salpetersauren Eisenoxyds mit dem einer sehr sauren Eisenchloridlösung und des Wassers dienten folgende Bestimmungen (Temp. $18,5^\circ$):

	M	M_1	T	q
Salpetersaures Eisenoxyd .	450,1	214,6	307	67,5
	358	172,6	200,5	67,3
Eisenchlorid	451,5	215,3	440	94,9
	353	171,3	278	94,9
Wasser	448,5	214,0	—9,2	—2,01
	356,5	172,8	—6	—2,01,

woraus folgt:

	f	d	m
Salpetersaures Eisenoxyd	1,155	69,5	85,5
Eisenchlorid	1,470	96,8	93,8.

Die letzten Angaben enthalten den auf den Magnetismus (100) der Gewichtseinheit Eisen in der sauren Chloridlösung bei 0° bezogenen Magnetismus derselben Eisenmenge in der Chloridlösung (93,8) und salpetersauren Lösung (85,5) bei $18,5^\circ$. Entsprechend diesen Werthen sind dann nach Abzug des Magnetismus des Wassers ($-10,3$) aus den

Zahlen q die Magnetismen (μ) der Gewichtseinheit Eisen in letzterer Lösung bei verschiedenen Temperaturen, auf dieselbe Einheit berechnet, sowie (m_{II}) auf den gleich 100 gesetzten Magnetismus des Eisens in der sauren Chloridlösung von gleicher Temperatur. Daraus sind mit Hülfe der relativen Magnetismen v des Eisens im colloiden Eisenoxyd bei verschiedenen Temperaturen (Tab. XIII) die dissociirten Mengen x des Eisenoxys nach der Formel I abgeleitet worden.

Die Werthe m und x sind auf Taf. I Fig. 5 und 5a aufgetragen.

Danach nimmt der Magnetismus des Eisens in den Lösungen von salpetersaurem Eisenoxyd nahezu proportional mit der Temperatur ab und umgekehrt die Menge des dissociirten Eisenoxys zu. Dieselbe steigt von 10 bis 60° C. von etwa 10 bis 20₁₀ des gesammten in der Lösung enthaltenen Eisenoxys.

Schwefelsaures Eisenoxyd. Die Lösung enthielt in 10 ccm 1,501 g Eisen. Das Aequivalentverhältniss des Eisenoxys (Fe_2O_3) und der Schwefelsäure ($3SO_3$) war 100:

	t	M	M_1	T	q	(m)	m_{II}	x
XVII.	6	479,5	227,2	130	252	77,3	78,7	25,5
	11	484	229,2	127	242	74,2	77,2	26,8
	15	484,7	229,5	125,5	238	73,2	77,3	27,4
	20	484,5	229,5	121,7	230	70,4	75,4	29,1
	26	484,8	229,6	117,3	223	68,5	75,0	29,5
	30,5	483	228,8	113,5	215	66,4	73,9	31,1
	36	478,5	227,1	108	209	64,5	73,3	31,8
	41	473,5	224,7	103	204	62,6	72,8	32,5
	46	467,2	222,1	98	199	61,3	72,4	33,0
	56	455	216,8	89	189	58,4	71,8	34,0
	63	450,6	214,9	83	180	55,5	70,3	34,8
	69	446	212,9	79	176	54,3	70,6	35,7
	77	442	211,2	77	173	53,5	70,4	36,1.

Zur Reduction dienten folgende Bestimmungen (Temperatur 16° C.).

	M	M_1	T	q
Schw. Eisenoxyd .	459,5	218,8	355	74,1
	242	119,3	106,8	73,3
Saures Eisenchlorid	463,5	220,6	461,5	94,8
	244	120,2	136	94,1
Wasser	401,5	193,3	-7,7	-2,1

Nach denselben ist der Magnetismus des Eisens in der Eisensulfatlösung bei 16° C. 0,773 von dem in der Eisenchloridlösung. Da letzterer, bezogen auf den Magnetismus des Eisens in der letztgenannten Lösung bei 0° (100) gleich 94,7 ist, so folgt derselbe für die Sulfatlösung gleich 73,2, wonach die übrigen Werthe wie bei der Lösung des salpetersauren Eisenoxyds berechnet sind, welche in den Curven Taf. I. Fig. 5 und 5a dargestellt sind.

Hiernach zeigt sich ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Verhalten der Lösung des salpetersauren und des schwefelsauren Eisenoxyds. Während der Magnetismus des Eisens in ersterer fast proportional mit der steigenden Temperatur abnimmt, nimmt er in der Lösung des schwefelsauren Eisenoxyds etwas langsamer mit der Temperatur ab; entsprechend steigt in ersterer die Menge des dissociirten Eisenoxyds ziemlich proportional der Temperaturerhöhung, in letzterer aber langsamer.

Dass mit der Zeit namentlich in verdünnten Lösungen die dissociirte Eisenoxydmenge wächst, ist von Hrn. Krecke¹⁾ (s. w. u.) gezeigt worden. Bei den vorliegenden Versuchen mit concentrirteren Lösungen geschah die Erwärmung möglichst langsam, so dass bei wiederholten Beobachtungen bei derselben Temperatur sich der Magnetismus der Lösungen nicht mehr merklich änderte. Auch waren die bei der Abkühlung der letzteren erhaltenen Magnetismen nahezu die gleichen wie bei den entsprechenden Temperaturen beim Erwärmen, woraus wiederum zu erkennen ist, dass die Dissociation und Rückbildung des Salzes in beiden Fällen abgelaufen war.

1) Kolbe's J. III. p. 286. 1871.

IV. Bindung des Eisenoxyds durch verschiedene Mengen Säure.

1. Salpetersäure und Eisenoxyd. Frisch gefälltes Eisenoxyd wurde mit mässig verdünnter Salpetersäure in der Kälte digerirt. Zu der braunen Lösung wurden verschiedene Mengen Salpetersäure zugesetzt und so wurde eine Reihe von Lösungen hergestellt, in denen das Aequivalentverhältniss der Basis (Fe_2O_3) und Säure ($3\text{N}_2\text{O}_5$) variierte. Durch Bestimmung des Magnetismus der Lösungen konnte die Menge des jeweiligen dissociirten Eisenoxyds bestimmt werden. In den folgenden Tabellen haben die gebrauchten Buchstaben die frühere Bedeutung. Ausserdem ist S die Gewichtsmenge Säure in 10 ccm der Lösung; y der Quotient aus $1-x$ durch die Aequivalentmenge der angewendeten Säure, d. h. die auf je ein Aequivalent der Säure in der Lösung gebildete Menge salpetersaures Eisenoxyd in Aequivalenten.

	M	M_1	T	q	d
XVII.(1) .	459	218,5	118,7	248,6	277
	367	177,7	79	250,1	
(2) .	464,2	220,8	125	256,5	285
	366	177,3	81,5	259,3	
(3) .	464,5	220,9	122,8	251,8	280
	365	167,8	79	252,7	
(4) .	461,6	219,8	108,8	225,3	254
	360,2	174,6	69,5	228,0	
(5) .	458,8	218,4	95	199,1	227
	359	174	60,5	199,9	
(6) .	453,5	216,1	43	92,0	120
	360,5	174,7	28,2	92,4	
$\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + \text{HCl}$	354	171,8	387,5	131,3	134
	241,2	119	185,5	131,0	
Wasser . .	447	212,9	— 12,2	— 2,69	—
	345,5	168	— 8	— 2,83	

woraus folgt:

	S	Aeq	f	m	x	$1-x$	y
(1) .	0,967	80	0,416	73,5	32,0	68	0,85
(6) .	0,423	80	0,181	73,2	31,7	68,3	0,85
(2) .	1,018	90,5	0,386	81,7	22,7	77,3	0,85
(3) .	1,070	102	0,360	85,8	16,8	83,2	0,82
(4) .	1,157	126	0,316	88,9	13,1	86,9	0,69
(5) .	1,227	151	0,279	89,9	11,9	88,1	0,58
Normallösung —	—	—	1,470	100	—	—	—

Die Lösung (6) war aus Lösung (1) durch Verdünnen mit Wasser erhalten.

2. Schwefelsäure und Eisenoxyd.

	M	M_1	T	q	d
XVIII. (1) .	441	208	66	1513	1866
	234,5	115,7	20,3	1516	
(2) .	233,5	115,2	28	2109	2514
	440	208,4	92,7	2139	
(3) .	439,5	208,1	102,2	2313	2709
	233,5	115,2	31,4	2364	
(4) .	232,5	114,7	31,7	2410	2775
	439	208	105,8	2450	
(5) .	439	208	103,6	2406	2725
	232,5	114,7	31,7	2411	
(6) .	233	115	31,6	2391	2729
	438,2	207,6	102,3	2377	
(7) .	439,5	208,2	97,7	2258	2619
	232,8	114,9	30,2	2239	
Normallösung	437,8	207,4	180,5	4195	4522
	234	115,5	55,5	4160	
Wasser . .	233	115	— 41,8	— 363	
	439,5	208,1	— 15,2	— 344	

woraus folgt:

	S	Aeq	f	m	x	$1-x$	y
(1) .	0,314	75,3	0,206	58,1	49,8	50,2	0,68
(2) .	0,434	101,2	0,200	80,2	23,5	76,5	0,76
(3) .	0,532	127,1	0,195	88,8	13,4	86,6	0,68
(4) .	0,627	153,1	0,191	92,8	8,5	91,5	0,60

	<i>S</i>	<i>Aeq</i>	<i>f</i>	<i>m</i>	<i>x</i>	<i>1-x</i>	<i>y</i>
(5)	0,721	180,2	0,187	94,3	6,7	93,3	0,52
(6)	0,798	203,1	0,183	95,3	5,6	94,4	0,46
(7)	0,955	255,0	0,175	95,5	5,3	94,7	0,37
Normallösung	—	—	0,292	99,2	—	—	—

Eine zweite Reihe ergab:

XIX.		<i>M</i>	<i>M₁</i>	<i>T</i>	<i>q</i>	<i>d</i>
Schwefels. u. Eisenoxyd	(1)	257,5	126,6	38	2370	2717
	(2)	441	206,8	133,8	3134	3485
		235	116	42,3	3143	
	(3)	234	115,5	47	3523	3895
		443	207,7	151,5	5573	
	(4)	444	208	169,5	3931	4263
		235	116	52,5	3901	
	Normallösung	234,5	115,7	52	3922	
Schwefels. u. Eisenoxyd		443	207,8	166,5	3872	
	(5)	442,5	207,4	171,8	4005	4304
		233	115	51,7	3909	
	(6)	233	115	52,5	3970	4302
		442	207,2	168,7	3941	
	(7)	440,5	206,5	164	3858	4240
		232	114,5	51,5	3928	
	(8)	231,3	114,1	50,3	3864	4211
		439,5	206,1	163,5	3864	
Normallösung		438	205,3	166,2	3955	4263
		229,5	113,2	50,2	3916	
Wasser		435,8	204,7	—14,5	—347	

Aus diesen Beobachtungsergebnissen leiten sich die folgenden Werthe ab:

	<i>S</i>	<i>Aeq</i>	<i>f</i>	<i>m</i>	<i>x</i>	<i>1-x</i>	<i>y</i>
(1)	0,540	73,4	0,343	53,8	55,1	44,9	0,61
(2)	0,618	85,1	0,339	69,8	35,9	64,1	0,75
(3)	0,705	98,6	0,334	78,4	25,8	74,2	0,75
(4)	0,786	111,5	0,329	88,0	14,3	85,7	0,77
(5)	0,855	122,8	0,325	89,8	12,2	87,8	0,71
(6)	0,989	146,6	0,315	92,8	8,5	91,5	0,62

	S	Δeq	f	m	x	$1-x$	y
(7) .	1,192	182,8	0,304	94,6	6,4	93,6	0,51
(8) .	1,379	219,6	0,293	97,7	2,7	97,3	0,44
Normallösung	—	—	0,292	99,2	—	—	—

Nach einer dritten Reihe war:

XX.	M	M_1	T	q	d
Schwefels. u. Eisenoxyd (a)	434,5	210,9	249,6	5618	6007
	227,8	112,4	70,8	5606	
(b)	226,5	111,7	75,2	6144	6503
	434	210,7	269,5	6072	
(c)	433	210,2	304,5	6890	7287
	228	112,5	68	6795	
(d)	226,7	111,8	92,2	7381	7729
	436	211,6	328,5	7331	
	432	209,8	321	7290	
(e)	225,7	111,3	95,5	7713	8083
	432	209,8	337,5	7663	
(f)	432,5	210	339	7685	8087
	226,5	111,7	96	7700	
(g)	430	200,9	342,5	7834	8210
	227	112	97,8	7796	
(h)	226	111,5	95,5	7685	8051
	430	208,9	333	7628	
(i)	429,5	208,2	326	7523	7931
	226,7	111,8	94,3	7550	
Normallösung	228,5	112,7	57	4545	4975
	435	211,5	206	4616	

Aus diesen Beobachtungen lassen sich folgende Werthe ableiten:

	S	Δeq	f	m	x	$1-x$	y
(a)	0,982	75,9	0,603	57,93	50,0	50,0	0,66
(b)	1,061	84,0	0,589	64,18	42,7	57,3	0,68
(c)	1,145	92,6	0,577	73,50	31,7	68,3	0,73
(d)	1,208	99,6	0,566	79,45	24,4	75,6	0,76
(e)	1,246	103,8	0,560	84,03	19,0	80,0	0,77
(f)	1,286	108,2	0,554	84,92	17,9	82,1	0,76

	<i>S</i>	<i>Aeq</i>	<i>f</i>	<i>m</i>	<i>x</i>	$1-x$	<i>y</i>
(g)	1,360	117,6	0,540	88,49	13,7	86,3	0,73
(h)	1,494	135,2	0,515	90,86	10,9	89,1	0,66
(i)	1,620	153,1	0,494	3,46	7,8	92,2	0,60
Normallösung	—	—	0,292	99,2	—	—	—

Die Werthe $1-x$ für das salpetersaure und schwefelsaure Eisen sind auf Taf. I. Fig. 6 als Ordinaten, als Abscissen die entsprechenden zu 100 Aequivalenten des Eisenoxydes hinzugefügten Aequivalentmengen der Säure verzeichnet.

3. Weinsaures Eisenoxyd. Die Versuche mit diesem Salze sind nicht, ganz sicher, da sich das Eisenoxyd in der Lösung mit der Zeit zu Oxydul reducirt. Es mögen deshalb nur die jedenfalls annähernd richtigen Endresultate gegeben werden. Das 1 Aequivalent Weinsäure enthaltende Salz hat die Formel $C_2H_2(OH)_2(COOFe)_2$ wenn das Atomgewicht von Fe gleich 18,7 ist.

Weinsäure	1	2	3	4	6	8 Aeq.
<i>Fe</i>	0,380	0,351	0,326	0,304	0,268	0,239
<i>x</i>	56,8	49,2	43,8	38,6	31,0	26,6
$1-x$	43,2	50,8	56,2	61,4	69,0	73,4

Während also in einer mit mehr oder weniger Chlorwasserstoffsäure versetzten nicht zu verdünnten Lösung von colloidem Eisenoxyd stets die ganze Menge der Säure mit einer äquivalenten Menge Eisenoxyd verbunden ist, soweit letzteres in genügender Quantität vorhanden ist, zeigen die salpetersäure- und schwefelsäurehaltigen Lösungen desselben ein ganz abweichendes Verhalten. Bei beiden wächst bei Zusatz von immer mehr Säure zu einer sehr viel Oxyd enthaltenden Lösung des betreffenden Eisensalzes die Menge des letzteren, während indess selbst bei Gegenwart sehr bedeutender Säuremengen stets noch grosse Quantitäten von Eisenoxyd frei in der Lösung neben freier Säure fortbestehen.

Beträgt die in einer Lösung von basischem salpetersaurem Eisenoxyd vorhandene Salpetersäure weniger als

einem Aequivalent des Eisenoxyds entspricht, so nimmt die Menge des salpetersauren Eisenoxyds regelmässig immer langsamer zu, so dass bei gleichen Aequivalentmengen Salpetersäure und Eisenoxyd etwa 80 % des letzteren mit ersterer verbunden sind, 20 % der Säure und des Oxydes aber unverbunden sind; bei $1\frac{1}{2}$ Aequivalenten Säure auf 1 Aequivalent Oxyd immer noch etwa 11 % des letzteren frei bleiben u. s. f. Aehnlich verhält sich das weinsaure Eisenoxyd, bei dem noch bei Gegenwart von 8 Aequivalenten Weinsäure 26.6 % des Aequivalents Eisenoxyd dissociirt sind.

Bei steigendem Zusatz von Schwefelsäure zu einer basischen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd wächst, abweichend von dem Verhalten der Salpetersäure, die Menge des gebildeten schwefelsauren Eisenoxyds erst etwas schneller als dem Zuwachs an Schwefelsäure entspricht, bis bei Anwendung gleicher Aequivalente der Säure und des Oxyds etwa 75 % desselben gebunden, 25 % frei sind; dann steigt die Menge des gebildeten Salzes bei weiterem Zusatz von Säure immer langsamer; das gebundene Eisenoxyd beträgt bei $1\frac{1}{2}$ Aequivalenten Säure auf 1 Aequivalent Oxyd etwa 86, bei 2 Aequivalenten Säure etwa 96 % der gesamten Oxydmenge.

Die mit je einem Aequivalent der jedesmal angewandten Säuremenge verbundene Oxydmenge (y) nimmt bei der Salpetersäure ziemlich regelmässig, erst langsam, dann immer schneller ab; bei der Schwefelsäure steigt sie erst, bis die benutzten Aequivalentmengen des Oxyds und der Säure nahe die gleichen sind, dann aber nimmt sie immer schneller ab.

Also auch in dieser Beziehung zeigt sich ein ähnlicher Unterschied in dem Verhalten der Säuren gegen das Eisenoxyd, wie bei der Dissociation der betreffenden Salze bei höherer Temperatur.

V. Austausch der Bestandtheile von Eisenoxydsalzen und anderen Salzen.

Mischt man zu der Lösung eines Eisenoxydsalzes eine Lösung eines anderen Salzes, dessen Säure von der des Eisensalzes verschieden ist, so findet eine partielle Umsetzung der Bestandtheile beider Salze statt. Erleidet hierbei das neu gebildete Eisensalz in der Lösung eine andere Dissociation, als das zuerst angewandte, so kann man aus der Veränderung des der Gewichtseinheit Eisen in der Lösung zukommenden Magnetismus zunächst die jetzt dissociirte Menge Eisenoxyd berechnen. Auf diese Weise wurden zu einer Lösung von Eisenchlorid, die bei nicht zu grosser Verdünnung nicht sehr bedeutend dissociirt ist, Lösungen verschiedener anderer Salze gemischt oder letztere Salze direct in der Lösung des Chlorides gelöst. Die zugleich untersuchte Lösung des essigsäuren Eisenoxyds war durch Fällen einer gleichen Aequivalente Schwefelsäure und Eisenoxyd enthaltenden Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd durch eine äquivalente Menge von essigsäurem Bleioxyd und Abfiltriren dargestellt. Die geringe Menge des in der Lösung verbleibenden schwefelsauren Bleies hat auf den Magnetismus keinen Einfluss.

Die Resultate sind unter Beibehaltung der früheren Bezeichnungen in den folgenden Tabellen aufgeführt. Um die daselbst mitgetheilten Werthe d des Magnetismus des Eisens in der Lösung für sich zu erhalten, ist von dem Magnetismus der Lösung sowohl der des Wassers, als auch der des neben dem Eisensalz gelösten Salzes subtrahirt. Bei Anwendung von schwefelsaurem, salpetersaurem, essigsäurem Kali, ¹Natron, Ammon, Zinkoxyd, Magnesia ist der letztere verschwindend klein, bei schwefelsaurem Kupferoxyd, Nickel-, Kobalt-, Manganoxydul aber wohl zu beachten.

XXI.	<i>M</i>	<i>M</i> ₁	<i>T</i>	<i>q</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>m</i>	<i>x</i>
Wasser . . .	359	174	-10	-3,34	—	—	—	—
Fe ₂ Cl ₆ + HCl .	325,8	159,8	126,5	49,6	52,97	0,374	100	—
1 Aeq. Fe ₂ Cl ₆ mit								
MgSO ₄ 1/2 Aeq.	344,5	167,4	171,5	61,2	64,5	0,499	91,4	10,3
1 Aeq.	340,8	165,7	115,1	41,9	45,2	0,374	85,4	17,3
2 Aeq.	351,3	170,6	76,2	26,2	29,5	0,250	83,6	19,5
4 Aeq.	332,2	161,7	47	18,0	21,3	0,187	80,6	23,1
MgSO ₄ Lösung	356	172,7	-10	-3,35	—	—	—	—

XXII.								
Fe ₂ Cl ₆ + HCl .	366,1	177,5	159	50,47	53,81	0,374	100	—
1 Aeq. Fe ₂ Cl ₆ mit								
ZnSO ₄ 1/2 Aeq.	366,5	177,5	191,8	60,8	64,2	0,499	89,5	12,7
1 Aeq.	365,5	177,0	134	42,8	46,0	0,374	85,5	17,2
2 Aeq.	363,3	176,2	81,7	26,3	29,6	0,250	82,6	20,7
4 Aeq.	362,5	175,6	57	18,5	21,3	0,187	81,5	22,1
Na ₂ SO ₄ Lösung	361,5	175,1	-11	-3,61	—	—	—	—
1 Aeq. Fe ₂ Cl ₆ mit								
Na ₂ SO ₄ 1/2 Aeq.	356	172,7	133	44,6	48,0	0,374	89,1	13,0
1 Aeq.	354	171,8	78	26,4	29,3	0,250	82,8	20,5
1 1/2 Aeq.	352,5	171,1	52,5	17,9	21,3	0,187	79,1	24,9
2 Aeq.	350,5	170,2	39,5	13,6	17,0	0,150	78,9	25,1

XXIII.								
Normalsalp. Eis.	356	172,7	120	40,2	43,6	0,311	99,2	—
1 Aeq. Fe ₂ Cl ₆ mit								
(NH ₄) ₂ SO ₄ 1/2 Aeq.	363,5	176,1	201	64,8	68,2	0,499	98,0	2,5
1/2 Aeq.	361,5	175,2	139	45,3	48,7	0,374	93,2	8,2
1 Aeq.	361	175	83	27,1	30,5	0,250	87,6	15,0
2 Aeq.	361	175	40,5	13,2	16,6	0,150	79,6	24,8
3 Aeq.	357	173,3	24,5	8,2	11,6	0,107	77,5	27,3

XXIV.								
Fe ₂ Cl ₆ + HCl .	362	175,4	151,7	49,3	52,7	0,374	100	—
1 Aeq. Fe ₂ Cl ₆ mit								
CuSO ₄ 1/2 Aeq.	368,5	178,4	159	50,0	49,0	0,374	93,3	8,0
1 Aeq.	368	178,2	106	33,4	30,9	0,250	88,3	14,0
1 1/2 Aeq.	368,5	178,4	82,3	25,9	22,7	0,187	86,5	16,5
2 Aeq.	368,4	178,4	66,7	20,9	17,4	0,150	82,5	20,8
Lösung v. CuSO ₄	368	178,2	17	5,36	8,7	—	—	—
1 Aeq. Fe ₂ Cl ₆ mit								
MnSO ₄ 1/2 Aeq.	368	178,2	274,2	86,4	50	0,374	95,2	5,7
1 Aeq.	367	177,8	252	79,7	30,5	0,250	87,2	16,4
1 1/2 Aeq.	366	177,3	243,3	77,5	21,8	0,187	81,3	22,3
Lösung v. MnSO ₄	368,5	178,4	240	75,4	78,7	—	—	—

XXV.	M	M ₁	T	q	d	f	m	x
Fe ₂ Cl ₆ + HCl	305	149,2	107	48,1	51,4	0,374	100	—
1 Aeq. Fe ₂ Cl ₆ mit								
CoSO ₄ 1/2 Aeq.	307	150,2	162	71,8	49,4	—	96,6	4,1
1 Aeq.	337,5	164,5	166,3	43,0	51,4	—	89,5	12,4
Lösung v. CoSO ₄	338,2	164,5	130	61,5	30,6	—	—	—
1 Aeq. Fe ₂ Cl ₆ mit								
NiSO ₄ 1/2 Aeq.	311,5	152,2	133,5	57,0	49,0	—	95,7	5,1
1 Aeq.	324,5	158,2	108	43,2	30,6	—	89,6	12,4
Lösung v. NiSO ₄	331	161,2	53,3	71,2	74,6	—	—	—

XXVI.								
Fe ₂ Cl ₆ + HCl	425,5	203,9	412,3	98,5				
	339,5	165	270	98,0	99,5	2,750	100	—
1 Aeq. Fe ₂ Cl ₆ mit								
NH ₄ NO ₃ 1/2 Aeq.	438	209,3	133,7	30,5				
	349,5	169,7	88,2	30,6	31,8	0,874	100,5	—
1 Aeq.	435,8	208,5	121,6	28,0				
	347,7	168,9	80,2	28,1	29,3	0,823	98,3	2,0
2 Aeq.	433,8	207,7	108,7	25,2				
	343	166,7	71	25,6	26,6	0,751	97,8	2,6
3 Aeq.	430,5	206,1	96,5	22,7				
	344	167,2	64	22,9	24,0	0,672	98,9	1,3
4 Aeq.	430	205,7	88,1	20,8				
	342	166,2	58,2	21,0	22,1	0,612	100	—
Fe ₂ Cl ₆ verdünnt	428	205,7	76,4	18,2				
	343	166,7	51	18,3	19,5	0,550	95,5	5,3

XXVII.								
Fe ₂ Cl ₆ + HCl	342,8	166,6	272,8	98,3				
	283,5	139,0	188,8	97,7	101,3	0,954	100	—
Wasser . . .	342	166,2	—7,5	—2,7	—	—	—	—
1 Aeq. Fe ₂ Cl ₆ mit								
KNO ₃ 1 Aeq.	358	173,6	121	40,2				
	300,5	147	86,2	39,9	42,8	0,417	96,9	3,7
NaNO ₃ 1 Aeq.	356,3	172,8	120,2	40,3				
	299,5	146,5	85,2	40,0	42,9	0,416	97,1	3,5
NaClO ₃ 1 Aeq.	346,5	168,4	109,5	38,6				
	227	140,6	76,5	38,7	41,4	0,418	93,1	8,1
Essigs. Nat. 1 Aeq.	342,2	166,3	29,2	10,5				
	285	139,7	20,6	10,5	13,3	0,417	30,1	83,2
Wasser . . .	353,5	171,6	114,5	38,9				
	291,5	142,7	80,7	39,6	42,0	0,416	95,1	5,8
Weinsäure 1 Aeq.	344,5	167,4	113,8	40,6				
	286,1	140,2	80,2	40,8	43,5	0,416	98,5	1,8

XXVIII.	M	M ₁	T	q	d	f	m	x
Fe ₂ Cl ₆ + HCl	366	177,3	302,8	96,3	98,4	0,954	100	—
	298,7	146,1	203,8	95,5				
Wasser . . .	349	169,5	—7,2	—2,5	—	—	—	—
1 Aeq. Fe ₂ Cl ₆ mit								
KNO ₃ 1/2 Aeq.	376	181,9	177	53,5	56,1	0,560	97,2	3,38
	311	152	124,1	53,7				
3/3 Aeq.	373	180,5	174,7	53,6	56,2	0,560	97,1	3,40
	303	170,9	118	53,7				
1/4 Aeq.	367,5	178	165,8	52,3	54,5	0,557	98,9	1,31
	300,7	147,1	113,3	51,6				
1/5 Aeq.	367,5	178	168,8	53,3	55,7	0,557	96,9	3,64
	300,3	146,9	114,6	53,1				
NaNO ₃ 1/2 Aeq.	362,5	175,6	166,6	54,0	56,1	0,559	97,7	2,72
	298,7	146,1	115	53,9				
Wasser . . .	377	182,2	178,5	53,7	56,3	0,555	98,2	2,07
	311	152	124,5	53,9				

XXIX.

Fe ₂ Cl ₆ + HCl	364	176,5	50,8	163,1	174,4	0,780	100	—
	468	222,3	80	161,8				
Wasser . . .	473,2	224,3	—6,1	—12,1	—	—	—	—
1 Aeq. Fe ₂ Cl ₆ mit								
Essigs.Natr. 1 Aeq.	482	228,4	18	34,5	47,0	0,457	30,6	82,4
	376	181,8	11,7	35,4				
Essigs.Kali 1 Aeq.	484	229,3	22	41,8	53,9	0,513	32,0	80,9
Essigs.Eisenoxyd	481,5	228,2	22,2	42,6				
	372	180	13,5	41,6	54,2	0,520	31,0	82,0

XXX.

Fe ₂ Cl ₆ + HCl	352	170,9	276,5	94,7	97,2	0,954	100	—
	289,5	141,7	190	94,6				
1 Aeq. Fe ₂ Cl ₆ mit								
Essigs. Natr. 1/2 A.	356,8	173,1	80	26,7	29,2	0,559	51,3	49,2
	289,5	141,7	58,7	26,7				
3/3 Aeq.	354,2	171,9	99,6	33,7	36,3	0,559	63,8	43,5
	259,5	141,7	68,1	33,9				
1/4 Aeq.	353,7	171,5	113	40,1	42,7	0,558	75,0	29,7
	291,7	142,3	82	40,2				
1/5 Aeq.	352	170,9	131	44,9	47,4	0,554	83,0	20,2
	289	141,5	90	44,9				

Bei den Reihen XXVII, XXVIII und XXX enthielt das verwendete, etwas basische Eisenchlorid bereits etwa 2% colloides Eisenoxyd.

Dividirt man die beim Zusatz verschiedener Mengen, z. B. eines schwefelsauren Salzes zu 1 Aequivalent Eisenchlorid erhaltenen Werthe x durch den entsprechenden Werth (x), welcher die Theile des Aequivalentes Eisensulfat bezeichnet, welche in einer wässrigen Lösung des letzteren für sich dissociirt sind, so gibt der Quotient $x : (x)$ an, wie viele Procente des Aequivalentes des Eisenchlorids sich mit dem zugemischten Salz umgesetzt haben. Dabei müsste indess die Voraussetzung gemacht werden, dass nach geschehener Umsetzung der noch unveränderte Rest des Eisenchlorids sich durch die Einwirkung des Lösungswassers nicht weiter dissociirte, das neugebildete Eisensalz sich in der gemischten Lösung ebenso verhielte, wie in reinem Wasser, und seine durch die partielle Dissociation freigewordenen Bestandtheile nicht weiter auf das Eisenchlorid einwirkten. Sind diese Annahmen auch nicht streng richtig, so gestatten doch jedenfalls die Werthe x eine annähernde Schätzung der Grösse des Austausches.

Danach verhält sich das Eisenchlorid gegen die seiner Lösung zugefügten Salze sehr verschieden. Die salpetersauren Salze des Kaliums, Natriums, Ammoniums tauschen merkwürdigerweise mit dem Eisenchlorid kaum ihre Bestandtheile aus, selbst bei bedeutenden Mengen der ersteren. Die dissociirten Mengen des Eisenchlorids sind fast die gleichen, wie bei Verdünnung seiner Lösung mit Wasser allein. — Auch bei Zusatz von chlorsaurem Natron ist der Austausch nicht bedeutend.

Eine viel bedeutendere Umsetzung findet bei Beifügung der schwefelsauren Salze zur Eisenchloridlösung statt. Bei Vermehrung der Mengen der letzteren steigt das gebildete Eisensulfat erst schnell, dann langsamer an und nähert sich einem Maximum, der dem angewandten Eisenchlorid äquivalenten Menge, bei deren vollständiger Bildung etwa 25—26 % des vorhandenen Eisenoxyds in der Lösung frei wären. — Am stärksten zeigt sich der Austausch bei Anwendung des schwefelsauren Mangans;

schwächer ist er im allgemeinen der Reihe nach bei Anwendung von schwefelsaurem Kupfer, schwefelsaurem Ammon und schwefelsaurem Natron; von schwefelsaurem Zink und schwefelsaurer Magnesia, bei welchen letzteren beiden er nahezu gleich ist; endlich von schwefelsaurem Nickel und Cobalt, bei denen eine ähnliche Gleichheit besteht.

In hohem Grade bedeutend ist die Umsetzung der Bestandtheile zwischen den essigsauren Salzen und dem Eisenchlorid. In einer Lösung von 1 Aequivalent essigsaurem Kali oder Natron und 1 Aequivalent Eisenchlorid ist etwa ebensoviel Eisenoxyd (82% des Aeq.) colloid gelöst, wie in einer reinen Lösung von essigsaurem Eisenoxyd von gleichem Eisengehalt, so dass sich also die ganzen Mengen beider Salze in essigsaures Eisenoxyd und Chlorkalium oder Chlornatrium umgesetzt haben. Wird sodann diese Lösung erwärmt, so dissociirt sich das gebildete essigsaure Eisenoxyd noch weiter, und alles Eisenoxyd fällt aus der Lösung nieder. Die bei den Analysen so häufig vorgenommene Abscheidung des Eisenoxyds aus Lösungen durch Zusatz von essigsaurem Natron und Erhitzen beruht auf diesen Erscheinungen.

Bei geringeren Zusätzen von essigsaurem Natron zur Eisenchloridlösung nimmt die dissociirte Menge Eisenoxyd nicht in gleichem Verhältniss mit der Menge des erstgenannten Salzes ab, indem dabei die Lösung an essigsaurem Eisenoxyd ärmer wird und sich letzteres somit weiter dissociiren kann. Daneben kann auch noch ein Theil des Eisenchlorids dissociirt sein.

Die vorliegenden Versuche dürften den Beweis liefern, dass die Untersuchung des magnetischen Verhaltens sehr wohl geeignet ist, die Dissociation der Eisenoxydsalze in ihren Lösungen bei verschiedenen Temperaturen, die Verhältnisse ihrer Bindung durch die Säuren und ihre Umsetzungen mit anderen Salzen mit der erforderlichen Genauigkeit selbst quantitativ zu bestimmen. Weder bei

den Oxyden des Chroms, noch bei denen des Nickels, Cobalts, Kupfers, Mangans konnte bisher eine ähnliche lösliche Modification mit schwächerem Magnetismus wie beim Eisenoxyd nachgewiesen werden. Jene Oxyde haben in den alkalischen Lösungen, wie sie bei Vermischen von Lösungen von Chromoxydsalzen mit überschüssigem Kali, von Nickel-, Cobalt-, Kupfer- Manganlösungen mit überschüssigem Ammoniak erhalten werden, denselben Magnetismus wie in den entsprechenden Salzen. Somit sind die magnetischen Untersuchungen vorläufig auf die Eisenoxydsalze beschränkt. Indess dürften sich die bei ihnen studirten Verhältnisse auch auf andere Salze übertragen lassen.

Es erhebt sich indess die Frage, ob die durch die magnetischen Methoden erzielten Resultate nicht vielleicht vollkommener und sicherer auf anderem Wege zu erhalten wären, und wie weit dieselben mit den Ergebnissen anderer Arbeiten auf demselben Gebiete in Beziehung stehen.

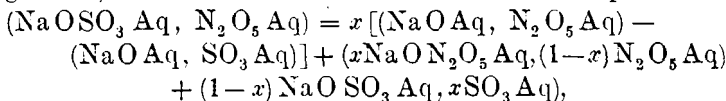
Von Hrn. Krecke (s. p. 63) sind im Jahre 1871 sorgfältige Versuche über die Dissociation sehr verdünnter Eisenchloridlösungen bei höheren Temperaturen angestellt worden, durch welche er nachwies, dass die Dissociation mit wachsender Verdünnung der Lösungen bei immer niederen Temperaturen merklich wird und mit Steigen der Temperatur zunimmt. Er bestimmt das zuweilen in den Lösungen gebildete colloide Eisenoxyd durch Ausfällen mittelst Zusatz von Kochsalzlösung. Hierbei ändert sich indess während des Ausfällens des Oxydes selbst die Zusammensetzung und demgemäss die Bedingung für den jedesmaligen Gleichgewichtszustand in der unveränderten Lösung, nämlich die Anwesenheit gleicher Aequivalente Eisenoxyd und Chlorwasserstoffsäure. Das Endresultat der Versuche entspricht also der unter dieser Bedingung erfolgenden Dissociation nicht ohne weiteres.

Deshalb ist es unbedingt nöthig, ohne jeden chemischen Eingriff nur durch physikalische Beobachtungen die Zusammensetzung der Lösungen zu ergründen. Dies geschieht so-

wohl bei den magnetischen Messungen, wie bei einer Reihe calorimetrischer, volumenometrischer und optischer Methoden.

Im Jahre 1869 hat Hr. W. Thomsen¹⁾ durch genaue calorimetrische Versuche die Verhältnisse zweier sich gleichzeitig mit einer Basis verbindender Säuren bestimmt.

Bezeichnet man mit Thomsen die Wärmeentwicklung bei dem Zusammentreffen von y Aequivalenten einer Substanz A mit z Aequivalenten einer Substanz B mit (y A, z B) und werden z. B. beim Vermischen einer Lösung von 1 Aequivalent schwefelsaurem Natron mit 1 Aequivalent Salpetersäure x Aequivalente salpetersaures Natron gebildet, so ist der hierbei stattfindende Wärmeprocess:



wo das Zeichen Aq die Lösung der Substanzen in einer grossen Menge Wasser angibt. Die Werthe auf der linken Seite der Gleichung, sowie die beiden ersten auf der rechten, hat Thomsen durch directe Versuche gleich -1752 , 15689 und 13617 Wärmeeinheiten bestimmt. Den dritten Werth rechts kann man fast vernachlässigen (er ist kleiner als 35); zur Bestimmung des vierten Werthes war aber eine Reihe von Beobachtungen erforderlich, bei denen nach einander $\frac{1}{4}$ bis 4 Aeq. Schwefelsäure mit 1 Aeq. schwefelsaurem Natron zuzumengebracht wurden und die für je ein Aequivalent Schwefelsäure entwickelte Wärme von -396 bis 1341 variirte. Durch Probiren sucht nun Thomsen den Werth x , welcher unter Einsetzung des entsprechenden Werthes des letzten Gliedes der Gleichung am besten genügt. Hiernach ist $x = \frac{2}{3}$; und das Natron theilt sich zwischen der Salpetersäure im Verhältniss der sogenannten Aviditäten beider Säuren, welche sich wie $\frac{1}{3} : \frac{2}{3} = \frac{1}{2}$ verhalten. — Die Genauigkeit des Werthes x richtet sich zuerst nach der Genauig-

1) Pogg. Ann. CXXXVIII. p. 65.

keit der in dem ersten Gliede rechts enthaltenen Werthe. Je geringer ihre Differenz ist, desto grösseren Einfluss müssen Beobachtungsfehler in den beiden voneinander zu subtrahirenden Werthen haben. Endlich bedarf es zur Bestimmung des Werthes des vierten Gliedes rechts einer ganzen Reihe von Beobachtungen, aus denen durch Interpolation der geeignetste Werth zu suchen ist, so dass sich hierdurch gleichfalls die Fehlerquellen häufen und jede einzelne Aviditätsbestimmung äusserst mühevoll wird.

Ähnliche Hindernisse stellen sich den analogen Versuchen entgegen, durch Messung des specifischen Gewichtes der Lösungen vor und nach ihrer Mischung, d. h. ihrer Volumenänderung bei der Umsetzung ihrer Bestandtheile die Grösse des Austausches der letzteren zu ermitteln. Da die Unterschiede des specifischen Gewichtes der Lösungen relativ nur sehr klein sind, haben die unvermeidlichen Beobachtungsfehler, welche oft grösser sind, als man gewöhnlich glaubt¹⁾, einen grossen Einfluss. Die in dieser Beziehung sehr sorgfältig ausgeführten Versuche des Hrn. Ostwald²⁾ haben ergeben, dass die relative Avidität der Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure zu den Basen im allgemeinen von der Basis selbst unabhängig ist.

Die Unabhängigkeit der Aviditäten der verschiedenen Säuren bewährt sich indess nicht allgemein; schon bei dem Hinzutreten der Schwefelsäure und einer anderen Säure zu den Basen trifft sie nicht mehr zu. Es rührt dies jedenfalls davon her³⁾, dass hierbei auch die chemische Anziehung des Wassers auf die verschiedenen Körper in Betracht kommt. Nur dann tritt dieselbe in den Hintergrund, wenn in extremen Fällen die Affinitäten der Säuren zu den Basen sehr bedeutend sind.

Denselben Bedingungen dürfte die von Hrn. Ostwald beobachtete Unabhängigkeit der relativen Avidität von der

1) Vgl. Regnault. *Rélation etc.* Sur la densité du Gas. p. 129.

2) Pogg. Ann. Ergbd. VIII. p. 167. Wied. Ann. II. p. 429. 671.

3) Vgl. G. Wiedemann, Ber. d. K. Sächs. Ges. 1873. p. 373.

Temperatur unterliegen, welche für die Esterbildung auch von Berthelot¹⁾ erkannt worden ist. Es wäre z. B. zu untersuchen, ob nicht schon beim Zusammenbringen von Magnesia mit je zwei Säuren bei höheren Temperaturen Abweichungen eintreten, da aus einer siedenden Lösung von Chlormagnesium bereits Chlorwasserstoffsäure abdunstet.

Bei den vorliegenden magnetischen Versuchen sind die Verhältnisse insofern etwas einfacher, als an Stelle von vier Stoffen, zwei Säuren, einer Basis und Wasser nur deren drei, Säure, Eisenoxyd und Wasser aufeinander wirken. Die mit der Temperaturerhöhung fortschreitende Dissociation des salpetersauren und schwefelsauren Eisenoxys in concentrirten und verdünnten, des Eisenchlorids in verdünnten Lösungen beweist, dass die relativen Bindungsverhältnisse der hier zusammentretenden drei Stoffe bei wechselnden Temperaturen nicht constant bleiben.

Die Versuche von A. Müller²⁾, aus der Farbenänderung der Eisenoxysalze unter verschiedenen Bedingungen Schlüsse zu ziehen, sind bisher noch nicht zu directen quantitativen Gesetzen für die Bindungs- und Dissociationsverhältnisse zu verwerthen. Dagegen könnten derartige Beobachtungen, wie dies von Brücke³⁾ beim Zusammenbringen von salicylsaurer Eisenoxydlösung mit verschiedenen Säuren gezeigt worden ist, sehr wohl einen, wenn auch zunächst nur qualitativen Einblick in die Umsetzungsverhältnisse gewähren.

Bringt man bei gewöhnlicher Temperatur zu einer neutralen Eisenchloridlösung eine organische Säure, Weinsäure, Salicylsäure, so tritt dadurch keine Aenderung des Magnetismus der Gewichtseinheit Eisen ein. Nur etwa vorhandene, geringe Mengen freies Oxyd werden noch gesättigt. Auf diesem Wege ist also nicht das Verhältniss zu bestimmen, in dem sich das Eisenoxyd zwischen

1) C. R. LXXXV. p. 883. Beibl. 1878. p. 65.

2) J. f. prakt. Chem. XCVI. p. 340. C. p. 204. Pogg. Ann. Ergbd. VI. p. 123.

3) Wien. Ber. LXXV. 1877. Beibl. I. p. 653.

beiden Säuren theilt. (Bei Digestion einer Eisenoxydlösung mit frisch gefällter Thonerde würde sich die Theilung der Säure zwischen den beiden Basen magnetisch bestimmen lassen). Vielleicht könnte es auf dem erwähnten optischen Wege gelingen, weitere Schlüsse zu ziehen, wenn erst durch eine sehr vollständige Untersuchung die Stärke der Absorption des verschiedenfarbigen Lichtes durch die jedesmal gebildeten Verbindungen einzeln bestimmt wäre.

Genauere quantitative Resultate hat Jellet¹⁾ mittelst Messung der Drehung der Polarisationssebene durch Lösungen von Alcaloiden, Chinin, Brucin, Codein erhalten, denen eine bestimmte Menge einer Säure zugesetzt wurde. Da die molecularen Drehungen durch die Alcaloide von denen ihrer Salze verschieden sind, so kann man hierbei, wenn man den Einfluss der Lösungsmittel gehörig berücksichtigt, direct die freibleibende und gebundene Menge des Alcaloids bestimmen. Die letztere Menge wächst zuerst proportional der Säuremenge, bis zur Bildung des Neutralsalzes; dann, wenn sich ein saures Salz bilden kann, welches eine besondere Drehung zeigt, z. B. beim Chinin, noch weiter, indess meist langsamer als dem Säurezusatz entspricht, da häufig durch das Lösungswasser das saure Salz partiell dissociirt wird. Bei Zusatz einer zur Sättigung ungenügenden Säuremenge zu einem Gemisch von zwei Alcaloiden findet Jellet die Theilung der ersteren zwischen letzteren durch die Formel:

$$\frac{B_1}{B_2} \frac{S_2}{S_1} = C$$

ausgedrückt, wo B_1 , B_2 die Mengen der unverbunden gebliebenen Alcaloide, S_1 und S_2 die Mengen der aus ihnen gebildeten Salze resp. mit ihnen verbundenen Säuren sind, C eine Constante ist. Die Versuche stimmen hiermit gut überein. Ist die ursprüngliche Menge der Basen M_1 und

1) Trans. Roy. Irish. Acad. XXV. p. 371. vgl. auch D. Klein, Verhalten des Mannits zur Borsäure. Bull. soc. chim. XXIX. p. 195 und 357. 1878.

M_2 , die zugesetzte Säuremenge $S = S_1 + S_2$, ist $S_1 = x$, $S_2 = S - x$, so ist $B_1 = M_1 - x\alpha_1$, $B_2 = M_2 - (S - x)\alpha_2$, wo α_1 und α_2 die Aequivalentverhältnisse zwischen der Säure und den Basen sind. Bei Einsetzen dieser Werthe in die obige Gleichung ist:

$$\frac{M_1 - x\alpha_1}{M_2 - (S - x)\alpha_2} \cdot \frac{S - x}{x} = C.$$

Dies ist eine in Bezug auf x quadratische Gleichung.

Auf ein analoges Resultat führen die Betrachtungen von Goldberg und Waage¹⁾, denen sich die Versuche von J. Thomsen gut anschliessen.

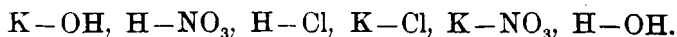
Ist bei Zusatz von Säure zu colloidem, in Wasser gelöstem Eisenoxyd die Menge des Eisenoxyds M_1 , die des Wassers, welches die Rolle einer Säure spielt, gleich M_2 , ist x die mit dem Oxyd sich verbindende Säuremenge, so wäre demnach, wenn, wie bei den oben angeführten magnetischen Versuchen. M_1 und M_2 wesentlich constant bleiben, die Abhängigkeit der Menge x von der Menge S durch eine Curve zweiten Grades bestimmt.

Während man eine solche Abhängigkeit wohl bei der Einwirkung der Salpetersäure (und, wie einige Versuche zeigen, auch der Weinsäure) auf das Eisenoxyd annehmen könnte, zeigt indess die für die Einwirkung der Schwefelsäure construirte Curve deutlich, dass sie für verminderte Säuremengen nicht dem Nullpunkt zuläuft; sie muss also einen Inflectionspunkt haben und kann nicht eine Curve zweiten Grades sein.

Dabei ist zu beachten, dass sich beim Zusammenbringen von zwei Säuren und einem Metalloxyd, z. B. wie von Kali mit Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure das Metalloxyd durchaus nicht ohne weiteres zwischen den Säuren theilt, sondern der Process sehr viel complicirter ist. Abgesehen von dem Einfluss des Lösungsmittels ist

1) Etudes sur les affinités chimiques. Christiania 1867; im Auszuge von J. Thomsen Pogg. Ann. CXXXVIII. p. 94. Vgl. auch van't. Hoff. Chem. Ber. X. p. 669. Beibl. 1877. p. 458.

er in der That durch nicht weniger als sechs sich untereinander ausgleichende chemische Verwandtschaften bedingt, nämlich im angeführten Beispiel durch die Verwandtschaften:



Die bisher entwickelten Gesetze der Verbindungsverhältnisse dürften daher doch nur auf gewisse extreme Fälle beschränkt sein.

Leipzig, im Juli 1878.

IV. *Versuche über das Verhalten der Phase und der Klangzusammensetzung bei der telephonischen Uebertragung; von L. Hermann.*

Die telephonische Uebertragung beruht bekanntlich darauf, dass eine im magnetischen Felde schwingende Eisenplatte in einer nahen Drahtspirale Ströme inducirt, welche durch ihre Wirkung auf das magnetische Feld des zweiten Apparates eine in diesem befindliche Eisenplatte ebenfalls in Schwingungen versetzen.

Es ist nun neuerdings behauptet worden¹⁾, dass die Schwingungen der zweiten Platte nothwendig in ihrer Phase gegen die der ersten um ein Viertel der Periode verschoben sein müssen; denn da nach dem allgemeinen Inductionsgesetz die inducirte Kraft dem Quotienten $\frac{\partial P}{\partial t}$, resp. $\frac{\partial I}{\partial t}$ (je nachdem der inducirende Vorgang eine Potential-

1) Die bisherigen Publicationen über die vorliegende Frage sind, nach der Reihenfolge ihres Erscheinens, folgende: E. du Bois-Reymond, Sitzungsber. d. physiol. Ges. zu Berlin vom 30. Nov. 1877; Hermann, Pflüger's Arch. f. Physiol. XVI. p. 264, 314; E. du Bois-Reymond, Arch. f. Anat. u. Physiol. 1877. p. 582 (erschieden Ende Febr. 1878).