

## Die Dissociations-Erscheinungen wässeriger Lösungen von Eisenchlorid;

von

Dr. F. W. Krecke.

In der letzten Zeit haben die Dissociations-Erscheinungen die Chemiker vielfach beschäftigt, und sie verdienen auch sowohl vom theoretischen als vom praktischen Gesichtspunkte aus eine besondere Berücksichtigung.

Nachdem man angefangen hat, die mechanische Wärmetheorie zur Erklärung der Dissociation zu benutzen, ist der geheimnissvolle Schleier, welcher sie früher bedeckte, gelüftet und immer mehr verbreitet sie Licht über viele Thatsachen, welche früher unerklärt blieben. Die Untersuchung dieser Erscheinungen hat sich hauptsächlich auf die Gase und Dämpfe erstreckt: dass auch bei Flüssigkeiten und festen Körpern Dissociation vorkommt, ist wohl von Einigen im Vorübergehen bemerkt, aber bis jetzt hat Niemand eine eingehende Untersuchung über die Dissociations-Erscheinungen von festen Körpern und Flüssigkeiten angestellt. Und doch sind dieselben bei letztern ebenso häufig wie bei Gasen und Dämpfen: die Zersetzung der Lösungen von salpetersaurem Wismuth, von Antimonchlorid, von Eisenaun<sup>1)</sup> und borsaurem Natron<sup>2)</sup> durch Wasser — die Spaltung des sauren schwefelsauren Natrons beim Umkrystallisiren in ein normales Salz und freie Säure,<sup>3)</sup> — die Spaltung der Lösungen von schwefelsaurem Zinkoxyd bei einer Temperatur über 40° in ein saures und ein basisches Salz<sup>4)</sup> — der Uebergang von violetten Chromoxydsalzen in grüne Salze bei Erwärmung der Lösungen

---

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1855, S. 404.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1851, S. 300.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1852, S. 311.

<sup>4)</sup> Mulder, Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen III. 3, 73.

— die Trennung von Kupferhydroxyd beim Erwärmen unter Wasser in wasserfreies Oxyd und Wasser, die Spaltung von Eisenhydroxyd durch fortgesetztes Kochen in wasserhaltiges Eisenoxyd von Péan-Saint-Gilles und Wasser<sup>1)</sup> — sind einige Beispiele von Dissociationen, welche bei Flüssigkeiten und festen Körpern vorkommen.

Debray<sup>2)</sup> beobachtete beim Eisenchlorid in wässriger Lösung ähnliche Dissociations-Erscheinungen; Gunning<sup>3)</sup> untersuchte diese später und brachte noch einige neue Thatsachen ans Licht, doch beide lieferten mehr allgemeine Uebersichten, ohne sich mit Einzelheiten der Erscheinungen zu beschäftigen, so dass ich es angemessen hielt, meine Untersuchungen mit dem Eisenchlorid zu beginnen.

## I.

Durch Erwärmen wurden alle Lösungen von Eisenchlorid, die stärkeren bei höherer, die schwächeren bei niedriger Temperatur zersetzt, und zeigten dabei Erscheinungen, welche besonderer Erwähnung verdienen. Lösungen, welche mehr als 4 p.C. Eisenchlorid enthalten, können, ohne zersetzt zu werden, die Temperatur von 100° ertragen; werden sie aber in verschlossenen Glasröhren einer höheren Temperatur ausgesetzt, so tritt bei allen mehr oder weniger vollkommene Zersetzung ein.

Da es von besonderer Wichtigkeit erschien, das Eisenchlorid ganz rein zu erhalten, so wurde es auf folgende Weise bereitet. Eisenspäne wurden in Salzsäure gelöst, die Lösung filtrirt und eingedampft, bis darin Krystalle von Eisenchlorür entstanden. Letztere wurden in destillirtem Wasser gelöst und durch die Lösung bei einer Temperatur von ungefähr 50° Chlorgas geleitet, bis alles Chlorür in Chlorid verwandelt war. Darauf wurde die

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1855, S. 401.

<sup>2)</sup> L'Institut 1842, S. 121.

<sup>3)</sup> Aanteekeningen van het verhandelde in de sectievergaderingen van het Provinciaal Utrechtsch Genootschap 1869, S. 14.

## 288 Krecke: Die Dissociations-Erscheinungen

Lösung eingedampft und an einem kühlen Orte zur Krystallisation hingestellt. Wurden nun diese Krystalle in Wasser gelöst, so hatte man eine Lösung von Eisenchlorid frei von überschüssiger Säure. Eine solche Lösung, welche gerade 0,32 ihres Gewichtes von dem wasserfreien Salze enthielt, diente als Ausgangspunkt. Durch Verdünnen derselben mit der nöthigen Menge Wasser, wurden die schwächeren Lösungen dargestellt.

Eine Lösung von 32 p.C. wird bei ungefähr  $140^{\circ}$  theilweise zersetzt, unter Abscheidung eines dunkelbraunen Körpers, der schwer löslich ist in concentrirter Salpetersäure. Er enthält kein Chlor und ist Eisenoxyd, welches mehr oder weniger Wasser enthält, je nachdem die Erhitzung längere oder kürzere Zeit gedauert hat.

Eine Lösung von 32 p.C. wird bei ungefähr  $120^{\circ}$  zersetzt; die 8procentige bei  $110^{\circ}$ ; beide scheiden erst einen blassgelben Niederschlag ab, ein Oxychlorid, von schwankender Zusammensetzung, je nachdem die Erhitzung länger oder kürzer gedauert hat. Zuletzt geht es in schwarzes Eisenoxyd über.

Beim Erwärmen färbt sich eine Lösung von 4 p.C. immer dunkler, bis sie bei  $90^{\circ}$  sich zu trüben anfängt und ein blassgelbes Oxychlorid fallen lässt. Bei dieser Zersetzung werden Spuren von Salzsäure frei.

Ebenfalls wird eine Lösung von 2 p.C. beim Erwärmen dunkler gefärbt und fängt an, bei  $87^{\circ}$  Oxychlorid abzuscheiden. Werden zu der Lösung einige Krystalle von Chlornatrium gesetzt, so tritt bei  $86,3^{\circ 1)}$  Abscheidung von Eisenhydroxyd ein. Dies ist ein Beweis, dass sich vor der Abscheidung von Oxychlorid colloidales Eisenoxyd von Graham<sup>2)</sup> gebildet hat.

Wird eine Lösung von 1 p.C. erhitzt, so behält sie anfangs ihre gelbe Farbe, bis sie bei  $83^{\circ}$  plötzlich viel dunkler gefärbt erscheint. Bis zu der Siedetemperatur

---

<sup>1)</sup> Diese und folgende Zahlen sind nur als vorläufige Angaben zu betrachten. Man sehe darüber unter III.

<sup>2)</sup> Philosoph. Transactions 1861, S. 153. Jahresbericht 1861, S. 75.

erwärmt, scheidet sie keinen Niederschlag ab, behält jedoch beim Abkühlen ihre dunkle Farbe. Eine mit Kochsalz versetzte Lösung setzt aber bei der Siedehitze einen Niederschlag von Eisenhydroxyd ab. Beim Erhitzen in geschlossenen Glasröhren bis  $130^{\circ}$  scheidet die Lösung einen schön violettrothen Niederschlag ab, der äusserst fein zertheilt ist und ein starkes Färbevermögen besitzt, denn beim Schütteln der Röhre erscheint die Flüssigkeit ganz und gar dunkel gefärbt und undurchsichtig, obwohl der Niederschlag selbst nur ein kleines Volum einnimmt. — Der Niederschlag besteht aus einem Gemenge von gewöhnlichem Eisenhydroxyd und weniger Wasser haltendem Eisenoxyd von Péan-Saint-Gilles. Wird er mit verdünnter Salpetersäure versetzt, so löst er sich theilweise darin auf; das Gelöste enthält kein Chlor und ist also Eisenhydroxyd. Das Ungelöste besitzt eine Orange-Farbe und löst sich erst nach längerem Kochen in concentrirter Salpetersäure auf. Dies ist also das schwierig lösliche Eisenoxyd, welches Péan-Saint-Gilles nach mehrstündigem Kochen von Eisenhydroxyd in Wasser erhielt.

Eine Lösung von  $\frac{1}{2}$  p.C. färbt sich beim Erwärmen auf  $75^{\circ}$  viel dunkler. Bei  $78^{\circ}$  fängt eine mit Chlornatrium versetzte Lösung an, Eisenhydroxyd abzuscheiden. Die Lösung bleibt nach dem Erkalten dunkel gefärbt. Wird sie in einer geschlossenen Glasröhre bis  $130^{\circ}$  erwärmt, so erfolgt Abscheidung von Eisenoxyd von Péan-Saint-Gilles.

Ungefähr dieselben Erscheinungen zeigt eine  $\frac{1}{4}$  procentige Lösung. Diese wird bei  $64^{\circ}$  dunkelroth und behält die Farbe nach dem Erkalten. Die Lösung liefert unter  $100^{\circ}$  keinen Niederschlag; bei  $130^{\circ}$  scheidet sie Eisenoxyd von Péan-Saint-Gilles ab; und bei Zusatz von Kochsalz giebt sie bei  $67^{\circ}$  einen Niederschlag von Eisenhydroxyd.

Nachdem eine Lösung von  $\frac{1}{3}$  p.C. einige Tage einer Temperatur von  $20^{\circ}$  ausgesetzt war, wurde sie zersetzt und dunkelroth. Später erscheint sie im durchgelassenen Lichte hell, bei auffallendem Lichte dagegen trübe. Die

## 290 Krecke: Die Dissociations-Erscheinungen

frisch bereitete Lösung zeigt kaum eine blassgelbe Farbe, wird bei 54° dunkler gefärbt und nimmt bei steigender Temperatur an Dunkelheit zu. Mit Kochsalz versetzt, fängt sie bei 57° an Hydras ferricus abzuscheiden.

Noch schneller als die vorige wird eine Lösung von  $\frac{1}{16}$  p.C. zersetzt. Wird eine solche frisch bereitete Lösung erhitzt, so fängt sie bei 36° schon an sich dunkel zu färben, und scheidet, wenn sie mit Kochsalz versetzt ist, bei 40° Eisenhydroxyd ab.

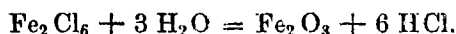
Um zu untersuchen, ob die Zersetzung von den  $\frac{1}{8}$  und  $\frac{1}{16}$  procentigen Lösungen der chemischen Wirkung des Lichtes oder der Wärme zugeschrieben werden müsse, wurden sie frei und gegen Licht geschützt in einen kühlen Keller gestellt, dessen Temperatur zwischen 5° und 12° schwankte. Acht Tage lang einer Temperatur von 5° bis 6,8° ausgesetzt, fing die Lösung von  $\frac{1}{16}$  p.C., welche dem Tages- und Sonnenlichte ausgesetzt war, an, sich zu trüben und dunkel zu färben, während die Lösung, welche im Dunkeln bewahrt wurde, ebenso wie die stärkeren Lösungen, unverändert während 60 Tage ihre Farbe behielten. Bei warmem Wetter in freier Luft dem Sonnenlichte ausgesetzt, waren alle Lösungen nach einigen Stunden dunkel gefärbt.

Hieraus geht hervor, dass bei Temperaturen unter 12° die Wärme allein nicht im Stande ist, Lösungen von  $\frac{1}{16}$  p.C. zu zersetzen, wohl aber wenn sie vom Lichte unterstützt wird, während bei höherer Temperatur die Wärme allein genügt, um diese Lösung zu zersetzen. Lösungen von  $\frac{1}{8}$  p.C. werden bei niedriger Temperatur vom Lichte nicht zersetzt, sondern erfordern dazu eine höhere Temperatur.

## II.

Aus Obigem geht hervor, dass Lösungen von Eisenchlorid in Wasser von verschiedener Concentration, bei ihrer Dissociation verschiedene Perioden durchlaufen. Die erste ist bei allen mehr oder weniger vollkom-

mene Trennung in lösliches Eisenoxyd von Graham und Salzsäure:



Diese Periode ist gekennzeichnet durch das Dunkelwerden der Lösung und die Bildung von Eisenhydroxyd unter dem Einflusse von Chlornatrium und anderen neutralen Salzen der Alkalien. Sie kommt bei allen Lösungen vor; in concentrirteren (von 32 bis 4 p.C.) erfolgt bei der Abkühlung wieder Vereinigung von Eisenoxyd und Salzsäure, wenn die Erhitzung nicht zu stark gewesen ist und nicht zu lange gedauert hat, und die ursprüngliche Farbe der Lösung tritt wieder hervor. Bei weniger concentrirten Lösungen (von 4 bis 1 p.C.) brauchen Base und Säure einige Zeit, bevor sie sich wieder vereinigen und die ursprüngliche Farbe der Lösung zeigt sich nicht so bald. Bei Lösungen von weniger als 1 p.C. Salzgehalt bleiben Base und Säure nach dem Abkühlen fortwährend geschieden. Erst nach dem Zusatze einer beträchtlichen Menge Salzsäure bildet sich wieder Eisenchlorid und verschwindet die dunkle Farbe der Lösung.

Die Temperatur, wobei sich das lösliche Eisenoxyd bildet, ist sehr verschieden. Bei stärkeren Lösungen (von 32 bis 8 p.C.) liegt sie über der Siedewärme, während bei sehr schwachen Lösungen ( $\frac{1}{16}$  und  $\frac{1}{32}$  p.C.) die gewöhnliche Lufttemperatur dazu ausreicht.

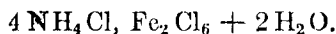
Dass wirklich Lösungen von Eisenchlorid durch blosse Erwärmung in colloïdales Eisenoxyd und Salzsäure getrennt werden, erhellt aus dem folgenden überraschenden Versuch, welcher sich auch für Vorlesungen eignet.

Man bringt in einen Glaskolben ungefähr ein Liter destillirtes Wasser zum Kochen und lässt während des Siedens einige Cubik-Centimeter einer Lösung von 32procentigem Eisenchlorid eintröpfeln. Schon der erste Tropfen färbt das Wasser deutlich braunroth und bei Zusatz von mehr Eisenchlorid nimmt die Flüssigkeit die dunkelrothe Farbe des löslichen Eisenoxyds an. Lässt man nun die

## 292 Krecke: Die Dissociations-Erscheinungen

Flüssigkeit sich abkühlen, so behält sie ihre dunkle Farbe und zeigt fast alle Eigenschaften des colloidalen Eisenoxys: sie wird durch Lösungen der neutralen Salze der Alkalien und durch starke Mineralsäuren coagulirt. Letztere lösen, wenn sie im Ueberschuss zugesetzt werden, das Coagulum wieder auf; sie coagulirt nicht durch Zusatz von Alkohol, Zuckerlösung, Weinsäure und Essigsäure. Eben dadurch unterscheidet sich das durch Kochen erhaltene lösliche Eisenoxyd von dem von Graham durch Dialyse erhaltenen, dass ersteres nicht, letzteres dagegen wohl coagulirt durch einige Tropfen einer Chlorammoniumlösung. Es bleibt die Frage zu beantworten, wie diese Erscheinung zu erklären ist?

Bekanntlich kann Eisenchlorid mit Chlorammonium ein Doppelsalz bilden von der Zusammensetzung



Chlorammonium und Eisenchlorid haben also grosse Anziehungskraft zu einander. Da nun, wie später näher dargelegt werden soll, in der dunklen durch Kochen erhaltenen Lösung das Eisenchlorid nur theilweise in colloidales Eisenoxyd und freie Säure sich verwandelt, so wird bei Hinzufügen von Chlorammonium dieses sich mit dem unzersetzten Eisenchlorid verbinden, ohne zu verhindern, dass colloidales Eisenoxyd in der Flüssigkeit bestehen bleibt. Wird aber ein Ueberschuss von Chlorammonium zu der dissociirten Flüssigkeit hinzugesetzt, so entsteht ein Niederschlag von Eisenhydroxyd. Schwefelsaures und salpetersaures Ammon erzeugen in sehr kleinen Mengen schon unmittelbar Niederschläge. Chlorkalium, welches auch mit Eisenchlorid ein Doppelsalz bildet, giebt, in kleinen Mengen zugesetzt, ebenfalls keinen Niederschlag von Hydroxyd, während eine etwas grössere Menge augenblicklich einen solchen erzeugt. Chlornatrium, das mit Eisenchlorid kein Doppelsalz bildet, erzeugt schon in den kleinsten Mengen einen Niederschlag. Wird ein Gemenge von Eisenchlorid und Chlornatrium oder einem anderen neutralen Salz, welches die Bildung des colloidalen Eisenoxys

stört, in siedendes Wasser gebracht, so findet nur für einen Augenblick Bildung des colloidalen Eisenoxyds statt; dasselbe wird augenblicklich wieder zerstört unter Abscheidung von Eisenhydroxyd. Wird wenig Chlorammonium oder Chlorkalium mit Eisenchlorid gemischt in siedendes Wasser gebracht, so bleibt das colloïdale Eisenoxyd bestehen; in grösseren Mengen zerstören sie es wieder.

Durch Dialyse kann man die überschüssige Salzsäure aus der durch Kochen erhaltenen Lösung des Eisenoxyds entfernen. Eine Lösung, durch Eintröpfeln von Eisenchlorid in siedendes Wasser erhalten, wurde in einen Dialysator gebracht; 10 Cc. dieser Lösung enthielten:

$$\text{Cl} = 0,0461 \text{ Grm.} \quad \text{Fe} = 0,0297 \text{ Grm.}$$

Die procentische Zusammensetzung war also:

$$\begin{array}{rcl} \text{Fe} = 33,2. & \text{Fe}_2\text{Cl}_6 \text{ berechnet:} & \text{Fe} = 34,5 \\ \text{Cl} = 60,8. & & \text{Cl} = 65,5 \\ \hline & & 100,0. \end{array}$$

Bei dem Uebergange in colloïdales Eisenoxyd waren also aus 10 Cc. 0,0104 Grm. Chlor als Salzsäure frei geworden. Dieselbe Menge von 10 Cc. enthielt bei der Dialyse:

|             | Nach 1 Tage  | Nach 2 Tagen | Nach 4 Tagen | Nach 6 Tagen |
|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Fe = (Grm.) | 0,0274       | 0,0269       | 0,0265       | 0,0258       |
| Cl = (Grm.) | 0,0089       | 0,0051       | 0,0036       | 0,0017       |
| oder        |              |              |              |              |
| Fe = p.C.   | 75,5         | 84,1         | 88,4         | 93,6         |
| Cl = p.C.   | 24,5         | 15,9         | 11,6         | 6,4          |
|             | <u>100,0</u> | <u>100,0</u> | <u>100,0</u> | <u>100,0</u> |

Am siebenten Tage war die Flüssigkeit in dem Dialysator coagulirt.

Die dunkelrothe Flüssigkeit, durch Eintröpfeln von Eisenchlorid in siedendes Wasser erhalten, kann später noch das  $2\frac{1}{2}$ -fache ihres Gehaltes an Eisenhydroxyd aufnehmen. 10 Cc. einer solchen Lösung enthielten 0,0480 Grm. Eisen, während dieselbe Lösung, nachdem sie einige Tage mit frisch gefällten Eisenhydroxyd in Berührung gewesen war, enthielt:



## 294 Krecke: Die Dissociations-Erscheinungen

|                  |      |                |
|------------------|------|----------------|
| Fe = 0,1247 Grm. | oder | Fe = 92,8 p.C. |
| Cl = 0,0097 „    |      | Cl = 7,2 „     |
| <u>0,1344</u>    |      | <u>100,0.</u>  |

Sie coagulierte gleichfalls mit neutralen Alkalisalzen.

Bei Lösungen, welche weniger als 1 p.C. Eisenchlorid enthalten, ist die zweite Periode der Dissociation bezeichnet durch die Bildung des schwer löslichen Eisenoxyds von Péan-Saint-Gilles, welches in der Salzsäure sich zu einer Flüssigkeit löst, die bei durchfallendem Lichte trübe erscheint.

Lässt man auf die oben beschriebene Weise Eisenchlorid in siedendes Wasser tropfen, so bildet sich nach einstündigem Kochen dieselbe Modification des Eisenoxyds, während Salzsäure frei wird. Anfangs bleibt es in der Säure gelöst, doch nach längerem Sieden genügt dazu die Salzsäure nicht mehr und das Eisenoxyd fällt als orange-farbenes Pulver nieder. Nachdem es bei 100° getrocknet war, enthielt es 2,1 p.C. Wasser, also etwas weniger als das von Péan, das nach längerem Sieden immer noch 3,5 p.C. Wasser enthielt. Diese Abscheidung von Eisenoxyd von Péan bildet die dritte und letzte Dissociations-Periode, welche alle Lösungen von weniger als 1 p.C. Gehalt durchlaufen.

Bei Lösungen von mehr als 1 p.C. Gehalt findet, wie schon oben erwähnt ist, Bildung von löslichem Eisenoxyd und Salzsäure statt; das Eisenchlorid bildet sich aber aufs Neue mehr oder weniger schnell, wenn die Erhitzung weder zu stark gewesen ist, noch zu lange gedauert hat. War letzteres der Fall, so bildet sich erst ein gelbes, in Wasser unlösliches Oxychlorid, das bei fortgesetzter Erhitzung in eine compacte, schwarze Masse von wasserfreiem Eisenoxyd übergeht.

Folgende Tabelle enthält eine Uebersicht der Veränderungen, welche Lösungen von Eisenchlorid beim Erhitzen erleiden, mit Angabe der Temperatur, wobei diese stattfinden:

| Concentration<br>in pC. | Bildung von<br>$\text{Fe}_2\text{O}_3$ von Graham | Abscheidung von<br>$\text{Fe}_2\text{O}_3$ von Péan | Bildung von<br>Oxychlorid | Bildung von<br>compactem $\text{Fe}_2\text{O}_3$ |
|-------------------------|---|---|---------------------------|--|
| 32                      | 100—130°  | —   | Ueber 100°                | 140°   |
| 16                      | 100—120°  | —   | idem                      | 120°   |
| 8                       | 100—110°  | —   | idem                      | 110°   |
| 4                       | 90—100°   | —   | 90°                       | ?  |
| 2                       | 87°   | —   | 87°                       | ?  |
| 1                       | 83°   | 100—130° <sup>2)</sup>                              | —                         | —  |
| $\frac{1}{2}$           | 75°   | 100—130°  | —                         | —  |
| $\frac{1}{4}$           | 64°   | idem  | —                         | —  |
| $\frac{1}{8}$           | 54° <sup>1)</sup>                                 | idem  | —                         | —  |
| $\frac{1}{16}$          | 36° <sup>1)</sup>                                 | idem  | —                         | —  |

### III.

Nachdem ich das Verhalten der Lösungen des Eisenchlorids von verschiedener Concentration bei verschiedenen Temperaturen beobachtet hatte, schien es mir nicht ohne Interesse zu sein, quantitativ die Menge des colloidalen Eisenoxyds im Vergleich mit dem unveränderten Eisenchlorid zu bestimmen. Diese Menge ist abhängig von 3 Factoren:

1. der Concentration der Lösung;
2. der Temperatur;
3. der Zeit der Erwärmung.

Der Einfluss jeder dieser Factoren ist schon aus den mitgetheilten Untersuchungen bekannt:

1. Vermehrte Concentration erhöht die Zersetzungstemperatur;
2. Gesteigerte Temperatur erhöht das Quantum löslichen Eisenoxyds.
3. Längeres Einwirken einer constanten Temperatur erhöht ebenfalls das Quantum löslichen Eisenoxyds.

<sup>1)</sup> Auch bei längerem Aufenthalt in einer Temperatur von 20°.

<sup>2)</sup> Gemischt mit Eisenhydroxyd.

## 296 Krecke: Die Dissociations-Erscheinungen

Bis jetzt war bloss für einige Gase und Dämpfe die Dissociation quantitativ bestimmt. Bei diesen Körpern liefert dazu die Dampfdichte ein einfaches Mittel. Bei ihrer Zersetzung zerfällt ein Molecül in zwei oder mehrere Molecüle und da, dem Avogadro'schen Gesetze gemäss, bei einer bestimmten Temperatur in demselben Raume immer eine gleiche Zahl Gasmolecüle enthalten sind, so ist, bei totaler Zersetzung, der Raum, welchen die Zersetzungsproducte einnehmen, eben so viel Male grösser als die Zahl der Molecüle beträgt, in welche das ursprüngliche Molecül zerfallen ist.

Diese Methode ist bei Flüssigkeiten nicht anwendbar. Aus einem Molecül Eisenchlorid und drei Molecülen Wasser entstehen ein Molecül Eisenoxyd und sechs Molecüle Salzsäure. Vier Molecüle der auf einander einwirkenden Substanzen liefern also sieben Molecüle der Zersetzungsproducte. Wären diese Substanzen gasförmig, so würde, nach vollendeter Zersetzung, die Dichtigkeit der Zersetzungsproducte  $\frac{4}{7}$  der früheren sein. Eisenchlorid ist aber, innerhalb der Temperaturgrenzen des Versuchs ein fester Körper, Wasser eine Flüssigkeit, colloïdales Eisenoxyd hat man bis jetzt nicht wasserfrei erhalten können, Salzsäure endlich ist ein Gas. Nun findet bei Lösung von festen Körpern, Gasen und Flüssigkeiten in Wasser Contraction statt, deren Grösse schwierig zu bestimmen ist, um so mehr, da verschiedene in Lösung befindliche Substanzen Einfluss darauf ausüben. Dazu kommt, dass ein Theil der Salzsäure gasförmig entweicht, so dass es fast unmöglich ist, alle diese Factoren in Rechnung zu ziehen. Dass aber bei der Dissociation eine Abänderung in der Dichtigkeit der Lösung stattfindet, und zwar Verminderung des Volums, ist ersichtlich aus folgender Tabelle, welche das specifische Gewicht einer Lösung von frisch bereitetem und dissociirtem Eisenchlorid von  $\frac{1}{8}$  p.C. an giebt.

| Temperatur | Frischbereitet und normal. | Alt und dissociirt. |
|------------|----------------------------|---------------------|
| 0          | 1,00086                    | 1,00060             |
| 10         | 1,00080                    | 1,00041             |
| 20         | 0,99888                    | 0,99850             |
| 30         | 0,99682                    | 0,99644             |
| 40         | 0,99452                    | 0,99386             |
| 50         |                            | 0,98929             |
| 60         |                            | 0,98468             |
| 70         |                            | 0,97937             |
| 80         |                            | 0,97394             |
| 90         |                            | 0,96776             |
| 100        |                            | 0,96114             |

Die von Graham entdeckte Eigenschaft des colloidalen Eisenoxyds, von neutralen Alkalisalzen niedergeschlagen zu werden, liefert das Mittel, wodurch man das Quantum löslichen Eisenoxyds im Verhältniss zum unveränderten Eisenchlorid bestimmen kann. Wird nämlich zu einer theilweise zersetzten Lösung von Eisenchlorid Chlornatrium gesetzt, so wird dadurch

das colloidale Eisenoxyd als ein feiner flockiger Niederschlag abgeschieden, welchen man auf einem Filter sammeln, glühen und wiegen kann, während das Eisenoxyd von dem ungeänderten Eisenchlorid, aus dem Filtrate durch Ammoniak niedergeschlagen, abfiltrirt und gewogen werden kann.

Da Lösungen von mehr als 1 p.C. Gehalt erst bei Temperaturen über 100° zersetzt werden, so wurde die Dissociation bloss von Lösungen von 1 und  $\frac{1}{2}$  p.C. quantitativ bestimmt. Bei noch grösseren Verdünnungen musste zu viel Flüssigkeit gebraucht werden, um sie während längerer Zeit bequem auf einer bestimmten Temperatur halten zu können.

Um die Eisenchloridlösungen ohne Wasserverlust erwärmen zu können und zugleich im Stande zu sein, einen Theil derselben in einem bestimmten Augenblicke zu untersuchen, benutzte ich folgenden Apparat. Die Flüssigkeit war in einer Kochflasche enthalten, welche mittelst eines Korks mit drei Durchbohrungen geschlossen war; durch die mittlere tauchte ein Thermometer bis in die Flüssigkeit, durch die zweite reichte ein zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr bis nahe auf den Boden; durch die dritte endlich ging ein kurzes Glasrohr bis ein wenig unter den Kork. Auf diese Röhre wurde ein Kautschukrohr mit Quetschhahn geschoben, womit ein zweites Glasrohr ver-

## 298 Krecke: Die Dissociations-Erscheinungen

bunden war. Wurde der Quetschhahn geöffnet und durch das Glasrohr geblasen, so wurde der Heber in Wirkung gesetzt und die Flüssigkeit in einem Becherglase aufgesammelt. War auf diese Weise eine genügende Menge aufgefangen, so konnte der Heber durch Saugen wieder ausser Thätigkeit gesetzt werden. Die Kochflasche stand auf einem Sandbad und konnte mittelst einer darunter gestellten Gaslampe erwärmt werden.

Wünschte man dagegen die Kochflasche während vieler Stunden einer constanten Temperatur auszusetzen, so wurde sie mittelst eines Ringes mit drei Kupferdrähten in ein Becherglas aufgehängt, welches, mit Wasser gefüllt, auf ein Sandbad gestellt war und durch einen Gasbrenner erhitzt werden konnte. Um die Temperatur während des Versuchs constant zu erhalten, tauchte in das Wasser ein Quecksilber-Regulator von der von Mendelsohn<sup>1)</sup> beschriebenen Einrichtung. Hierdurch wurde die Temperatur bis auf einen halben Grad constant erhalten. Um das Wasser in dem Becherglase so viel wie nöthig auf constantem Niveau zu erhalten, wurde dasselbe mittelst eines Hebers mit einem grossen Gefässe mit kaltem Wasser in Verbindung gesetzt.

Die erhaltenenen Resultate sind folgende:

### Eisenchlorid-Lösung 1 p.C.

Um derselben in gleichen Zeiträumen soviel wie möglich gleiche Wärmequantitäten zuzuführen, wurde die Flamme unter dem Sandbade so geregelt, dass die Temperatur je 5 Minuten um 5 Grade stieg. Schon bei 68° fing die Lösung an sich dunkelroth zu färben und erschien im durchgelassenen Lichte hell, im auffallenden Lichte dagegen trübe. Früher (S. 288) wurde 83° als Zersetzungstemperatur angegeben; dieser Unterschied erklärt sich wahrscheinlich dadurch, dass die Flüssigkeit damals schneller erwärmt war. Theile der Flüssigkeit

---

<sup>1)</sup> Haaxmann, Tydschrift voor Pharmacie 1870, S. 1.

mit wenig Chlornatriumlösung gemischt, gaben folgende Resultate:

| Temperatur  | 75     | 80     | 85     | 90     | 95     | 100°   |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Colloidales Eisenoxyd (Grm.)  | 0,0051 | 0,0202 | 0,0531 | 0,0513 | 0,0890 | 0,1246 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> von unverändertem Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (Grm.) | 0,1841 | 0,1436 | 0,1563 | 0,0766 | 0,1032 | 0,1263 |
| p.C. zersetzt   | 2,7    | 12,3   | 25,4   | 39,8   | 46,3   | 49,9   |

Bei 100° ist also die Zersetzung erst halb vollendet. Graphisch lässt sich die Dissociation dieser Eisenchloridlösung durch eine Curve darstellen, welche S förmig gebogen ist, und übereinstimmt mit der von Playfair und Wanklyn<sup>1)</sup> und von Deville und Troost<sup>2)</sup> für Untersalpetersäure gefundenen.

Wird die Lösung während längerer Zeit auf einer Temperatur von 75° erhalten, so steigt die Zersetzung beträchtlich, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

| Nach  | 1 Stunde | 2 Stund. | 3 Stund. | 4 Stund. | 6 Stund. | 8 Stund. | 10 St. | 12 St. |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------|--------|
| Colloïdales Eisenoxyd (Grm.)  | 0,1623   | 0,1273   | 0,1271   | 0,0683   | 0,1610   | 0,1098   | 0,1654 | 0,0433 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> von unverändertem Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (Grm.) | 0,2821   | 0,1760   | 0,1746   | 0,0873   | 0,2040   | 0,1326   | 0,1955 | 0,0524 |
| p.C. zersetzt   | 36,5     | 41,9     | 42,1     | 43,8     | 44,1     | 45,3     | 45,8   | 45,3   |

Man sieht hieraus, dass zu Anfang der Erwärmung das Quantum des zersetzten Eisenchlorids schnell zu-

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [4] 21, 398.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 64, 237. Vgl. Naumann, Thermochemie S. 62.

### 300 Krecke: Die Dissociations-Erscheinungen

nimmt, um später weniger zuzunehmen, und nach ungefähr 10 Stunden constant zu bleiben. Wurde die Lösung auf 100° erhitzt, so lieferte sie folgende Resultate:

| Nach  | 1 Stunde | 2 Stand. | 3 Stand. | 4 Stand. | 6 Stand. | 8 Stand. | 10 St. | 12 St. |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------|--------|
| Colloïdales Eisenoxyd (Grm.)  | 0,1522   | 0,1623   | 0,1056   | 0,0820   | 0,0724   | 0,0785   | 0,1206 | 0,0885 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> von unverändertem Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (Grm.) | 0,0924   | 0,0870   | 0,0516   | 0,0373   | 0,0308   | 0,0326   | 0,0490 | 0,0373 |
| p.C. zersetzt   | 62,2     | 65,1     | 67,2     | 68,8     | 70,1     | 70,6     | 71,1   | 70,4   |

Die graphische Darstellung beider Curven zeigt, dass sie, von einem Punkte ausgehend, anfangs divergiren, um später ungefähr parallel zu werden.

#### Eisenchlorid-Lösung $\frac{1}{2}$ p.C.

Diese wurde, wie oben angegeben, so erhitzt, dass die Temperatur von 5 zu 5 Minuten um 5 Grade stieg. Bei 61° zeigten sich die ersten Spuren der Dissociation und die Flüssigkeit färbte sich dunkel. Sie lieferte folgende Resultate:

| Temperatur  | 65 °   | 70 °   | 75 °   | 80 °   | 85 °   | 90 °   | 95 °   | 100 °  |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Colloïdales Eisenoxyd (Grm.)  | 0,0537 | 0,1054 | 0,1111 | 0,1279 | 0,1544 | 0,1457 | 0,1441 | 0,3371 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> von unverändertem Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (Grm.) | 0,1614 | 0,2081 | 0,1567 | 0,1310 | 0,1802 | 0,0973 | 0,0788 | 0,1457 |
| p.C. zersetzt   | 24,9   | 33,6   | 41,5   | 49,0   | 54,2   | 59,9   | 64,6   | 69,8   |

Bei 100° ist die Zersetzung also bis  $\frac{7}{10}$  fortgeschritten. Die graphische Darstellung dieser Curve liefert im Gegensatze zu der früheren einen Zweig einer Parabel.

Wird die Lösung einer Temperatur von 80° ausgesetzt, so liefert sie folgende Resultate:

| Nach  | ¼ St.  | ½ St.  | 1 St.  | 2 St.  | 3 St.  | 4 St.  | 6 St.  | 8 St.  | 10 St. | 12 St. |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Colloidales Eisenoxyd (Grm.)  | 0,1013 | 0,1015 | 0,1025 | 0,1022 | 0,1274 | 0,1443 | 0,1277 | 0,1475 | 0,1049 | 0,1245 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> von unverändertem Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (Grm.) | 0,1490 | 0,1265 | 0,1064 | 0,0915 | 0,1069 | 0,1172 | 0,0942 | 0,1024 | 0,0692 | 0,0802 |
| p.C. zersetzt   | 40,4   | 44,5   | 49,1   | 52,2   | 54,4   | 55,2   | 58,0   | 59,0   | 60,2   | 60,8   |

Bei längerer Erwärmung vermehrt sich das Quantum des zersetzten Eisenchlorids nicht merkbar. Nach 24 Stunden war dies 60,5 p.C. und nach 48 Stunden 61,0 p.C.

Wird die Lösung einer Temperatur von 80° ausgesetzt, so liefert sie folgende Resultate:

| Nach  | ¼ St.  | ½ St.  | 1 St.  | 2 St.  | 3 St.  | 4 St.  | 6 St.  | 8 St.  | 10 St. | 12 St. |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Colloidales Eisenoxyd (Grm.)  | 0,0891 | 0,0996 | 0,1088 | 0,1034 | 0,1370 | 0,1269 | 0,1461 | 0,1385 | 0,1800 | 0,2542 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> von unverändertem Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (Grm.) | 0,0875 | 0,0858 | 0,0855 | 0,0715 | 0,0799 | 0,0635 | 0,0658 | 0,0526 | 0,0672 | 0,0909 |
| p.C. zersetzt   | 50,4   | 53,7   | 56,0   | 59,1   | 63,2   | 66,6   | 69,0   | 71,4   | 72,8   | 73,6   |

Bei der Siedehitze lieferte sie folgende Resultate:

| Nach  | ¼ St.  | ½ St.  | 1 St.  | 2 St.  | 3 St.  | 4 St.  | 6 St.  | 8 St.  | 10 St. | 12 St. |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Colloidales Eisenoxyd (Grm.)  | 0,0846 | 0,1033 | 0,1026 | 0,1285 | 0,1127 | 0,1229 | 0,1305 | 0,1373 | 0,1213 | 0,3456 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> von unverändertem Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (Grm.) | 0,0574 | 0,0569 | 0,0481 | 0,0507 | 0,0428 | 0,0380 | 0,0316 | 0,0297 | 0,0243 | 0,0634 |
| p.C. zersetzt   | 59,6   | 64,4   | 68,1   | 71,7   | 72,5   | 76,5   | 80,5   | 82,2   | 83,3   | 84,5   |



## 302 Krecke: Die Dissociations-Erscheinungen

Die Curven, welche graphisch die Zersetzung für Temperaturen von 65°, 80° und 100° vorstellen, divergiren anfangs, um später ungefähr parallel zu gehen.

Aus den erwähnten Zahlen lassen sich folgende allgemeine Resultate ableiten:

1) Die Zersetzung von Eisenchloridlösungen nimmt mit Temperaturerhöhung zu, ohne damit proportional zu sein.

2) Bei constanter Temperatur steigt die Zersetzung anfangs schnell, später langsamer, um nach ungefähr 12 Stunden constant zu werden.

### IV.

Die mitgetheilten Thatsachen liefern für einige sonderbare Erscheinungen, welche an Lösungen von Eisenchlorid beobachtet sind, eine befriedigende Erklärung.

Im Jahre 1821 machte J. F. W. Herschel<sup>1)</sup> eine Methode bekannt, durch Kochen Eisenoxyd aus einer Lösung zu entfernen. Er sättigt die saure Lösung genau mittelst kohlensaurem Ammon und kocht sie dann, wodurch alles Eisenoxyd „bis zum letztem Atome“ als Hydrat niedergeschlagen wird, während Mangan-, Cer-, Nickel- und Kobaltsalze in Lösung bleiben. Er fügt hinzu, dass die Carbonate der Alkalien, Erden und schweren Metalle denselben Niederschlag hervorrufen.

Seine Methode wurde von Anderen mehr oder weniger abgeändert. J. N. Fuchs<sup>2)</sup> gebrauchte kohlensauren Kalk zum Neutralisiren, Th. Scheerer<sup>3)</sup> Hydras kalicus, Ph. Schwarzenberg<sup>4)</sup> kohlensaures Ammon H. Rose Ammon.

---

<sup>1)</sup> Philosophical Transactions 1821, 3, 293.

<sup>2)</sup> Schweiger-Seidels Jahrbuch 62, 184.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. 42, 104.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 97, 216.

Die Ursache der Bildung dieses Niederschlages ist nicht weit zu suchen: neutrale Lösungen von Eisenchlorid werden, wenn sie verdünnt genug sind, beim Erwärmen umgesetzt in colloïdales Eisenoxyd und freie Salzsäure; ersteres wird in Gegenwart von Alkalisalzen umgewandelt in Eisenhydroxyd, welches sich flockig absetzt. Unter diesen Umständen bleiben aber Manganoxydul-, Eisen-, Nickel- und Kobaltoxydulsalze gelöst. Wenn diese Erklärung richtig ist, so wird die Flüssigkeit, welche in der Kälte vollkommen neutral reagirte, beim Kochen eine saure Reaction bekommen. Dieses ist schon von Herschel bemerkt worden.

Diese Methode, Eisenoxydsalze von den früher genannten Salzen zu trennen, ist mehr und mehr ausser Anwendung gekommen, an ihre Stelle ist eine andere getreten, wobei essigsames Natron benutzt wird, obwohl die Kritik sich niemals bestimmt gegen sie erklärt hat. Doch liefert sie, wenn sie gut ausgeführt wird, genaue Resultate, sowohl bei verhältnissmässig grossen als kleinen Eisenquantitäten. Es kommt nur darauf an, ein passendes Salz zur Neutralisation zu wählen. Ich meine dafür, gemäss dem früher (S. 293) Mitgetheilten, kohlen-saures Natron empfehlen zu müssen.

Man verdünnt die Lösung stark, fügt kohlen-saures Natron zu, bis sie neutral reagirt und bringt sie darauf zum Sieden. Der grösste Theil des Eisens wird sich dabei als Hydrat abscheiden, und nur Spuren desselben werden durch die gebildete Salzsäure in Lösung gehalten werden. Wird nun die Lösung aufs Neue mit kohlen-saurem Natron neutralisirt, so scheidet sich alles Eisenoxyd aus der Lösung ab.

---

Im Jahre 1859<sup>1)</sup> wurde von A. W. Hofmann und E. Frankland auf die Eigenschaft des Eisenchlorids auf-

---

<sup>1)</sup> Pharm. Journ. Transact. [2] 1, 328. Civil engineer Oct. 1859. Dinglers Polytechn. Journ. 156, 50. Chem. Centralbl. 1860, S. 398

### 304 Krecke: Die Dissociations-Erscheinungen

merksam gemacht, trübes Wasser zu klären. Sie schlugen vor, davon zur Reinigung der grossen Menge unreinen Wassers Gebrauch zu machen, welche damals durch die grossen Kloaken Londons in die Themse geführt wurden. Aus einer hinreichend grossen Anzahl von Versuchen ergab sich, dass 7500 Gallons Kloakenwasser durch  $\frac{1}{2}$  Gallon Eisenchloridlösung von 1,45 spec. Gewicht sogleich desinficirt wurden.

Später schlug J. W. Gunning<sup>1)</sup> vor, dasselbe Salz anzuwenden, um das Rotterdamer Maaswasser, welches als Trinkwasser purgirende Eigenschaften besitzt, von seinen für die Gesundheit schädlichen Stoffen zu befreien und zum Trinkwasser geeignet zu machen.

Er fand, dass 0,032 Grm. Eisenchlorid in wässriger Lösung genügt, um 1 Liter mehr oder weniger trübes Wasser zu klären. Nach Verlauf von 1 oder 2 Stunden bildet sich ein Niederschlag von Eisenhydroxyd, welcher alle in dem Wasser schwebenden Theilchen einschliesst und sich mit diesen auf dem Boden des Gefässes absetzt. Im Wasser bleibt keine Spur von Eisen zurück. Ebenso wenig kann von freier Salzsäure, wovon bei oben genanntem Verhältnisse höchstens 0,021 Grm. abgeschieden werden kann, eine Spur im Wasser gefunden werden, da diese durch nie fehlenden doppelt kohlensauren Kalk neutralisirt wird. Zum Ueberflusse kann man 0,085 Grm. kohlensaures Natron per Liter hinzufügen, welches die etwa vorhandene freie Säure neutralisirt.

Diese Methode zur Reinigung von Trinkwasser kann überall mit gutem Erfolge angewandt werden, wo dasselbe durch darin schwebende Theilchen organischer oder anorganischer Natur getrübt wird.

Es wird, nach dem früher Mitgetheilten, nicht schwierig sein, eine Erklärung dieser Erscheinung zu geben. Wir sahen (S. 289 u. 290), dass Lösungen, welche  $\frac{1}{800}$  und  $\frac{1}{1600}$  Eisenchlorid enthalten, bei gewöhnlicher Temperatur in

---

<sup>1)</sup> Rapport aan den Koning van de Commissie benoemd by Z. M. Befluit van 16. July 1866 tot onderzoek van Drinkwater, S. 73.

einigen Tagen eine Zersetzung erfahren in freie Salzsäure und colloidales Eisenoxyd. Wird also  $\frac{1}{100,000}$  Eisenchlorid zu Fluss- oder Brunnenwasser gesetzt, so wird sich darin, da diese Lösung noch mehr verdünnt ist, das colloidale Eisenoxyd viel schneller bilden als in den vorigen. Man bemerkt auch wirklich, dass die anfangs farblose Flüssigkeit nach einigen Minuten deutlich rothbraun wird durch die Bildung von colloidalem Eisenoxyd. Dasselbe kann aber unter diesen Umständen nur vorübergehend bestehen bleiben. In allen natürlichen Wässern kommen neutrale Alkalisalze vor, welche das colloidale Eisenoxyd in unlösliches Hydroxyd umwandeln. Auch die nie fehlenden Bicarbonate der Erden können dazu mitwirken. Das Hydroxyd wird die im Wasser schwebenden feinen Theilchen organischer oder anorganischer Natur umhüllen und damit auf dem Boden des Gefässes absetzen.

Um die Richtigkeit dieser Erklärung zu prüfen, füllte ich vier Maasskölbchen von je 1 Liter Inhalt eins mit destillirtem Wasser, das andere mit Brunnenwasser, das dritte mit destillirtem Wasser und einigen Tropfen Chlornatrium, und das vierte mit destillirtem Wasser und einigen Tropfen schwefelsaurer Natronlösung, brachte in jede dieser vier Flüssigkeiten kleine Mengen von Papierfasern, von Stärkekörnchen und von schwefelsaurem Baryt und setzte dann eine Lösung von 0,032 Grm. Eisenchlorid zu. Schon nach einigen Minuten färbten sich die zwölf Flüssigkeiten, welche anfangs farblos waren, deutlich rothbraun, und wieder nach einigen Minuten zeigte sich in dem Brunnenwasser und in den verdünnten Lösungen von Chlornatrium und schwefelsaurem Natron eine deutliche Abscheidung von Eisenhydroxyd, welches die Papierfasern, die Stärkekörnchen und den schwefelsauren Baryt umhüllte und nach einigen Stunden auf dem Boden des Gefässes niederriss. Während dieser Abscheidung wurden die Flüssigkeiten immer heller und waren schliesslich farblos. Nach dem Eindampfen der klaren Flüssigkeiten war darin keine Spur von Eisen zu finden. Bei der Papierfaser u. s. w., welche in dem

### 306 Krecke: Dissociat.-Erscheinungen v. Eisenchlorid.

destillirten Wasser mit Eisenchlorid versetzt waren, fand keine Abscheidung von Eisenhydroxyd statt und die Flüssigkeiten behielten Wochen und Monate lang ihre rothbraune Farbe.

Werden zu destillirtem Wasser kleine Mengen von Alkali-Chlorüren und darauf die erforderliche Menge Eisenchloridlösung zugesetzt, ohne dass suspendirte Theilchen in den Flüssigkeiten zugegen sind, so kommt es öfters vor, dass sich kein Niederschlag von Hydroxyd zeigt, besonders wenn im Wasser Kohlensäure gelöst ist, oder, wenn die Eisenchloridlösung freie Salzsäure enthält.

Um den Niederschlag in klaren Flüssigkeiten zu erhalten, ist es nöthig, das destillirte Wasser durch Auskochen von gelösten Gasen zu befreien und ohne Luftzutritt erkalten zu lassen. Das Eisenchlorid muss, wie S. 287 angegeben, durch Einleiten von Chlorgas in Eisenchlorürlösung bereitet sein, um es frei von Salzsäure zu haben. Der Niederschlag zeigt sich erst nach 6 bis 12 Stunden, und die Flocken von Hydroxyd sind viel kleiner als diejenigen, welche in trüben Flüssigkeiten entstehen. Eine Menge von 0,002 Grm. Salzsäure per Liter, oder das Einleiten von Kohlensäure während kurzer Zeit genügen schon, um die Abscheidung des Hydroxyds zu verhindern.

Die Bildung des Niederschlages von Eisenhydroxyd wird also bedingt durch die in dem Wasser anwesenden neutralen Alkalisalze; die Anwesenheit von feinen suspendirten Theilchen übt aber einen bedeutenden Einfluss aus auf die Schnelligkeit, womit dieser Niederschlag sich abscheidet.

Universitäts-Laboratorium Utrecht, 25. April 1871.

---