

# Über die Fällungen in Metallsalzlösungen durch Alkaliverbindungen.

## I. Ferrisalzlösungen.

Von Eduard Jordis.

(Nach Versuchen von F. Zuber)<sup>1)</sup>.

### A. Fällungserscheinungen.

Durch Versuche mit W. Hennis<sup>2)</sup> und P. Lincke<sup>3)</sup> wurde früher nachgewiesen, daß bei der Umsetzung von Eisenchloridlösungen mit solchen von Natriumsilikat verwickelte Reaktionen erfolgen, durch welche je nach den Versuchsbedingungen entweder nur lösliche Stoffe oder nur unlösliche oder beide nebeneinander entstehen können. Die Niederschläge enthalten immer alle Komponenten und zwar in gesetzmäßiger Weise, da unter gleichen Bedingungen auch dieselben Komponentenverhältnisse in den Bodenkörpern und Laugen wiedergefunden werden.

Ließ man die Reaktionslösungen in solchen Mengen aufeinander einwirken, daß sowohl Eisen und Kieselsäure als auch Chlor und Natrium sich im Reaktionsgemisch genau ab sättigten, wozu wegen der sauer angesetzten Eisenchloridlösung berechnete Mengen Natronlauge vor der Reaktion zur Natriumsilikatlösung gesetzt werden mußten, so ergab sich ein Maximum der Fällung; jeder Überschuß an Eisenchlorid oder Natriumsilikat verminderte die Menge des Niederschlages, indem erhebliche Mengen Eisen und Kieselsäure in Form irgendwelcher löslicher Verbindungen in der Flüssigkeit zurückblieben. Bei

---

<sup>1)</sup> Dissertation. Erlangen 1912.

<sup>2)</sup> Journ. pr. Chem. **77** (1908), 238—259; Diss. Erlangen 1906.

<sup>3)</sup> Journ. pr. Chem. **81** (1910), 289—313; Diss. Erlangen 1910.

genügendem Überschuß an Eisenchlorid oder Natriumsilikat — in letzterem Falle besonders bei Zusatz von Alkalilauge — blieb alles gelöst.

Natürlich wird bei Anwendung eines Überschusses an Eisenchloridlösung das Reaktionsgemisch sauer, bei einem Überschuß von Natriumsilikatlösung alkalisch. Stellte man auch hier die Basen und Säuren äquivalent ein, indem man vor der Mischung zur Silikatlösung Lauge, zur Eisenlösung Salzsäure in solcher Menge zugab, daß nachher Na und Cl sich genau absättigen konnten, so blieb dennoch die Erscheinung dieselbe; ein Gemisch ergab das Maximum an Bodenkörper, während nach beiden Seiten hin mit zunehmender Menge Kieselsäure oder Eisen die Fällung geringer wurde, indem steigende Mengen Eisen, aber nun sinkende Mengen Kieselsäure in Lösung blieben. Es handelt sich also um eine Wirkung, die vom Eisen und der Kieselsäure selbst ausging, unabhängig von der sauren oder alkalischen Reaktion; diese veränderte nur das Komponentenverhältnis.

Auf dieses wirkte weiterhin die Zeit bestimmend ein, wie Herr Lincke feststellte. Je länger man die Bodenkörper, die zuerst erhebliche Mengen Natrium und Chlor enthielten, unter den Laugen stehen ließ, um so mehr verloren sie diese Bestandteile an die Flüssigkeit, die dafür ihrerseits von den gelösten Mengen Eisen und Kieselsäure an die Bodenkörper abgab. Zwischen beiden verliefen also langsam Reaktionen in dem Sinne, daß die Systeme dem durch die Gleichung z. B.  $2 \text{FeCl}_3 + 3 \text{Na}_2\text{SiO}_3 = \text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 + 6 \text{NaCl}$  angedeuteten Endzustand genähert wurden, ohne ihn aber, auch nach Wochen, zu erreichen.

Aus den Analysen der Bodenkörper ließ sich für die beobachteten Erscheinungen die Erklärung ableiten, daß die Reaktion nicht wie bei reinen Ionenreaktionen sofort bis zu dem durch die Gleichung angegebenen Endzustand verläuft, sondern daß ein stufenweiser Abbau beider Komponenten stattfindet, bei dem sich die basischen und sauren Reste der einzelnen Stufen in mannigfacher Weise miteinander verbinden können. Wenn man auch immer Gemische mehrerer Stoffe erwarten muß, so ist doch andererseits wahrscheinlich, daß unter gewissen Bedingungen bestimmte Produkte darin vorwiegen werden. so

daß man ihre Zusammensetzung aus den in Molekularverhältnissen ausgedrückten Analysenergebnissen wird herauslesen können, besonders wenn man obendrein den Gang der Veränderungen in den planmäßig variierten Versuchsreihen beachtet.

So wurden denn in der Tat Bodenkörper aufgefunden, deren Analyse der Annahme nicht widersprach, daß darin Stoffe wie:  $\text{Na} \cdot \text{Fe} \cdot \text{SiO}_3 \cdot \text{Cl}$ ;  $\text{Na}_2 \cdot \text{Fe}_2 \cdot \text{SiO}_3 \cdot \text{Cl}_2$ ;  $\text{Na}_2 \cdot \text{Fe}_2 \cdot (\text{SiO}_3)_3 \cdot \text{Cl}$ ;  $\text{Na}_2 \cdot \text{Fe} \cdot (\text{SiO}_3)_2 \cdot \text{Cl}$  enthalten sein könnten, für die man Konstitutionsformeln zu bilden vermag. Die vorerst hypothetischen Formeln sind an sich durchaus möglich; ein Beweis, daß die vermutbaren Stoffe vorliegen, kann aber natürlich nur auf Umwegen erbracht werden, da man vorerst weder eine Trennungsart für solche Gemische besitzt, noch das Molekulargewicht unlöslicher und amorpher anorganischer Stoffe bestimmen kann.

Daß die in den Niederschlägen gefundenen Mengen Natrium und Chlor nicht von Mutterlaugeneinschlüssen oder dergl. herühren, vielmehr konstitutiv sind, wie es die Formeln verlangen, konnte nachgewiesen werden.

Endlich ergab sich in allen Fällen unvollständiger Fällung, daß die Bodenkörper ganz anders zusammengesetzt waren als die in Lösung gebliebenen Anteile, daß also der Bodenkörper nicht etwa nur das teilweise ausgefällte Hydrosol ist, sondern daß Sol und Gel konstitutiv verschiedene Verbindungen sind.

Diese Feststellungen ergaben einen ersten Einblick in diese verwickelten Verhältnisse und wiesen den Weg für weitere Forschungen. Zunächst war zu prüfen, ob es sich hier um allgemeine Erscheinungen oder um besondere Eigenschaften der Kieselsäure handle. In der organischen Chemie sind ja die langsam über Zwischenstufen verlaufenden Reaktionen die Regel und momentan bis zu Ende ablaufende nur Ausnahmen. Weil nun das Silicium der nächste Verwandte des Kohlenstoffes ist, so war es möglich, daß auch bei der Kieselsäure ähnliche Eigenschaften sich zeigen konnten. Da auch von anderer Seite bei anorganischen Reaktionen der Ablauf über Zwischenstufen mehrfach nachgewiesen wurde — es sei nur an die schönen Arbeiten Wöhlers, z. B. über das Guignetgrün<sup>1)</sup>, erinnert — so ist die An-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 484—487.

nahme einer allgemeinen Regel die wahrscheinlichere. Zur Entscheidung dieser Frage wurde die aus der analytischen Chemie wohlbekannte Fällung von Ferrilösungen mit Alkalien genauer untersucht.

Auch diese verläuft ja keineswegs einfach! Bekanntlich kann man erhebliche Mengen Lauge oder Karbonatlösungen zu einer Eisenchloridlösung hinzufügen, ehe Fällung eintritt; hat man sehr verdünnte Lösungen, so fällt sogar z. B. mit Ammoniak in der Kälte nichts aus, sondern erst beim Erhitzen. Beides weist auf Hydrosolbildung hin. Ferner ist es möglich alles Eisen auszufällen, trotzdem die Lösung noch sauer ist. Diese Erscheinung ist auffallend, denn man sollte annehmen, daß bei Zusatz von Alkali zuerst die freie Säure:  $H \cdot + OH,$   
 $= H_2O$  neutralisiert und dann erst das Eisensalz umgesetzt werden würde, während es hier umgekehrt ist, so daß nach vollendeter Umbildung des Eisensalzes noch freie Säure hinterbleibt; das weist auf Komplexbildung hin! Die Gegenwart organischer Säuren ist von erheblichem Einflusse, indem die einen, z. B. Oxysäuren, die Fällung mehr oder weniger hindern, andere sie fördern, wobei basische Salze von allerlei Art entstehen, die auch isoliert bekannt sind. Auch bei der Fällung der mineralsauren Lösungen mit Alkalien entstehen basische Produkte, die man aber noch nicht näher kennt. Ihre Wirkung zeigt sich darin, daß Alkali, auch Ammoniak, im Eisenniederschlag hartnäckig festgehalten wird und nicht vollständig ausgewaschen werden kann<sup>1)</sup>.

Nach den früheren Erfahrungen lag es nahe, daß auch hier ein stufenweiser Abbau erfolgen konnte, bei dem ein Cl des  $FeCl_3$  nach dem anderen unter Bildung von Zwischenstufen reagieren würde. Die ersten durch die Formel  $OH \cdot Fe \cdot Cl_2$  gegebene Stufe würde als noch wenig basisch löslich sein, analog den Aluminiumsalzen  $OH \cdot Al \cdot X_2$ , während die weiteren  $(HO)_2 \cdot Fe \cdot Cl$  bis  $Fe(OH)_3$  zunehmend schwerer löslich werden und beim Ausfallen Cl mit in den Bodenkörper nehmen würden. Bei der amphoteren Natur des Eisenhydroxyds wären auch Stoffe wie  $NaO \cdot Fe \cdot Cl_2$ ,  $NaO \cdot Fe(OH) \cdot Cl$  u. s. w. durchaus wahrscheinlich, die dann Alkali in die Bodenkörper einführen müssen.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Fresenius, *Analyse*. 1875, I, 173—175.

Da nun in Wirklichkeit in einer  $\text{FeCl}_3$ -Lösung noch komplexe Körper angenommen werden dürfen, wie sie beim Chrom, Kobalt, Aluminium, den Platinmetallen u. s. w. bekannt sind, so ergibt sich wiederum eine große Mannigfaltigkeit von Stoffen, die Alkali und Chlor konstitutiv enthalten und bei der Fällung in den Bodenkörper mitnehmen.

Die nun zu besprechenden Versuche wurden so ausgeführt, daß in einer ersten Reihe genau analysierte Lösungen von Eisenchlorid — ca. 0,1 bzw. 1,0 molekular — deren Gehalt an Fe und Cl man genau kannte, mit ebenfalls genau analysierten Lösungen von Alkalilaugen und Karbonaten so lange titrationsartig versetzt wurden, bis ein dauernder Niederschlag entstand. Da man die Menge Chlor in der Eisenchloridlösung kannte, also auch die ihr äquivalente Menge Alkali, so ergab die verbrauchte Menge Lauge, wie viel Prozente der äquivalenten Menge zur Fällung ausreichten. Zu allen Versuchen wurde die gleiche 0,001, bzw. 0,01 Mol Fe enthaltende Menge derselben Eisenchloridlösungen genommen, so daß die Zahlen in den entsprechenden Reihen direkt vergleichbar sind.

Da man ferner die Mengen Fe und Cl in der einen sowie die Mengen Alkali und OH bzw.  $\text{CO}_3$  in der anderen gewogenen Lösung kannte, so wußte man, wie viel feste Stoffe, wasserfrei angenommen, vorhanden waren; und da man stets 0,001 oder 0,01 Mol Fe anwandte, so ergab die nach Abzug der Summe fester Stoffe vom Gewichte des Flüssigkeitsgemisches erhaltene Zahl mit 1000 bzw. 100 multipliziert, sofort die Anzahl Liter Wasser auf ein Mol Fe oder durch Division mit 18,016 die Mole  $\text{H}_2\text{O}$  auf ein Mol Fe.

Zuerst wurden 0,1 molekulare Lösungen angewandt, was im Reaktionsgemisch  $1 \text{ Fe} : > 20 \text{ l} : > 1100 \text{ Mol H}_2\text{O}$  ergibt. Dann wurden Verdünnungen hergestellt, indem man die Reaktionslösungen, z. B. je auf 50, 75, 100 g, mit Wasser verdünnte und dann erst mischte. Die Verdünnung hatte, wie nach früheren Erfahrungen zu erwarten war, erheblichen Einfluß auf die Ergebnisse. Um diesen noch genauer festzulegen, wurden die Versuche mit 1,0 molekularen Lösungen wiederholt, so daß man nun die Reihen mit etwa  $1 \text{ Fe} : \text{ca. } 2 \text{ l} : \text{ca. } 110 \text{ Mol H}_2\text{O}$  im Reaktionsgemisch begann. Die Verdünnungen wurden planmäßig auf etwa 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000 und 10000

Mol  $H_2O$  eingestellt. Die Ergebnisse dieser Reihe mit stärkeren Lösungen bestätigten im großen und ganzen die der früheren, zeigten aber im einzelnen bestimmte Unterschiede.

Das allgemeine Ergebnis ist, daß, während in dem Gemisch der 0,1 oder 1,0 molekularen Lösungen je nach dem gewählten Alkali 80—90% der äquivalenten Menge genügen, um den ersten dauernden Niederschlag zu erzeugen, mit steigender Verdünnung zunehmend mehr Alkalilösung erforderlich wird, so daß bei der letzten Verdünnung zu 10000 Mol Wasser = ca. 200 l schon etwa 100%, in einzelnen Fällen selbst über 100% nötig waren. Das steht im Einklang damit, daß in sehr verdünnten Lösungen die Fällung des Eisens z. B. mit Ammoniak erst beim Erhitzen eintritt, also in der Kälte weit über 100% vertragen werden.

Bei dieser Untersuchung wurde 1 Fe zu 10000 Mol Wasser als Grenze eingehalten, weil die weiterhin mit den konzentrierteren Lösungen und deren Verdünnungen erhaltenen Bodenkörper und Laugen alle quantitativ analysiert wurden, die Arbeit also vorerst nicht unbegrenzt erweitert werden konnte.

Die Ergänzung durch Untersuchung weiterer Verdünnungen sowie die Verwendung anderer Alkalien und besonders der Erdalkalien, welche schwächer wirken als die einwertigen Alkalien, bleibt vorbehalten.

Bei dieser quantitativen Reihe wurde nicht mehr bis zum ersten Auftreten eines Niederschlages in der noch eisenhaltigen Flüssigkeit, sondern bis zur vollständigen Fällung titriert. Beide Werte liegen nahe beieinander, denn ist einmal der erste dauernde Niederschlag erzielt, so genügen wenig Tropfen mehr, um die völlige Fällung zu erreichen. Auch ist die Feststellung des ersten bleibenden Niederschlages immerhin mit einiger Unsicherheit behaftet, da die Wiederauflösung schließlich sehr viel Zeit beansprucht: dagegen ist die Feststellung, daß die überstehende Lauge farblos ist, bzw. das Gemisch wasserhell filtriert, leicht und eindeutig. Endlich erleichtert es auch die Analysen und die rechnerische Auswertung, wenn alles Eisen im Bodenkörper enthalten ist, wie sich im II. Teil zeigen wird, in dem die Ergebnisse der Analysen besprochen werden.

### A. Titrationsen.

Der Einfachheit halber seien die Analysen und Berechnungen der verwandten Lösungen vorweg zusammengestellt. In der Eisenchloridlösung Nr. 1 und 8 wurde absichtlich durch Zugabe von Salzsäure ein Überschuß an  $\text{Cl}'$  erzeugt, um der Hydrolyse entgegenzuwirken. Sonst enthalten ja die durch Lösen von Eisenchlorid jeglicher Art erzeugten Lösungen durchweg auf 1 Mol Fe weniger als 3 Mol  $\text{Cl}'$ ).

Der Chlorgehalt wurde hier, wie auch später bei den quantitativen Untersuchungen der Bodenkörper, wie früher<sup>2)</sup> durch Destillation der Flüssigkeiten oder Gele mit Schwefelsäure nach Rose, Auffangen der Salzsäure in starker Ammoniaklösung und Fällung als Chlorsilber bestimmt, eine Methode, deren Genauigkeit auch Zsigmondy später bestätigt hat<sup>3)</sup>.

#### a) Benutzte Lösungen.

Nr. 1.  $\text{FeCl}_3$ , 0,1 mol., aus  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{konz. HCl}$ .

23,6576 g = 0,2030 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 19,9337 g = 0,9408 g AgCl.

23,5975 g = 0,2029 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 20,1588 g = 0,9500 g AgCl.

Mittel: 0,6008% Fe + 1,1667% Cl; 1 Fe; 3,0585 Cl.

929,64 g enthalten 0,1 Mol  $\text{FeCl}_3 + 0,2078$  g Cl im Überschuß.

Nr. 2.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,1 mol.

25,2400 g = 0,2907 g NaCl. Mittel: 0,4526% Na.

27,4129 g = 0,3153 g NaCl.

25,2670 g = 0,3530 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

505,10 g enthalten 0,1 Mol Na.

1554,11 g entsprechen dem Cl in 929,64 g  $\text{FeCl}_3$ -Lösung Nr. 1.

Nr. 3. NaHO, 0,1 mol.

15 ccm = 1 ccm HCl (0,03661 HCl im ccm) = 0,1531% Na.

1501,38 g = 0,1 Mol Na.

4592,17 g = 929,64  $\text{FeCl}_3$ -Lösung.

Nr. 4. KOH, 0,1 mol.

15,9993 g = 0,1053 g KCl. Mittel: 0,3454% K.

17,7946 g = 0,1171 g KCl.

11,9633 g = 0,0789 g KCl.

1131,95 g = 0,1 Mol K.

3462,22 g = 929,64 g  $\text{FeCl}_3$ -Lösung.

Nr. 5.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 0,1 mol.

17,2103 g = 0,2968 g KCl. Mittel: 0,9045% K.

13,1951 g = 0,2276 g KCl.

432,24 g = 0,1 Mol K.

1322,06 g = 929,64 g  $\text{FeCl}_3$ -Lösung.

<sup>1)</sup> Journ. pr. Chem. 77 (1908), 249.

<sup>2)</sup> Ebda. 81 (1910), 291. Diss. Lincke.

<sup>3)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 68 (1910), 178—181.

Nr. 6.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 0,1 mol.

27,0 ccm = 23,80 ccm 0,1 n Oxalsäure. Mittel: 100 ccm = 88,31 ccm  
 28,2 ccm = 24,90 ccm 0,1 n Oxalsäure. Oxalsäure =  
 30,0 ccm = 26,55 ccm 0,1 n Oxalsäure. 0,1504%  $\text{NH}_3$ .  
 1132,57 ccm = 0,1 Mol  $\text{NH}_3$ .  
 3463,48 ccm = 3468,72 g Lösung = 929,64 g  $\text{FeCl}_3$ -Lösung.

Nr. 7.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , 0,1 mol.

10 ccm im Mittel = 18,29 ccm 0,1 HCl.  
 546,7 ccm = 552,3 g = 0,1 Mol  $\text{NH}_3$ .  
 1689,07 g = 929,64 g  $\text{FeCl}_3$ -Lösung.

Nr. 8.  $\text{FeCl}_3$ , 1,0 mol.

7,0650 g = 0,4062 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 4,1444 g = 1,3106 g AgCl.  
 3,0579 g = 0,1758 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 3,8268 g = 1,2087 g AgCl.  
 Mittel: 4,0214 % Fe = 1,0000 Mol Fe.  
 7,8184 % Cl = 3,0621 Mol Cl.  
 1388,82 g enthalten 1  $\text{FeCl}_3$  + 2,2028 g Cl im Überschuß.

Nr. 9.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,5 mol.

3,9670 g = 0,2567 g NaCl. Mittel: 2,5471 % Na.  
 4,9172 g = 0,3182 g NaCl.  
 903,00 g = 1,0 Mol Na.  
 2765,10 g = 1388,82 g  $\text{FeCl}_3$ -Lösung Nr. 8.

Nr. 10.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 1,5 mol.

5,1105 g = 1,0581 g KCl. Mittel: 10,8517 % K.  
 8,2463 g = 1,7055 g KCl.  
 24,0290 g = 310,7 ccm HCl (0,007664 HCl im ccm) Mittel: 10,6238 % K.  
 22,6826 g = 293,2 ccm HCl. Gesamtmittel: 10,7378 % K.  
 364,13 g = 1,0 Mol K.  
 1115,01 g = 1388,82 g  $\text{FeCl}_3$ -Lösung Nr. 8.

Nr. 11. NaOH, 2,0 mol.

6,9779 g = 0,6846 g NaCl. Mittel: 3,8643 % Na.  
 6,8002 g = 0,8736 g NaCl.  
 9,8861 g = 77,5 ccm HCl. Mittel: 784,458 % HCl (0,007664) =  
 9,3094 g = 73,1 ccm HCl. 3,8998 % Na.  
 9,1556 g = 71,8 ccm HCl. Gesamtmittel: 3,8820 % Na.  
 592,472 g = 1 Mol Na.  
 1814,221 g = 1388,82 g  $\text{FeCl}_3$ -Lösung Nr. 8.

Nr. 12.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , 1,5 mol.

7,9544 g = 113,26 ccm 0,1 HCl Mittel: 142,452 ccm = 10  
 8,5848 g = 122,35 ccm 0,1 HCl = 2,4265 %  $\text{NH}_3$ .  
 701,992 g = 1,0 Mol  $\text{NH}_3$ .  
 2147,33 g = 1388,82 g  $\text{FeCl}_3$ -Lösung Nr. 8.

Nr. 13.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , 0,25 mol., aus Ferrisulfat, krist., von Kahlbaum.

7,9243 g = 0,3032 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 10,5036 g = 0,4030  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .  
 = 2,0454 g  $\text{BaSO}_4$ ; = 2,7171  $\text{BaSO}_4$ .  
 9,5384 g = 0,3654 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; Mittel: 2,6798 % Fe; 10,6360 %  $\text{SO}_4$ .  
 = 2,4660 g  $\text{BaSO}_4$ ; = 1 Fe: 2,3073 Mol  $\text{SO}_4$ .  
 2084,0 g = 1 Mol  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  + 77,559 g  $\text{SO}_4$  im Überschuß.

Nr. 14. NaOH, 1,3 mol.

6,7238 g = 108,9 ccm 0,1 HCl. Mittel: 3,7179% Na.  
 9,0302 g = 145,3 ccm 0,1 HCl.  
 7,2308 g = 117,2 ccm 0,1 HCl.  
 618,625 g = 1,0 Mol NaOH.  
 2854,726 g = 2084,0 g Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Lösung.

Nr. 15. HCl, 0,1 mol.

50 ccm = 0,7218 AgCl. Mittel: 0,7220 AgCl = 0,17861 Cl.  
 = 0,7222 AgCl. = 0,35722 vol% Cl.

Nr. 16. NaOH, 0,66 mol.

18,7977 g = 12,2 ccm HCl Nr. 15. Mittel: 64,9450 pro 100 g =  
 17,7304 „ = 11,55 ccm HCl Nr. 15. 0,15048% Na  
 25,9294 g = 16,80 ccm HCl Nr. 15.  
 1528,44 g = 1,0 Mol Na.  
 4685,48 g = 923,63 g FeCl<sub>3</sub>-Lösung Nr. 17.

Nr. 17. FeCl<sub>3</sub>, 0,1 mol. (Kontrolle von Nr. 1 nach ca. 10 Monaten.)

18,9573 g = 0,1643 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 16,9807 g = 0,1458 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 = 0,9008 g AgCl.; = 0,9054 g AgCl.  
 Mittel: 0,6034% Cl = 1,0000 Mol.  
 1,1744% Cl = 3,0656 Mol.  
 935,635 g enthalten 0,1 Mol FeCl<sub>3</sub> + 0,2328 g Cl im Überschuß.

Nr. 18. Ba(OH)<sub>2</sub>, 0,03 mol.

38,8310 g = 25,65 ccm HCl (0,0035189 Cl im ccm).  
 40,5163 g = 26,90 ccm HCl  
 Mittel: 66,2242 ccm HCl für 100 g Lösung.  
 29978,6 g = 1 Mol Ba.  
 1498,93 g = 0,05 Mol Ba.  
 4784,21 g = 2084,0 g Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Lösung. Nr. 13.

Nr. 19. NH<sub>4</sub>OH, 1,0 mol.

8,0652 g = 77,3 ccm HCl (0,0035189). Mittel: 100 g = 964,548 ccm  
 6,3050 g = 60,35 ccm HCl. = 1,6403% NH<sub>3</sub>.  
 7,1072 g = 68,0 ccm HCl.  
 1036,75 g = 1 Mol NH<sub>3</sub>.  
 4784,21 g = 2084,0 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Lösung Nr. 13.  
 31,6997 g = 1375,47 g FeCl<sub>3</sub>-Lösung Nr. 21.

Nr. 20. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zur Titration der NH<sub>3</sub>-Bestimmungen.

21,0 ccm = 21,2 ccm Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.  
 100,0 „ = 100,952 „ „  
 99,0566 ccm = 100,0 ccm „ = 99,7896 ccm 0,1 n.

Nr. 21. Kontrolle der FeCl<sub>3</sub>-Lösung Nr. 8 (nach ca. 10 Monaten.)

8,7279 g = 0,5054 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6,6564 g = 0,3874 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 = 2,7792 g AgCl; = 2,1224 AgCl.  
 Mittel: 4,0604% Fe = 1,0000 Mol.  
 7,8826% Cl = 3,0576 Mol.  
 1375,473 g = 1 Mol FeCl<sub>3</sub> + 2,0427 Cl im Überschuß.

b) Versuche mit Eisenchloridlösung Nr. 1.

1. Ausfällung mit Natriumkarbonatlösung Nr. 2.

1. 93 g der Eisenchloridlösung Nr. 1 wurden in einem Becherglase abgewogen und dazu aus einer Bürette Sodalösung Nr. 2 in kleinen Mengen zugesetzt. Der bei jedem Zusatze entstehende Niederschlag löste sich zunehmend langsamer unter Bildung der bekannten immer tiefer dunkelrot werdenden Flüssigkeit auf, bis 141,6 ccm = 142,48 g hinzugeflossen waren; nun blieb die Flüssigkeit dauernd trüb, auch nach dem Stehen über Nacht. Der Niederschlag trat also ein, als von den berechneten 155,41 g Sodalösung 142,48 g = 91,68 % zugeflossen waren.

Die Reaktionsflüssigkeit enthielt 1 Mol Fe in 23 l = 91,7 Mol Wasser.

2. Nun ließ man zu 93 g der Eisenchloridlösung in einem Zuge nur 140 ccm = 140,86 g = 90,64 % der berechneten Menge Sodalösung zufließen. Dabei entstand ein starker Niederschlag, doch von hellerer Farbe als der im Versuch 1 gebildete. Unter langsamer Entwicklung von Kohlensäurebläschen färbte sich die Masse allmählich dunkler, der Niederschlag nahm an Menge zunehmend ab, und nach 15 Minuten war die Lösung vollkommen klar geworden. Der Zusatz war nur 2,48 ccm, also ca. 1,5 % geringer als vorher, ein starker Niederschlag war aufgetreten, trotzdem entstand derselbe Endzustand wie bei gleichem ungenügendem Zusatz im ersten Versuche, nämlich das tiefrote Hydrosol. Dies beweist, daß definierte lösliche basische Verbindungen in der Flüssigkeit bestehen, die sich von beiden Seiten her bilden, wobei eine erhebliche Zeit erforderlich ist, um so mehr, je näher man jeweils dem Fällungspunkte ist. Dieser ist durchaus definiert! Er wird unter gleichen Versuchsbedingungen immer wieder innerhalb sehr enger Grenzen übereinstimmend aufgefunden.

Weitere Kontrollversuche bestätigten die beiden angegebenen.

3. Fließt umgekehrt Eisenchloridlösung zur Sodalösung, so entsteht sofort ein dauernder Niederschlag, der sich auch nach Wochen nicht gelöst hat.

Wenn nun in der Tat der behauptete definierte und nur vom Komponentenverhältnis abhängige Zustand besteht, derart,

daß sich dabei immer gleichartige lösliche basische Körper, eben die Hydrosole, bilden, — so muß das, sofern Störungen anderer Art ausgeschlossen sind, auch erfolgen, wenn man nach 1 oder 3 alles Eisen mit der berechneten Menge Sodalösung ausfällt und dann erst nach beliebiger Zeit einen Überschuß von 11,11% Eisenchloridlösung hinzugibt, weil danach wiederum rund 90% der äquivalenten Sodamenge, wie bei Versuch 2, auf 100 Eisenlösung vorhanden sind. Der von mir nachträglich angestellte Versuch bestätigte das auch vollkommen.

4. In 6 Kölbchen wurden je 9,3 g der Eisenchloridlösung abgewogen und dazu 46 g der Natronlauge Nr. 3 hinzugegeben, wodurch alles Eisen ausfiel. Zum ersten Kölbchen wurde sofort nach der Mischung 1,03 g = 11,1% der Eisenlösung hinzugewogen, in die folgenden nach 5, 15, 60 Minuten, 24 Stunden und 3 Tagen; in allen Fällen löste sich der Niederschlag vollkommen in wenigen Stunden oder über Nacht auf unter Bildung einer ganz klaren hellgranatrot gefärbten Flüssigkeit. In einem 7. Versuch waren sofort 10,33 g der Eisenlösung abgewogen worden; auch hier fiel zuerst durch die Sodalösung ein feiner Niederschlag in einer trüben Flüssigkeit aus, der aber innerhalb ca. 2 Stunden zu der gleichen roten klaren Lösung aufgelöst war. Die Reaktionslösung war in den ersten vier Versuchen noch gelblich und trübe, nach 24 Stunden aber stand eine wasserklare Lauge über dem flockigen Bodenkörper.

Dasselbe Ergebnis zeigten auch die inversen Versuche, bei denen zuerst 46 g Natronlauge in die Kölbchen gewogen wurde, dann in diese hinein 9,3 g der Eisenlösung und zum Reaktionsgemisch nach den verschiedenen Zeiten die 11,1% Überschuß Es entstand immer die schöne rote klare Flüssigkeit.

Man hat es also hier in der Tat mit einem sehr scharfen Übergang zweier Zustände ineinander zu tun, dessen nähere Untersuchung Aufklärung über die sogen. Peptisation, d. h. die Hydrosolbildung durch Aufbau, bieten wird.

---

Bei allen Kolloidreaktionen spielt die Verdünnung, d. h. also die Masse des Wassers, eine ausschlaggebende Rolle, derart, daß bei gleichbleibenden Massen aller anderen Komponenten

nur durch Veränderung der Masse des Wassers die Ergebnisse vollkommen verändert werden.

Hier bot sich Gelegenheit, die Erscheinung in einfacher Weise zu verfolgen, denn es war vorauszusehen, daß die zum Eintritt dauernder Fällung nötige Menge Alkali durch steigende Verdünnung werde geändert werden.

5. 9,3 g der Eisenchloridlösung und 15,3 g der Sodalösung wurden mit 90,7 bzw. 84,7 g Wasser zu je 100 g Flüssigkeit aufgefüllt und dann zusammengewaschen. Es entstand kein dauernder Niederschlag, selbst nach 3 Wochen war die Lösung noch vollkommen klar. Beim Kochen entstand eine flockige Ausscheidung, die sich in der kalten Flüssigkeit langsam, nach 5 Monaten jedoch vollkommen wieder auflöste. Auch hier also wird trotz der energischen Einwirkung, welche das Kochen darstellt, der alte Zustand zurückgebildet.

6. Wurde mit Wasser nur zu je 50 g aufgefüllt und gemischt, so fiel alles Eisen flockig aus, und die überstehende Flüssigkeit war wasserklar. Es mußte also zwischen 50 und 100 eine Verdünnung geben, bei der durch die berechnete Menge Soda der bleibende Niederschlag eben erzeugt wurde.

7. Bei Verdünnung auf je 80 g entstand ebenfalls noch ein feinverteilter Niederschlag, der sich über Nacht von der wasserhellen Flüssigkeit schied.

8. Als auf je 90 g verdünnt worden war, blieb das Gemisch anfangs ganz klar; nach etwa 2 Stunden zeigte sich ein rotbrauner Niederschlag. Die Reaktionsflüssigkeit enthält 1 Fe in 180 l Wasser = 9991,12 Mol. Damit ist also die Grenze der Verdünnung erreicht, bei der unter den vorliegenden Umständen ein Niederschlag noch in kurzer Zeit entsteht; unterhalb 90 g bildet er sich zunehmend schneller, oberhalb erst in Tagen oder gar nicht mehr.

9. Nunmehr wurde festgestellt, welche Mengen verdünnterer Sodalösung in einer gleichstark verdünnten Eisenlösung nötig sind, um gerade den dauernden Niederschlag innerhalb etwa einer halben Stunde zu erzeugen.

9,3 g Eisenlösung erfordern 14,16 ccm = 14,3 g = 92,25%.

10. 9,3 g Eisenlösung mit Wasser auf 50 g verdünnt;  
15,3 g Sodalösung " " " " " " " "

50,3 bzw. 50,8, im Mittel 50,55 ccm = 50,7 g = 101,4%  
wurden verbraucht.

11. Nach Verdünnung auf je 75 g wurden im Mittel von  
3 Versuchen 88,9 ccm = 89,43 g = 119,24% benötigt.

12. Bei Verdünnung auf je 100 g waren 122,2g = 122,2%  
zur Fällung erforderlich, hier innerhalb 70 Minuten.

Der Einfluß der Verdünnung erscheint in diesen Versuchen  
unerwartet groß, auch ist nicht zu erkennen, in welcher Weise  
sie wirkt, um so erhebliche Unterschiede und sogar Werte über  
100% hervorzurufen.

Es galt nun zunächst zu entscheiden, ob sich ähnliches  
auch bei den anderen Karbonaten und Laugen wiederholen würde,  
und ob individuelle Einflüsse bei den einzelnen zu bemerken  
seien.

### 2. Fällung mit Natronlauge Nr. 3.

13. 9,3g der Eisenchloridlösung verbrauchen bis zur dauern-  
den Fällung 45,8 und 45,5, im Mittel 45,75 ccm = 46,0g = 100,01%.  
Das Gemisch enthält 1 Mol Fe in 54,5 l = 3025,08 Mol Wasser.

Bei Zugabe von 22 ccm trat eine deutliche Trübung auf,  
die wieder verschwand, mit 44,3 ccm war ein deutlicher Nieder-  
schlag entstanden, der sich über Nacht wieder in der tiefroten  
Flüssigkeit auflöste; mit einem weiteren ccm trat die Fällung  
ein, und die überstehende Flüssigkeit war wasserhell. Man  
braucht also in dieser Verdünnung schon mehr Natronlauge als  
Soda, um Fällung zu erzielen.

14. Nach der Verdünnung von 9,3 g Eisenlösung und 37,5 g  
Natronlauge auf je 50 g blieb die Mischung der Lösungen klar.  
Durch Zusatz von 60,8 bzw. 61,2 ccm der verdünnten Lauge,  
die 47,81 g der unverdünnten = 99,70% entsprechen, entstand  
die Fällung. Hier ist 1 Mol Fe in 110,7 l Wasser, = 6144,53 Mol.

15. Wurden die gleichen Mengen zu je 75 g verdünnt, so  
wurden 93,8 und 93,2, mittel 93,5 ccm = 101,85% verbraucht.  
1 Fe ist hier auf 168,2 l vorhanden = 9336,14 Mol.

16. Nach der Verdünnung auf je 100 g waren 125,7 und  
126,2, im Mittel 125,95 = 126 g Lauge = 102,9% notwendig.  
1 Fe kommt auf 225,6 l = 12522,20 Mol Wasser.

Natronlauge erfordert also von Anfang an eine größere  
Menge zur Fällung, dafür ist aber auch die Steigerung mit der  
Verdünnung geringer.

### 3. Fällung mit Kalilauge Nr. 4.

17. 9,3 g Eisenlösung werden mit der Lauge titriert. Nach Zusatz von 20 ccm opalisiert die Flüssigkeit, nach 30,8 entsteht ein deutlicher pulveriger Niederschlag unter der trüben Lösung, der über Nacht wieder verschwindet; dabei wird die tiefrote Lösung ganz klar. Weitere 2,5 ccm, also im ganzen 33,3 ccm geben die dauernde Fällung unter einer Lauge, die wasserhell wird. Parallelversuche ergeben 33,6 und 32,6, im Mittel 32,8 ccm = 32,96 g = 95,20%. 1 Fe kommt auf 41,5 l = 2303,50 Mol Wasser.

18. 9,3 g Eisenlösung und 34,6 g Lauge werden zu je 50 g verdünnt und gemischt, wobei sofort ein dauernder Niederschlag entsteht. Bei der Titration werden 49,3 und 49,0 ccm, im Mittel 49,15 = 49,50 g = 99,0% verbraucht. 1 Fe: 98,8 l = 5484,01 Mol Wasser.

19. Wurden die gleichen Mengen zu 75 g verdünnt, so waren erforderlich 74,5 und 74,8, mittel 74,65 ccm = 74,9 g = 99,86%. 1 Fe: 149,3 l = 8287,07 Mol Wasser.

20. Nach Verdünnung auf je 100 g blieb das Gemisch anfangs klar und bildete erst nach längerem Stehen einen flockigen Bodenkörper; um ihn innerhalb der Versuchszeit von einer halben Stunde zu erzeugen, waren 110,9 und 101,4, im Mittel 101,2 g = 101,2% notwendig. 1 Fe: 200,6 l = 11134,54 Mol Wasser.

Die Werte für Kalilauge liegen also denen für Natronlauge sehr nahe.

### 4. Fällung mit Kaliumkarbonat Nr. 5.

21. 9,3 g Eisenlösung werden von 13,3 g Pottasche dauernd gefällt. Bei der Titration werden 12,1 und 12,2 = 12,15 ccm, im Mittel = 12,3 g = 92,48% verbraucht. 1 Fe: 21,1 l = 1171,18 Mol Wasser.

22. Bei Verdünnung zu je 25 g sind 23,1 und 23,3, mittel 23,2 ccm = 23,3 g = 93,20% notwendig. 1 Fe: 74,8 l = 2653,19 Mol Wasser.

23. Verdünnung zu je 50 g erfordert 48,2 und 48,0 = 48,1 g = 96,2%; 1 Fe: 97,7 l = 5422,95 Mol Wasser.

24. Verdünnung zu je 75 g erfordert 72,65 und 72,70 ccm = 72,7 g = 96,93%. 1 Fe: 147,31 = 8176,06 Mol Wasser.

25. Nach Verdünnung auf je 100 g entstand bei der Vermischung der Lösungen ein Niederschlag, der sich nicht mehr löste; die dauernde Fällung erfolgt schon mit 97,5 und 97,8 ccm = 97,7 g = 97,7 %. 1 Fe: 197,3 l = 10951,37 Mol Wasser.

Im Gegensatz zu den beiden Laugen, die sich analog verhalten, wurde also bei den Karbonatlösungen ein Unterschied gefunden. In mäßiger Verdünnung — 22 l — wirken beide gleich, dann aber steigen die Prozentzahlen für Sodalösung sehr viel stärker an als die für Pottasche. Die weiteren quantitativen Versuche haben eine Verschiedenheit im Verhalten beider Karbonatlösungen bestätigt, wenn auch der Unterschied in den Prozentzahlen dabei nicht mehr auftrat. Welche Ursachen ihn hier bewirkten, konnte nachträglich nicht mehr ermittelt werden.

Es blieb nun noch zu prüfen, ob Ammoniak und Ammonkarbonat eine besondere Stellung einnehmen oder sich den Laugen und Karbonaten anschließen.

#### 5. Fällung mit Ammoniaklösung Nr. 6.

26. Zu den Versuchen wurden immer 9,3 g Eisenlösung benutzt und wie früher Verdünnungen hergestellt. Die unverdünnten Lösungen verbrauchten 29,15 und 29,10 ccm, im Mittel = 29,1 g = 83,89 %. 1 Fe: 38,2 l = 2120,33 Mol Wasser. Die Flüssigkeit wurde beim Zusatz nach und nach dunkelrot, wie bei den Laugen vorher, dagegen stand jetzt über dem dauernden Niederschlag eine schwach gelblich gefärbte, also noch eisenhaltige Flüssigkeit, zu deren völliger Ausfällung noch etwas mehr Ammoniak notwendig war.

Der Verbrauch an Ammoniaklösung stellte sich nach Verdünnung der beiden Lösungen zu:

27. je 50 g auf 43,1 u. 43,1 ccm = 86,2 %. 1 Fe: 93,8 l = 5206,48 Mol.

28. je 75 g auf 64,8 u. 64,8 ccm = 86,4 %. 1 Fe: 139,5 l = 7743,11 Mol.

29. je 100 g auf 90,9 u. 89,3 ccm = 89,6 %. 1 Fe: 189,4 l = 10512,87 Mol.

Ammoniak erzeugt also, verglichen mit den Laugen, schon bei einem 10% geringeren Zusatz einen Niederschlag. Die Steigerung mit der Verdünnung ist aber dieselbe wie dort.

**6. Fällung mit Ammonkarbonat Nr. 7.**

30. Wieder wurden stets 9,3 g Eisenlösung benutzt und die Verdünnung wie vorher bewirkt. Die unverdünnte Lösung erfordert

16,35 und 16,40 ccm = 16,52 g = 97,8<sup>o</sup>/<sub>100</sub>. 1 Fe : 25,4 l = 1409,85 Mol

Verdünnt zu:

31. je 50 g = 51,4 und 51,6 ccm = 51,6 g = 103,2<sup>o</sup>/<sub>100</sub>.  
1 Fe : 50,7 l = 2814,16 Mol.

32. je 75 g = 77,37 und 77 30 ccm = 77,3 g = 103,1<sup>o</sup>/<sub>100</sub>.  
1 Fe : 151,9 l = 8431,39 Mol.

33. je 100 g = 104,50 u. 104,70 ccm = 104,6 g = 104,6<sup>o</sup>/<sub>100</sub>.  
1 Fe : 204,2 l = 11334,36 Mol.

Ammonkarbonat schließt sich also in seinem Verhalten den anderen Karbonaten an. Das Ergebnis dieser orientierenden Versuche vereinigt die folgende Tabelle I:

Tabelle I.

Nr.	1 Fe : Liter	= Mol H <sub>2</sub> O	% Zusatz	% aus Tab. II graphisch interpoliert
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>				
9.	23,2	1287,74	92,3	93,2
10.	99,7	5533,96	101,4	96,8
11.	164,1	9114,12	119,2	98,6
12.	221,6	12300,17	122,2	99,8
<b>NaOH</b>				
13.	54,5	3025,08	100,0	97,4
14.	110,7	6144,53	99,7	99,4
15.	166,2	9336,14	101,8	99,5
16.	225,6	12522,20	102,9	99,6
<b>KOH</b>				
17.	41,5	2303,50	95,2	
18.	98,8	5484,01	99,0	
19.	149,3	8287,07	99,9	
20.	200,6	11134,54	101,2	
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>				
21.	21,1	1171,18	92,5	94,4
22.	47,8	2653,19	93,2	96,3
23.	97,7	5422,95	96,2	100,1
24.	147,3	8176,06	96,3	101,3
25.	197,3	10951,37	97,7	102,6
<b>NH<sub>4</sub>OH</b>				
26.	38,2	2120,33	83,9	
27.	93,8	5206,48	86,2	
28.	139,5	7743,11	86,4	
29.	189,4	10512,87	89,7	(97,8?)
<b>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>				
30.	25,4	1409,85	97,8	96,6
31.	50,7	2814,16	103,2	97,1
32.	151,9	8431,39	103,1	100,7
33.	204,2	11334,36	104,6	101,9.

Überblickt man die Prozent-Zahlen der Tabelle, so fällt auf, daß bei mittleren Verdünnungen eine Verlangsamung in der Zunahme zu bestehen scheint, z. B. bei Nr. 18—19, 23—24, 27—28, 31, 32. Bei den weiteren quantitativen Versuchen hat sich die Erscheinung sehr deutlich feststellen lassen, die übrigens erst bei Zusammenstellung der Ergebnisse nach dem Abschluß der Versuche auffiel.

#### 7. Fällung mit Natronlauge Nr. 16.

Um die Reproduzierbarkeit der Versuche zu prüfen, wurde nach Monaten noch eine Reihe mit Natronlauge Nr. 16 und der Neubestimmten Eisenlösung Nr. 17 ausgeführt. Die Ergebnisse sind:

34. 9,25 Eisenlösung geben mit 42,1 ccm eine Trübung, die innerhalb 20 Minuten verschwindet. 46,8 und 46,7 ccm = 46,8 g fallen aus = 100 %. 1 Fe : 53,2 l = 2952,93 Mol Wasser.

35. Verdünnung zu je 50 g = 50,1 u. 50,35 ccm = 50,3 g = 100,6 %. 1 Fe : 97,4 l = 5406,30 Mol Wasser.

36. Verdünnung zu je 75 g = 76,2 u. 76,45 ccm = 76,4 g = 101,8 %. 1 Fe : 148,5 l = 8242,67 Mol Wasser.

37. Verdünnung zu je 100 g = 103,2 u. 103,1 ccm = 103,1 g = 103,1 %. 1 Fe : 200,2 l = 11112,34 Mol Wasser.

Die Zahlen stimmen mit den früheren durchaus überein, wie der Vergleich mit Nr. 13—16 ergibt.

#### 8. Fällung mit Barytlauge Nr. 18.

Endlich erschien es noch von Interesse, wie sich Barytlauge bei der Fällung verhalten würde. Es wurde daher mit der Lösung Nr. 18 eine ganz ähnliche Reihe ausgeführt.

38. 9,25 g der Eisenlösung Nr. 17 wurden mit dem Barytwasser titriert; nach Zusatz von 42,3 ccm tritt Trübung ein, die sich aber wieder vollständig auflöst. Erst mit 45,0 bzw. 44,7 ccm = 44,95 g = 97,82 % der berechneten Menge tritt ein dauernder Niederschlag auf. 1 Fe : 52,19 l = 2896,86 Mol Wasser.

Die Verdünnungen ergaben:

39. zu je 50 g = 48,8 und 49,1 ccm = 49,0 g = 98,0 %. 1 Fe : 97,1 l = 5389,65 Mol Wasser.

40. zu je 75 g = 73,6 und 73,8 ccm = 73,8 g = 98,4 %. 1 Fe : 146,8 l = 8148,31 Mol Wasser.

41. zu je 100 g = 99,3 und 99,7 g = 99,5 g = 99,5 %.  
1 Fe : 197,5 l = 10962,47 Mol Wasser.

Dies Ergebnis ist sehr überraschend, da man nach der allgemeinen Regel, daß Hydrosole von mehrwertigen Stoffen erheblich leichter und schon bei Zusatz viel geringerer Mengen gefällt werden als von einwertigen, ein ganz anderes Resultat hätte erwarten sollen! Denn das Hydrosol wird ja gebildet durch die Wirkung der OH', die gegen Cl im FeCl<sub>3</sub> ausgetauscht werden. Ist dieser Vorgang genügend erfolgt, so wird das Hydrol ausgefällt durch die Elektrolytwirkung sei es des gebildeten NaCl, sei es der der weiter zugesetzten z. B. NaOH, oder beider. Wenn nun diese Fällung bei Salzen einwertiger Kationen bei ca. 90 Proz. Zusatz eintritt, so sollte sie bei Gegenwart oder Zusatz von BaCl<sub>2</sub>, bezw. Ba(OH)<sub>2</sub>, also zweiwertiger Elektrolyte, schon früher erfolgen. In der Tat aber wirkt Barytwasser ganz analog wie Natron- und Kalilauge. Noch merkwürdiger ist, daß die saure Reaktion der Flüssigkeit bis unmittelbar vor Eintritt der Fällung deutlich nachweisbar bleibt. Beide Erscheinungen weisen darauf hin, daß man es hier gar nicht mit einfachen Neutralisierungsvorgängen bezw. Kolloidfällungen zu tun hat. Diese Fragen bilden den Gegenstand weiterer Untersuchungen, über die später berichtet werden wird.

Aus den bisherigen Versuchen geht deutlich hervor, daß die Verdünnung einen erheblichen Einfluß hat, indem immer mehr von dem Fällungsmittel notwendig wird, bei genügender Verdünnung auch über die berechnete Menge hinaus. Ferner daß individuelle Eigentümlichkeiten bestehen, doch nicht in erheblichem Maße, und daß sie sich mit zunehmender Verdünnung ausgleichen. Endlich daß die Erdalkalien hier den Alkalien gleich wirken.

Es würde falsch sein aus Einzelheiten schon jetzt Schlüsse zu ziehen, weil alle Reaktionen, bei denen Kolloide mitspielen, so sehr empfindlich gegen äußere Einflüsse sind, wie Konzentration, Temperatur, Zeit, zufällige Verunreinigung der Reagentien u. s. w., die erst durch mehrfache Wiederholungen ausgeschaltet werden können.

Daher wurde nun eine zweite Reihe mit anderen Lösungen begonnen, bei der die Aussagen der orientierenden Versuche überprüft, zugleich aber die erhaltenen Niederschläge quanti-

tativ untersucht werden sollten. Hierzu wurden zehnmal stärkere Lösungen angesetzt, um den Einfluß der Verdünnung auch nach der Seite größerer Konzentration festzustellen. Auch konnte dabei geprüft werden, ob die Ergebnisse von Lösungen, die längere Zeit bei größerer Verdünnung standen, andere sein würden als die von solchen, die erst unmittelbar vor der Mischung verdünnt wurden.

Bekannt ist ja, daß sich selbst Neutralsalzlösungen bei langem Stehen verändern<sup>1)</sup>; sobald Hydrolyse mitwirkt, sind die Veränderungen natürlich bedeutender. Es ist wahrscheinlich, daß wegen der langsam ablaufenden Vorgänge dabei z. B. eine 0,001 mol. Lösung, die längere Zeit gestanden hat, anders wirken wird als eine, die man frisch aus einer 0,1 mol. auf 0,001 verdünnte, weil in dieser die Vorgänge noch nicht ablaufen konnten. Doch hat man keine Vorstellung über die Größe dieses Einflusses.

Die letzte Kolonne in Tab. I enthält die Prozentzahlen, welche aus den Ergebnissen der Versuche mit konzentrierten Lösungen für die gleiche Verdünnung jeweils graphisch interpoliert worden sind. Außer bei Pottasche liegen die Zahlen alle niedriger, so daß in der Tat ein Einfluß zutage tritt. Doch wäre es verfrüht, mehr als diese Tatsache aus den Zahlen zu schließen. Einzelheiten müssen besonderen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Über die Art solcher zeitlichen Veränderungen geben die Analysen der Eisenchloridlösungen Nr. 1 und 17, 8 und 21 Aufschluß, die im Abstände von ca. 10 Monaten erfolgten, nachdem die Flüssigkeiten den heißen Sommer 1911 hindurch in großen (6 l) Flaschen, mit Korken verschlossen, gestanden hatten.

Der Gehalt und das Molekularverhältnis waren bei Nr. 1 und 17:

Nr. 1: 0,6008 % Fe + 1,1667 % Cl = 1 Fe : 3,0589 Cl,

„ 17: 0,6034 % Fe + 1,1744 % Cl = 1 Fe : 3,0659 Cl

und bei den konzentrierteren Lösungen 8 und 21:

Nr. 8: 4,0224 % Fe + 7,8184 % Cl = 1 Fe : 3,0625 Cl.,

„ 21: 4,0604 % Fe + 7,8826 % Cl = 1 Fe : 3,0580 Cl.

<sup>1)</sup> W. Spring, Archives des sciences physiques et naturelles, Genève 29 (1910), 145—156.

Beide Lösungen sind also etwas eingedunstet. Dabei ist aber das Komponentenverhältnis nicht gleich geblieben, sondern hat sich durch Ausfällung schwerlöslicher Stoffe, die als leichter Anflug auf dem Boden sichtbar sind, verändert. In der verdünnteren Lösung ist mehr Eisen als Chlor verschwunden, so daß sie saurer wurde, was verständlich ist, da man die Bildung basischer Produkte voraussehen kann. In der konzentrierten Flüssigkeit ist dagegen mehr Eisen als Chlor verschwunden, so daß sie basischer wurde, eine Erscheinung, die zu weiteren Untersuchungen dieser Dinge auffordert, da sie nicht ohne weiteres verständlich ist. Sicher ist, daß Veränderungen erfolgen, bei denen natürlich auch die Substanz des Glases beteiligt sein kann.

c) Versuche mit Eisenchloridlösung Nr. 8.

Mit den konzentrierteren Lösungen 8—12 wurden ebenfalls Titrationsen ausgeführt wie bisher. Die Verdünnungen wurden aber so bereitet, daß in der Mischung der berechneten Mengen Reagentien auf 1 Fe eine bestimmte Zahl Mol Wasser kam, 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000, 5000 und 10 000 Mol. Von der Eisenlösung Nr. 8 wurde immer die gleiche 0,01 Mol Fe enthaltende Menge genommen; da aber nicht die berechnete Menge Alkalilösung zur Fällung nötig war, sondern weniger davon, so liegen im Endgemisch weniger als die oben angegebenen Mol Wasser vor, z. B. 228 statt 250, 937 statt 1000 u. s. w., wie es aus der nachstehenden Zusammenstellung ersichtlich ist, in der gleich die Ergebnisse der Versuche angegeben sind. Die Versuchszahlen selbst sind bei den Versuchen gleicher Nummer im Bericht über die quantitativen Analysen im Teil B zu finden.

Tabelle II.

Nr.	1 Fe : Liter = Mol Wasser		%-Zusatz
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Nr. 10.		
42.	2,023	112,29	88,0
43.	4,341	240,93	91,2
44.	8,790	487,91	94,3
45.	12,994	721,27	90,8
46.	17,561	974,73	93,9
47.	26,392	1464,92	94,4
48.	35,316	1960,25	95,3
49.	95,078	4899,80	99,9
50.	181,750	10088,25	102,1

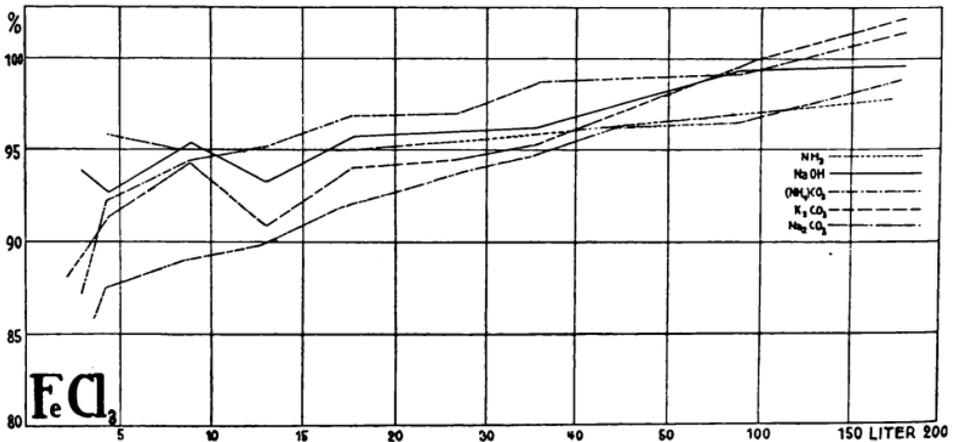
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ Nr. 9.			
51.	3,456	191,84	85,7
52.	4,119	228,65	87,4
53.	8,337	462,76	89,0
54.	12,573	697,86	89,8
55.	16,899	937,99	91,8
56.	25,767	1430,23	93,8
57.	34,605	1920,79	94,6
58.	87,718	4868,89	96,5
59.	178,684	9918,08	98,8

$\text{NaOH}$ Nr. 11.			
60.	2,813	156,11	93,9
61.	4,312	239,36	92,7
62.	8,773	486,93	95,3
63.	12,985	720,76	93,7
64.	17,853	990,99	95,7
65.	26,392	1464,92	95,9
66.	35,241	1956,07	96,2
67.	89,764	4982,50	99,4
68.	179,670	9822,93	99,5

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ Nr. 12.			
69.	3,004	166,74	87,1
70.	4,288	238,00	92,3
71.	8,698	482,79	94,3
72.	13,105	727,40	95,1
73.	17,661	980,31	96,8
74.	26,507	1471,31	96,9
75.	35,746	1984,15	98,7
76.	89,671	4977,28	99,3
77.	181,734	10087,39	101,4

$\text{NH}_4\text{OH}$ Nr. 19.			
78.	4,153	230,52	95,8
79.	8,471	470,19	95,0
80.	16,986	942,82	94,9
81.	173,923	9653,80	97,8

Die Ergebnisse der Versuche lassen sich bequem aus der graphischen Darstellung (Fig. 1), bei der die Verdünnungen



Figur 1.

in Litern als Abszissen, als Ordinaten die Prozentzahlen aufgetragen sind, entnehmen; zur Abkürzung der Länge des Kurvenbildes bedeutet: bis 20 l 1 cm = 5 l, bis 50 = 10 l, bis 200 = 50 l. Die Hydroxyde und die Karbonate verhalten sich je für sich im allgemeinen analog, unterscheiden sich aber im einzelnen voneinander dadurch, daß die Karbonate in konzentrierten Lösungen —  $v = 3-4$  l — schon in geringerer Menge fällen als die Laugen. Dafür steigt aber mit der Verdünnung die zur Fällung erforderliche Menge bei ihnen stärker an als bei den Laugen.

Merkwürdig ist das Verhalten der Kurven zwischen den Verdünnungen  $v = 5-30$  l. In den Verdünnungen 10--15 l wird weniger zur Fällung verbraucht als vorher und nachher, eine Erscheinung, die sich schon in den Vorversuchen schwach andeutete. An ihrer Tatsächlichkeit ist nicht zu zweifeln, da sie in allen Fällen auftritt. Doch bleibt sie vorerst unerklärt, da die Kurven, welche die Zusammensetzung der Bodenkörper mit steigender Verdünnung wiedergeben, wie sich später in Teil B zeigen wird, im gleichen Konzentrationsbereiche ganz stetig verlaufen. Die Erscheinung steht also nicht in direktem Zusammenhang mit der Zusammensetzung der Bodenkörper, sondern nur indirekt durch die Löslichkeit derselben. Bei der Ausfällung von Kolloiden ist ja die gleiche Erscheinung wohl bekannt, aber ebenfalls noch unerklärt.

Ferner mag noch auffallen, daß die Kurve für Soda der für Ammonkarbonat mehr entspricht als der für Pottasche, welche letztere der für Natronlauge parallel geht, besonders in der Gegend  $v = 10-20$  l. Die Analysen haben dafür eine Erklärung angedeutet.

Die Versuche mußten abgebrochen werden, da Herr Zuber plötzlich eine Stellung übernehmen konnte; daher fehlen die Kurven für Kalilauge ganz und für Ammoniak die mittleren Werte. Die Weiterführung wird den Gegenstand einer anderen Arbeit bilden.

### c) Versuche mit Ferrisulfatlösungen Nr. 13.

Aus demselben Grunde blieben auch die Versuche mit Ferrisulfat, durch welche der Einfluß des zweiwertigen Anions  $\text{SO}_4$  festgestellt werden sollte, unvollendet. Es liegen nur zwei

Reihen vor, von denen hier die Ergebnisse der Titrationsen in gleicher Anordnung wie bisher angeführt werden mögen.

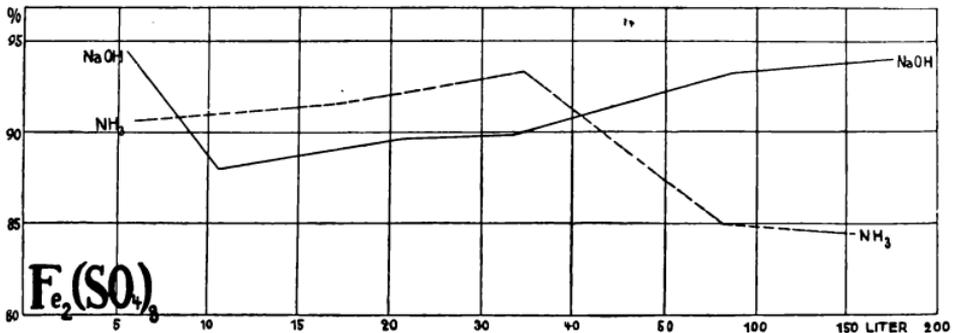
Angewandt stets 20,8 g Ferrilösung Nr. 13; Natronlauge Nr. 14.

Nr.	1 Fe : Liter =	Mol Wasser	%-Zusatz
82.	5,320	295,34	94,4
83.	10,550	585,60	87,9
84.	21,342	1184,62	89,5
85.	33,737	1872,56	89,8
86.	86,281	4789,10	93,2
87.	175,719	9753,49	93,9

$\text{NH}_4\text{OH}$  Nr. 12.

89.	5,986	332,36	90,5
90.	16,810	933,04	91,4
91.	34,211	1898,89	93,3
92.	80,168	4449,83	84,9
93.	155,721	8643,48	84,3.

Wie aus den zugehörigen Kurven (Fig. 2) hervorgeht, schließt sich die für Natronlauge im allgemeinen den mit Eisen-



Figur 2.

chloridlösung erhaltenen an. Wiederum liegt zwischen den Verdünnungen 10—30 l das Minimum, das aber viel ausgeprägter ist; auch dauert es länger, bis die Werte wiederum ansteigen. Der Wert für die konzentrierteste Lösung liegt am höchsten und wird offenbar erst bei Verdünnungen über 200 l von neuem erreicht.

Die Kurve für Ammoniak hat ganz anderen Charakter. Der Anstieg im Anfang bis 25 l findet sich beim Eisenchlorid in den Karbonatkurven bis etwa 8 l wieder. Das Minimum liegt hier aber bei größeren Verdünnungen, und der Abfall setzt sich durch das beobachtete Bereich hindurch fort. Die ganze Kurve erscheint gewissermaßen stark in die Länge gezogen.

Augenscheinlich verspricht die weitere Verfolgung der Untersuchung interessante Aufklärungen. Doch zeigen schon diese Versuche, daß in der Tat das zweiwertige Anion die Verhältnisse ganz erheblich beeinflusst.

Hier mögen noch einige Worte über das Ferrisulfat gestattet sein. In den Lehr- und Handbüchern findet man stets die Angabe, daß Ferrisulfat rote oder braune Lösungen gebe, daß es in Wasser, ähnlich wie Chromchlorid, schwer, d. h. mit sehr geringer Geschwindigkeit löslich sei, leichter oder vielmehr rascher, wenn etwas Ferrosalz zugegen ist; ferner sind viele basische Ferrisulfate verzeichnet. Wie die Analyse der Lösung Nr. 13 zeigt, liegt aber hier ein saures Salz vor mit  $1 \text{ Fe} : 2,3073 \text{ SO}_4$ , also noch mehr Schwefelsäure, als der Formel:  $\text{SO}_4 \cdot \text{Fe} \cdot \text{SO}_4\text{H}$  zukommen würde. Auch löst sich das Salz sehr leicht und reichlich in Wasser zu einer ganz farblosen, allmählich etwas grünlich werdenden Flüssigkeit, die täuschend einer Ferrosulfatlösung ähnlich sieht. Erst nach Wochen nahm sie einen Stich ins Rote an, nach Monaten wurde sie braunrot, blieb aber immer nur wenig gefärbt. Die Beobachtung wurde an zwei in verschiedenen Jahren von Kahlbaum bezogenen Präparaten gemacht, die sich in mit Korken verschlossenen Flaschen vorzüglich und ohne zu zerfließen gehalten haben. Sie stellen ein weißlichgelbes Pulver dar. Die Lösung ist vollkommen frei von Ferrosalz, von dem auch nach vielen Tagen in konzentrierten Lösungen nichts nachzuweisen ist. Man kann erhebliche Mengen konzentrierter Schwefelsäure zur konzentrierten Salzlösung zusetzen, ohne daß eine Fällung erfolgt. Danach scheinen saure Salze zu bestehen, von denen die Handbücher nichts vermerken, und die Angaben über Ferrisulfate der Korrektur zu bedürfen. Versuche in dieser Richtung sind bereits im Gange.

## B. Analytische Untersuchung der Fällungen.

Nachdem die Titrationsen einen ersten Einblick in die Erscheinungen gestattet hatten, wurde versucht, ihre Ursachen durch quantitative Analyse der Bodenkörper und Laugen festzustellen. Dazu wurden die ersten dauernden Niederschläge untersucht, welche nach den Erfahrungen der früheren, eingangs erwähnten Arbeiten Zwischenprodukte sein mußten,

entstanden durch den allmählichen Ersatz von Cl im  $\text{FeCl}_3$  durch OH, wobei zugleich die Bildung komplexer Körper, etwa durch Zusammenschluß komplexer Anionen und Kationen, zu erwarten war.

Um den schon bei den Titrationen bemerkten starken Einfluß der Verdünnung weiter aufzuklären, wurden die Umsetzungen mit 1,0 Mol Lösungen begonnen; die Fällungen in diesen mußten zugleich eine reichlichere Ausbeute an basischen und komplexen Verbindungen liefern als die verdünnten. Wieder wurden von der Eisenchloridlösung Mengen angewandt, welche gerade 0,01 Mol Fe oder ein Vielfaches davon enthielten, so daß die Resultate direkt vergleichbar sind. Durch Titration wurde zuerst bestimmt, wie viel der ebenfalls molekularen Lauge gerade einen Niederschlag erzeugte; dann wurden entsprechende Mengen der Reagentien in Bechergläser abgewogen, meist in einem tarierten dritten Becher zur Bildung des Niederschlages zügig zusammengegossen und mit möglichst wenig Wasser nachgespült, so daß die beabsichtigten Mengen Basis und Säure auch wirklich genau zusammentrafen.

Das gewogene Gemisch wurde an der Wasserluftpumpe mit möglichst schwachem Unterdrucke in eine tarierte Saugflasche filtriert; deren Wägung nach beendeter Filtration ergab das Gewicht des Filtrates. Die Zeit, welche seit der Mischung bis zur Beendigung der Filtration verstrichen ist, gibt das „Alter“ des Niederschlages an.

Durch quantitative Analyse wurde die prozentige Zusammensetzung gefunden, aus der man mit dem bekannten Gewichte des Filtrates die absoluten Mengen jedes Bestandteiles darin berechnen konnte. Da alles Eisen ausgefällt war, also die bekannte angewandte Menge davon — 0,01 Mol — vollständig im Bodenkörper enthalten ist, und da man aus der quantitativen Analyse das Molekularverhältnis der Komponenten darin ( $\text{Fe} = 1,0000$ ) kennt, so erhält man durch Multiplikation dieser Zahlen mit 0,01 mal dem jeweiligen Molekulargewicht die Gewichtsmengen der einzelnen Bestandteile in Gramm. Man kann also die Bilanz des Vorganges aufstellen, da die Summe der Bestandteile Fe, Cl, Alkali,  $\text{CO}_2$  u. s. w. in Lauge und Bodenkörper gleich der angewandten Menge sein muß, und so deren Verteilung zwischen Lauge und Bodenkörper angeben.

Man darf natürlich nicht erwarten, daß die Addition 100% ergibt, da sich die Versuchsfehler hier bei der Berechnung vom Kleinen aufs Große stark bemerkbar machen. Daher sind Differenzen von 4% beim Ziehen der Bilanz in der Methode begründet; auch größere sind ohne Bedeutung, wenn nur alle Bestandteile gleichartig betroffen werden, da es nur auf die relativen Vergleichswerte ankommt, die natürlich vom Fehler gleichmäßig beeinflußt werden. Die Verteilung wurde, wenn nicht offenbare Analysenfehler vorlagen, aus den gefundenen Werten berechnet.

Die Verdünnung der Ausgangslösungen, d. h. die Menge Wasser nach Abzug der festen Stoffe vom Reaktionsgemisch, angegeben als  $1 \text{ Fe} : x \text{ l} = y \text{ Mol H}_2\text{O}$ , war bekannt. Daher konnten daraus in einfacher Weise bestimmte Verdünnungen: 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000, 5000 und 10000 Mol Wasser: 1 Fe hergestellt werden, indem man zu den 0,01 Mol Fe und die äquivalenten Mengen Alkali enthaltenden Lösungen die berechneten Mengen Wasser hinzuwog. Es wurde darauf gesehen, beide Lösungen gleichartig zu verdünnen, indem das berechnete Quantum Wasser vor der Mischung auf sie pro rata verteilt wurde, so daß die Reaktion selbst in der gewünschten frisch bereiteten Verdünnung vor sich ging.

Jeder Versuch wurde doppelt angesetzt. Die eine Probe wurde sofort filtriert, die andere stand 3 Tage, so daß der Einfluß dieser Zeit festgestellt werden konnte.

Vom Filtrat und vom Bodenkörper, der durch Abnutschen von der Mutterlauge möglichst befreit, aber aus bekannten Gründen<sup>1)</sup> nicht ausgewaschen wurde, führte man immer je 2 Parallelanalysen aus.

Das Eisen wurde in der mit Säure gelösten Probe mit Ammoniak ausgefällt und als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gewogen; es ist zweckmäßig, die Eisenlösung in überschüssiges warmes Ammoniak einzugießen statt umgekehrt und zum Auswaschen mit etwas Ammoniak versetztes warmes Wasser zu nehmen.

Das Chlor wurde in einer besonderen Probe nach Rose durch Destillation mit konzentrierter Schwefelsäure, wie früher angegeben, bestimmt.

---

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 77 (1908), 230.

Aus den Filtraten erhielt man die Alkalien als Chloride oder Sulfate. Alkalibestimmungen machen häufig Schwierigkeiten, besonders bei Gegenwart von viel Ammonsalzen, wie in anderen Untersuchungen über Aluminiumverbindungen sehr störend empfunden wurde, weil beim Eindampfen im Tiegel das Überkriechen kaum verhindert werden kann. Als praktisch erwies es sich daher, die Flüssigkeit schließlich in kleinen Bechergläsern von ca. 50 ccm Inhalt auf dem Sandbade zur Trockne zu bringen, in denen das Hochkriechen nicht schadet, da der Rand niemals erreicht wird. Auf einer Asbestplatte werden die Ammonsalze verjagt, wobei man durch Anfächeln mit einer zweiten Flamme das Sublimat von den Wänden des Gläschens entfernt. Nach dem Erkalten werden die zurückgebliebenen Salze mit Wasser in einen Tiegel übergeführt, in dem nun das Eindunsten und Erhitzen ohne Störung erfolgt. Schlecht gearbeitete Bechergläschen springen zuweilen beim Anfächeln, doch ist dies ohne Bedeutung, da die trockenen Salze nicht durch die Sprünge hindurch dringen und mit Wasser doch quantitativ in den Tiegel gebracht werden können. Das Verfahren hat sich seit Jahren bei mehreren Hundert Bestimmungen gut bewährt.

Ammoniak wurde mit Lauge abgetrieben und in normierter Säure aufgefangen.

Die Kohlensäure bestimmte man nach Fresenius durch Austreiben mit Salzsäure und Absorption in Natronkalk.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen bestätigten die vorhergehenden orientierenden Titrations und ergaben weitere wichtige Gesichtspunkte.

### 1. Fällungen mit Pottaschelösung Nr. 10.

42.

27,78 g  $\text{FeCl}_3$ -Lösung erfordern 17,2 und 17,3 ccm = 19,64 g = 88,05%;  
1 Fe: 2,023 l = 112,29 Mol Wasser.

Gleiche Mengen werden zu den quantitativen Versuchen genommen; die Filtration ist 15 Minuten nach erfolgter Mischung beendet, also Alter des Bodenkörper = 15 Minuten. Menge des Filtrates: 17,5 g.

Angewandt: 1 Cl: 0,8805 K (88,05% der äquivalenten Menge!).

Analyse des frischen Niederschlages:

a) frisch. 17,5 g Filtrat, aufgefüllt auf (73,20) g :

angewandt g	gefunden g	% mittel		Molverhältnis	
Filtrat:					
13,4712	0,6233	AgCl			
11,8772	0,5490	AgCl	1,144 Cl	1,0000	
13,6805	0,3268	KCl			
12,4533	0,2977	KCl	1,253 K	0,9835	
Bodenkörper:					
2,7593	0,1596	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,2440	KCl			
2,1528	0,1254	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,059 Fe	1,0000	
	0,1916	KCl	4,652 K	1,6369	0,8909
2,0404	0,3900	AgCl			
2,0090	0,3852	AgCl	4,736 Cl	1,8374	1,0000
3,0710	0,0989	CO <sub>2</sub>			
2,3123	0,0718	CO <sub>2</sub>	3,163 CO <sub>2</sub>	0,9889	0,5382

b) Nach 3 Tagen; 19,9 g Filtrat, aufgefüllt zu (79,80) g, schwach alkalisch, nur Spuren CO<sub>2</sub>:

angewandt g	gefunden g	% mittel		Molverhältnis	
Filtrat:					
10,7350	0,4867	AgCl			
9,1044	0,4203	AgCl	1,132 Cl	1,0000	
8,7624	0,2083	KCl			
7,0025	0,1667	KCl	1,247 K	0,9996	
Bodenkörper, CO <sub>2</sub> frei:					
1,7587	0,1150	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,1703	KCl			
2,5980	0,1691	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,563 Fe	1,0000	
	0,2520	KCl	5,082 K	1,5909	0,8717
2,0992	0,4189	AgCl			
2,0933	0,4771	AgCl	5,287 Cl	1,8250	1,0000

Aus diesen Analysenzahlen läßt sich die Bilanz der Reaktion folgendermaßen ziehen.

	Fe	Cl	K	CO <sub>2</sub>
angewandt:	1,1170	2,1716	2,1633	1,8140
gefunden:				
a) in 73,2 g Filtr.: im BK (1 Fe : 1,8374 Cl : 1,6369 K : 0,9889 CO <sub>2</sub> ; 1 Fe = 0,02 Mol)	—	0,8374	0,9174	—
	1,1170	1,3031	1,2800	0,3956
zusammen:		2,1405	2,1974	0,3956
% des angewandten:		98,6	101,6	—
b) in 79,8 Filtrat:	—	0,9031	0,9954	—
im BK (1 Fe : 1,6916 Cl : 1,5909 K; Fe = 0,02 Mol)	1,1170	1,1996	1,2441	—
zusammen:		2,1027	2,2395	
% des angewandten		96,8	103,5	
in BK b. + oder —:		— 0,1035	— 0,0359	
Verteilung in den BK	a) 100	60,8	58,2	21,8
der in % vorhand. Mengen	b) 100	57,0	55,6	—

Diese Berechnungsart ist in der ganzen Arbeit durchgeführt worden. Weiterhin werden nur die Ergebnisse mitgeteilt werden; da die ganze Menge des Eisens immer im

Bodenkörper vorliegt, so kann dessen Angabe entbehrt werden. Auch wird bei „b. nach 3 Tagen“ nur der BK angegeben, weil dessen Änderungen das Interesse beanspruchen. BK bedeutet Bodenkörper, Ft = Filtrat.

In den Bodenkörpern befinden sich noch erhebliche Mengen K und Cl, 1,6 bzw. 1,8 Mol, im frischen auch noch viel  $\text{CO}_2$ , fast 1 Mol. Dies ist bemerkenswert, weil ja schon 88% der äquivalent berechneten Menge Pottaschelösung zugegeben worden sind, die Reaktion sich also dem Endzustande schon nahe befindet, wie man sofort erkennt, wenn man sich vorstellt, eine Ausfällung werde fraktioniert in Zehnteln der äquivalenten Mengen vorgenommen. Dann sind hier überhaupt nur noch 2 Fraktionen zu fassen: zu 0,9 und 1,0. Da derartige Vorgänge gegen Ende zu gewöhnlich schneller verlaufen als im Anfange, befindet man sich hier in einem relativ labilen Gebiete, wo die Einzelvorgänge weniger klar hervortreten. Anders ist dies bei Lösungen, welche „schon mit geringen Mengen eines Reagens ausfallen, bei denen man also eine reichliche Zahl Fraktionen fassen kann; dann erkennt man den Reaktionsmechanismus sehr deutlich. Dies trifft z. B. zu bei Kupfersulfatlösungen, die bereits bei Zugabe von etwa 0,02 bis 0,04 der äquivalenten Mengen Alkalien Niederschläge geben, so daß die quantitative Verfolgung der Fraktionen zehntelmolekülweise möglich ist; die Untersuchung dieses Falles, welche von Herrn Griebach ausgeführt wird, geht der Vollendung entgegen und soll später veröffentlicht werden. Aus ihr geht zweifelsfrei hervor, daß jeder der Bestandteile für sich im Bodenkörper vorhanden ist, also K und Cl (oder  $\text{SO}_4$ ) nicht als Kochsalz (oder Kaliumsulfat) zusammengefaßt werden dürfen; denn jeder hat seinen eigenen Gang im Laufe der Fraktionierung unabhängig vom anderen, während anderenfalls offenbar K mit Cl oder  $\text{SO}_4$  zugleich zu- oder abnehmen müßte. Beim Kupfersulfat gehen beide aber sogar gegeneinander! Auch bei den Ferrisalzfällungen ist ähnliches in geringerem Maße zu bemerken.

Nunmehr wurden, wie beschrieben, die Verdünnungen hergestellt und ebenso analysiert. Es dürfte genügen, das Zahlenmaterial ohne weitere Erklärung zu geben, da die Einzelheiten jetzt verständlich sein dürften.

43. V = 250 Mol.

13,88 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 13,85 g H<sub>2</sub>O.  
 11,01 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung + 10,06 g H<sub>2</sub>O = 21,07 g.  
 Titration: 17,0 u. 17,6 ccm = 19,2 g = 91,24%  
 1 Fe : 4,341 l = 240,93 Mol H<sub>2</sub>O.

44. V = 500 Mol.

13,88 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 53,81 g H<sub>2</sub>O.  
 11,01 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung + 29,02 g H<sub>2</sub>O = 40,03 g.  
 Titration: 35,7 und 35,7 ccm = 37,70 g = 94,17%  
 1 Fe : 8,790 l = 487,91 Mol H<sub>2</sub>O; 1 Cl : 0,9417 K.

Analysen: a) frisch. 86,6 g Filtrat. 50 Min. alt.

angewandt g	gefunden g	% mittel	Molverhältnis
-------------	------------	----------	---------------

Filtrat:

9,6888	0,3491	AgCl		
10,0826	0,3634	AgCl	0,891 Cl	1,0000
11,4736	0,2149	KCl		
10,1333	0,1900	KCl	0,983 K	0,9997

Bodenkörper:

1,4500	0,0627	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0386	KCl			
0,8911	0,0385	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,023 Fe	1,0000	
	0,0239	KCl	1,401 K	0,6620	0,8516
1,4188	0,0858	AgCl			
1,9144	0,1152	AgCl	1,492 Cl	0,7775	1,0000
1,6590	0,0065	CO <sub>2</sub>			
2,4486	0,0096	CO <sub>2</sub>	0,392 CO <sub>2</sub>	0,1646	0,2116

b) nach 3 Tagen.

Filtrat:

12,4879	0,5725	AgCl		
7,1739	0,3288	AgCl	1,133 Cl	1,0000
10,7495	0,2548	KCl		
10,6645	0,2522	KCl	1,242 K	0,9931

Bodenkörper, CO<sub>2</sub> frei:

1,7294	0,1084	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0425	KCl			
1,9537	0,1226	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,387 Fe	1,0000	
	0,0481	KCl	1,290 K	0,4200	0,6909
1,6092	0,1100	AgCl			
1,9907	0,1364	AgCl	1,693 Cl	0,6079	1,0000

	Cl	K	CO <sub>2</sub>
Bilanz. Angew.:	1,0858	1,1134	0,8541
a) 86,6 Ft	0,7720	0,8510	—
BK	0,2757	0,2588	0,0987

Sa.:	1,0477	1,1098	
------	--------	--------	--

% angew.:	96,5	99,7	
b) BK	0,2156	0,1642	—
+ oder —:	— 0,0601	— 0,0940	
Verteilung in %:			
BK a)	26,3	23,3	11,6
BK b)	20,6	14,8	—

Die Verdünnung auf etwa das Vierfache bewirkt, daß 6% mehr Alkalilösung notwendig sind, und daß die Menge der Bestandteile im Bodenkörper auf die Hälfte sinkt.

45. V = 750 Mol.

13,88 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 66,01 g H<sub>2</sub>O.  
 11,01 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung + 47,98 g H<sub>2</sub>O = 58,99 g Flüssigkeit.  
 Titration: 52,4 u. 52,2 ccm; mittel = 53,6 g = 90,86%.  
 1 Fe : 12,99 l = 721,27 Mol H<sub>2</sub>O.

46. V = 1000 Mol.

13,88 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 92,08 g H<sub>2</sub>O.  
 11,01 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung + 66,40 g H<sub>2</sub>O = 77,95 g.  
 Titration: 72,0 u. 72,0 ccm; mittel: 73,25 g = 93,97%.  
 1 Fe : 17,56 l = 974,73 Mol H<sub>2</sub>O; 1 Cl : 0,9397 K.

Analysen: a) frisch. 173,5 g Ft.

angewandt g	gefunden g		% mittel	Molverhältnis	
Filtrat:					
9,3600	0,2135	AgCl			
8,4770	0,1940	AgCl	2,285 Cl	1,0000	
4,7734	0,0547	KCl			
5,4138	0,0622	KCl	1,147 K	0,9650	
Bodenkörper:					
1,8810	0,0952	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0228	KCl			
1,0677	0,0539	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,535 Fe	1,0000	
	0,0130	KCl	0,637 K	0,2574	0,6455
1,3988	0,0504	AgCl			
1,6021	0,0582	AgCl	0,895 Cl	0,3987	1,0000
1,8726	0,0020	CO <sub>2</sub>			
1,0184	0,0012	CO <sub>2</sub>	0,112 CO <sub>2</sub>	0,0403	0,1011
b) nach 3 Tagen.					
Filtrat:					
26,6386	0,5845	AgCl			
22,0391	0,4838	AgCl	2,195 Cl	1,0000	
32,0722	0,3643	KCl			
23,6761	0,2702	KCl	1,136 K	0,9973	
Bodenkörper:					
3,2985	0,1833	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0487	KCl			
3,1894	0,1817	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,936 Fe	1,0000	
	0,0476	KCl	0,778 K	0,2825	0,7464
1,3988	0,0535	AgCl			
1,4442	0,0552	AgCl	0,946 Cl	0,3785	1,0000
Bilanz. Angew.:					
		Cl	K	CO <sub>2</sub>	
a) 173,5 Ft	0,9806	1,0858	1,1110	0,8523	
BK	0,1413	0,9806	1,0439	—	
	Sa.:	1,1219	1,1446	0,0242	
% angew.:	103,2	103,0			
b) BK	0,1342	0,1104			
+ oder —:	— 0,0071	+ 0,0097			
Verteilung in %:					
BK a)	12,6	8,8	2,8		
BK b)	11,9	9,6	—		

Die im Bodenkörper zurückgebliebenen Mengen haben wieder abgenommen. Aber auch in den Veränderungen nach 3 Tagen ist ein Unterschied vorhanden. Im ersten Versuch 42 war die Abnahme beider Komponenten stark und überwog beim Cl in der Verdünnung 500; Versuch 44 war sie geringer, überwog aber beim Kalium, hier bei  $V = 1000$ ; Versuch 46 ist sie wieder verringert beim Cl, während beim K eine Zunahme erfolgt. Die Mengen Kohlensäure nehmen stark ab.

47.  $V = 1500$  Mol.

13,88 g  $\text{FeCl}_3$  Lösung + 144,25 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 11,01 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  Lösung + 104,86 g  $\text{H}_2\text{O} = 115,87$  g.  
 Titration: 109,4 g = 94,42%.  
 1 Fe : 26,39 l = 1464,9 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ .

48.  $V = 2000$  Mol.

13,88 g  $\text{FeCl}_3$  Lösung + 196,41 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 11,01 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  Lösung + 142,77 g  $\text{H}_2\text{O} = 153,78$  g.  
 Titration: 146,2 u. 146,8 = mittel 146,5 g = 95,26%.  
 1 Fe : 35,39 l = 1960,25 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1 Cl : 0,9526 K.

Analysen: a) frisch 359,7 g Ft. neutral, wasserhell. 70 Min. alt.  
 angewandt g            gefunden g            % mittel            Molverhältnis

Filtrat:

15,5172	0,1687	$\text{AgCl}$		
17,4732	0,1884	$\text{AgCl}$	0,268 Cl	1,0000
25,1816	0,1400	KCl		
16,5498	0,0924	KCl	0,292 K	0,9893

Bodenkörper:

2,2032	0,1223	$\text{Fe}_2\text{O}_3$			
	0,0163	KCl			
1,9711	0,1096	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,886 Fe	1,0000	
	0,0142	KCl	0,383 K	0,1407	0,6586
2,2169	0,0473	$\text{AgCl}$			
1,4563	0,0310	$\text{AgCl}$	0,527 Cl	0,2137	1,0000

b) nach 3 Tagen.

Filtrat:

24,9877	0,1467	KCl		
16,0142	0,0943	KCl	0,308 K	0,9900
20,0016	0,2283	$\text{AgCl}$		
17 1052	0,1954	$\text{AgCl}$	0,282 Cl	1,0000

Bodenkörper:

1,4914	0,0938	$\text{Fe}_2\text{O}_3$			
	0,0124	KCl			
2,3647	0,1486	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4,397 Fe	1,0000	
	0,0195	KCl	0,434 K	0,1411	0,6636
1,4901	0,0358	$\text{AgCl}$			
	0,0343	$\text{AgCl}$	0,593 Cl	0,2127	1,0000

	Cl	K	CO <sub>2</sub>
Bilanz. Angew.:	1,0858	1,1262	0,8640
a) 359,7 Ft	0,9634	1,0509	—
BK	0,0949	0,1142	—
	<hr/>	<hr/>	
Sa.:	1,0583	1,1651	
% d. angew.	97,5	96,7	
b) BK	0,0754	0,0551	
+ oder —	— 0,0196	— 0,0590	
Verteilung:			
a) BK	8,9	9,8	
b) BK	7,1	4,7	

Die Mengen Cl und K nehmen weiter ab, CO<sub>2</sub> ist ganz verschwunden. Diesmal nimmt auch K wieder stark ab.

49. V = 5000 Mol.

13,88 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 509,38 H<sub>2</sub>O.

11,01 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung + 370,28 H<sub>2</sub>O = 381,29 g.

Titration: 381,0 u. 381,5 g = mittel 381,25 g = 99,98%.

1 Fe : 90,08 l = 4899,80 Mol H<sub>2</sub>O; 1 Cl : 0,9908 K.

Analysen: a) frisch. 917,7 g Ft. neutral, wasserhell. 75 Min. alt.

angewandt g      gefunden g      % mittel      Molverhältnis

Filtrat:

27,1040	0,0698	KCl		
20,0183	0,0517	KCl	0,135 K	1,0129
26,7725	0,1307	AgCl		
24,0662	0,1181	AgCl	0,121 Cl	1,0000

Bodenkörper:

1,3553	0,1153	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0058	KCl			
1,6009	0,1370	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,968 Fe	1,0000	
	0,0081	KCl	0,245 K	0,0586	0,8282
1,5375	0,0181	AgCl			
1,4523	0,0171	AgCl	0,291 Cl	0,0768	1,0000

b) nach 3 Tagen.

Filtrat:

25,2043	0,1282	AgCl	0,126 Cl	1,0000
22,1841	0,0596	KCl		
22,9353	0,0618	KCl	0,141 K	1,0169

Bodenkörper:

1,4643	0,1121	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0058	KCl			
1,3639	0,1039	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,341 Fe	1,0000	
	0,0057	KCl	0,213 K	0,0571	0,7436
0,9912	0,0104	AgCl			
1,3742	0,0145	AgCl	0,260 Cl	0,0767	1,0000

	Cl	K	CO <sub>2</sub>
Bilanz. Angew.:	1,0858	1,1820	0,9068
a) 917,7 Ft	1,1117	1,2411	—
BK	0,0273	0,0229	—
	<hr/>	<hr/>	
Sa.:	1,1390	1,2640	

% d. angew.	104,9	106,9
b) BK	0,0272	0,0223
+ oder —:	— 0,0001	— 0,0006
Verteilung:		
BK a)	2,39	1,81
BK b)	2,38	1,81

50. V = 10000 Mol.

13,88 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 1030,99 H<sub>2</sub>O.

11,01 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung + 749,45 H<sub>2</sub>O = 760,46 g.

Titration: 776,2 u. 776,5 g = mittel 776,4 g = 102,09%.

1 Fe : 181,75 l = 10088,25 Mol H<sub>2</sub>O; 1 Cl : 1,0209 K.

Analysen: a) frisch. 1841,2 g Ft. neutral. 90 Min. alt.  
angewandt g      gefunden g      % mittel      Molverhältnis

Filtrat:

33,0288	0,0775	AgCl		
41,1391	0,0966	AgCl	0,058 Cl	1,0000
57,0966	0,0703	KCl		
44,9368	0,0554	KCl	0,065 K	1,0091

Bodenkörper:

1,6658	0,1671	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0034	KCl			
1,2475	0,1253	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,832 Fe	1,0000	
	0,0033	KCl	0,123 K	0,0250	0,6703
1,0155	0,0068	AgCl			
1,7494	0,0118	AgCl	0,162 Cl	0,0373	1,0000
2,0877	0,0134	CO <sub>2</sub>			
1,7428	0,0101	CO <sub>2</sub>	0,611 CO <sub>2</sub>	0,1104*)	2,9601

b) nach 3 Tagen.

Filtrat:

57,7883	0,1376	AgCl		
40,0265	0,0955	AgCl	0,059 Cl	1,0000
56,6248	0,0694	KCl		
57,6681	0,0725	KCl	0,065 K	1,0013

Bodenkörper:

1,2753	0,1263	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0030	KCl			
1,4161	0,1364	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,832 Fe	1,0000	
	0,0036	KCl	0,128 K	0,0268	0,7198
1,1128	0,0071	AgCl			
1,0147	0,0068	AgCl	0,162 Cl	0,0373	1,0000

Cl

K

CO<sub>2</sub>

Bilanz. Angew.:	1,0858	1,2070	0,9259
a) 1841,2 g Ft	1,0823	1,1805	—
BK	0,0132	0,0110	0,0066

Sa.:      1,0823      1,1915

% d. angew.	99,7	101,3
b) BK	0,0132	0,0105
+ oder —	± 0,0000	— 0,0005
Verteilung:		
BK a)	1,21	0,92
BK b)	1,21	0,88

\*) Dieser isolierte Wert ist in der Kurve nicht gezeichnet worden.

Die Änderung mit der Zeit ist in den beiden letzten Versuchen klein, was ja angesichts der geringen noch vorhandenen Mengen nicht anders sein kann. Von der Verdünnung 5000 an bleibt die Verteilung praktisch innerhalb der 3 Tage konstant, dagegen ist der Einfluß der Verdünnung selbst noch deutlich zu bemerken.

Allerdings kommt hier der Einfluß derselben nicht rein zur Geltung, weil ja zur Erzielung eines Niederschlages in den höheren Verdünnungen erheblich mehr Alkali nötig ist, dessen Menge vom ersten bis zum letzten Versuche um 14% zunimmt. Tatsächlich variieren also zwei Faktoren: die Masse des Wassers und die des Alkalis, doch läßt sich das hier nicht vermeiden, weil anders ein Niederschlag nicht zu erhalten ist. Trotzdem ist aber eins bemerkenswert! Wenn auch die absoluten Mengen Cl und K im Bodenkörper und die Verteilung der Komponenten stark geändert werden, so bleibt doch das Molekularverhältnis von Cl und K im Bodenkörper merkwürdig konstant. Wie die auf  $Cl = 1$  berechneten Werte bei den BK zeigen, schwankt es nur zwischen 0,65 und 0,89 K auf 1,0 Cl, im Durchschnitt der frischen Niederschläge 0,6984, der nach 3 Tagen 0,7394. Cl ist also immer im Überschuß, der in der Tat noch etwas größer ist, als er erscheint, weil Cl mit sehr großer Genauigkeit bestimmt wird, während man vom Alkali immer etwas zu hohe Werte erhält, wenn es wie hier am Ende mehrfacher Operationen aus der Summe aller Filtrate und Waschwässer bestimmt werden muß und somit alle Verunreinigungen enthält. Diese Konstanz über längere Versuchsstrecken ist bei den oben erwähnten Versuchen mit Kupfersulfat noch viel ausgeprägter; dort kann man zweifelsfrei erkennen, daß es sich um die Abscheidung bestimmter Verbindungen handelt.

Nunmehr seien zunächst die Versuche mit Sodalösung angeschlossen. Die Analysen und Berechnungen werden im folgenden in möglichst gekürzter Form gebracht, nachdem die Rechnungsart klar gelegt worden ist.

## 2. Fällungen mit Natriumkarbonatlösung Nr. 9.

13,88 g  $FeCl_3$  Lösung verbrauchen 22,4 u. 22,5 ccm, mittel 22,71 g = 85,74%. 1 Fe: 3,45 l = 191,84 Mol Wasser. 1 Cl: 0,8574 Na. Zum Versuche werden die doppelten Mengen genommen und die Sodalösung unter Umrühren rasch in die Eisenlösung eingegossen.

Analysen:

a) frisch. 45 Min. alt. 39,8 g Filtrat, schwach gelblich gefärbt.  
angewandt g gefunden g % mittel Molverhältnis

Filtrat:

13,5215	0,0030	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,016	Fe	
	1,1380	AgCl	2,08	Cl	1,0000
15,5628	0,0036	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,5462	NaCl	1,38	Na	1,0224

Bodenkörper:

2,6774	0,1233	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,1129	NaCl			
2,1494	0,0991	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,22	Fe	1,0000
	0,0904	NaCl	1,66	Na	1,2483
2,3910	0,3071	AgCl			0,8045
1,6188	0,2076	AgCl	3,17	Cl	1,5515
1,1798	0,0122	CO <sub>2</sub>			1,0000
3,2128	0,0322	CO <sub>2</sub>	1,02	CO <sub>2</sub>	0,4008
					0,2583

b) nach 3 Tagen.

Filtrat:

verunglückt.

Bodenkörper:

3,9981	0,1836	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,1679	NaCl			
1,9192	0,0881	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,21	Fe	1,0000
	0,0805	NaCl	1,65	Na	1,2485
4,1270	0,5072	AgCl			0,8378
3,3187	0,4074	AgCl	3,04	Cl	1,4903
2,5640	0,0005	CO <sub>2</sub>			1,0000
2,0218	0,0003	CO <sub>2</sub>	0,02	CO <sub>2</sub>	0,0068
					0,0045

	Cl	Na	CO <sub>2</sub>
Bilanz: BK a)	1,1037	0,5715	0,4792
BK b)	1,0569	0,5743	0,0081
+ oder -:	- 0,0468	+ 0,0028	- 0,4711
Verteilung in % a)	50,8	47,3	30,4
b)	48,7	47,6	0,5

52. V = 250 Mol.

13,88 g FeCl<sub>2</sub> Lösung + 3,47 g H<sub>2</sub>O.

27,65 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung + 6,48 g H<sub>2</sub>O = 34,13 g.

Titration: 27,1 u. 27,2 ccm = 28,2 g = 87,41%.

1 Fe: 4,12 l = 228,65 Mol H<sub>2</sub>O.

53. V = 500 Mol.

13,88 g FeCl<sub>2</sub> Lösung + 16,57 g H<sub>2</sub>O.

27,65 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung + 35,25 g H<sub>2</sub>O = 62,90 g.

Titration: 55,4 u. 55,7 ccm = 56,0 g = 89,03%.

1 Fe: 8,33 l = 462,76 Mol H<sub>2</sub>O; 1 Cl: 0,8903 Na.

Analysen: (Doppelte Mengen, wie Nr. 2.)

a) frisch. 50 Min. alt. 142,6 g Ft. schwach gelblich.  
angewandt g gefunden g % mittel Molverhältnis

Filtrat:

12,7742	0,0018	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	Fe	
	0,4241	AgCl	0,82	Cl	1,0000
12,3580	0,0018	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,1772	NaCl	0,56	Na	1,0589

**Bodenkörper:**

1,3714	0,0297	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	0,0180	NaCl				
1,8867	0,0413	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,52 Fe	1,0000		
	0,0249	NaCl	0,52 Na	0,8256	0,7334	
1,3995	0,0616	AgCl				
1,1597	0,0510	AgCl	1,09 Cl	1,1256	1,0000	
1,0402	0,0066	CO <sub>2</sub>				
1,3354	0,0079	CO <sub>2</sub>	0,61 CO <sub>2</sub>	0,5109	0,4539	

b) nach 3 Tagen.      Filtrat verunglückt.

**Bodenkörper:**

2,7724	0,1020	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	0,0436	NaCl				
2,4831	0,0913	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,57 Fe	1,0000		
	0,0389	NaCl	0,62 Na	0,5829	0,6923	
2,5328	0,1408	AgCl				
1,9754	0,1098	AgCl	1,37 Cl	0,8419	1,0000	

		Cl	Na	CO <sub>3</sub>
Bilanz: BK a.		0,7879	0,3749	0,4438
BK b.		0,5970	0,2681	—
+ oder —:	—	0,1909	— 0,1068	— 0,4438
Verteilung in % a)	36,28		29,89	27,13
b)	27,49		21,38	—

54. V = 750 Mol.

13,88 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 30,97 g H<sub>2</sub>O.  
 27,65 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung + 65,89 g H<sub>2</sub>O = 93,52 g.  
 Titration: 82,8 und 82,5 ccm, mittel 83,97 g = 89,78 %.  
 1 Fe: 12,58 l = 697,86 Mol. H<sub>2</sub>O.

55. V = 1000 Mol.

13,88 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 44,97 g H<sub>2</sub>O.  
 27,65 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung + 95,66 g H<sub>2</sub>O = 123,31 g.  
 Titration: 111,5 u. 111,9 ccm; mittel: 113,26 g = 91,85 %.  
 1 Fe: 16,89 l = 937,99 Mol H<sub>2</sub>O; 1 Cl: 0,9185 Na.

**Analysen:**

a) frisch. 45 Min. alt. 170,6 g Ft. klar, Fe frei, schwach alkal.  
 angewandt g      gefunden g      % mittel      Molverhältnis

**Filtrat:**

4,7011	0,0893	AgCl		
5,8205	0,1105	AgCl	0,48 Cl	1,0000
12,9494	0,1020	NaCl		
11,8100	0,0923	NaCl	0,31 Na	1,0130

**Bodenkörper:**

1,5231	0,0482	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
1,7024	0,0538	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,21 Fe	1,0000	
1,4345	0,0334	AgCl			
1,2815	0,0344	AgCl	0,66 Cl	0,4727	1,0000
1,3525	0,0179	NaCl			
1,5624	0,0211	NaCl	0,53 Na	0,5774	1,2214
2,7145	0,0229	CO <sub>2</sub>			
2,2042	0,0185	CC <sub>2</sub>	0,84 CO <sub>2</sub>	0,4829	1,0240

b) 3 Tage alt. 168,2 g schwach alkalisch; mit Barytwasser  
 schwach CO<sub>2</sub>-  
 angewandt g gefunden g % mittel Molverhältnis

**Filtrat:**

19,1198	0,4259	AgCl		
22,5208	0,5012	AgCl	0,55 Cl	1,0000
14,2514	0,1417	NaCl		
13,0452	0,1293	NaCl	0,39 Na	1,0932

**Bodenkörper:**

2,2542	0,0728	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0308	NaCl			
1,9953	0,0651	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,27 Fe	1,0000	
	0,0270	NaCl	0,53 Na	0,5722	1,4570
1,8547	0,0426	AgCl			
2,5136	0,0578	AgCl	0,56 Cl	0,3927	1,0000
4,2654	0,0027	CO <sub>2</sub>			
3,3804	0,0025	CO <sub>2</sub>	0,07 CO <sub>2</sub>	0,0883	0,0976
		Cl	Na	CO <sub>2</sub>	
Bilanz: BK a.	0,1676		0,1328	0,2908	
BK b.	0,1392		0,1316	0,0230	
+ oder —:	— 0,0284		— 0,0008	— 0,2673	
Verteilung in % a)	15,43		20,53	34,41	
b)	12,82		20,34	2,03	

**56. V = 1500 Mol.**

13,88 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 73,78 H<sub>2</sub>O.  
 27,65 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung + 156,94 H<sub>2</sub>O = 184,59 g.  
 Titration: 171,6 u. 172,0 ccm; mittel: 173,17 g = 93,81%  
 1 Fe : 25,76 l = 1430,23 Mol H<sub>2</sub>O.

**57. V = 2000 Mol.**

13,88 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 102,8 g H<sub>2</sub>O.  
 27,65 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung + 218,2 g H<sub>2</sub>O = 245,86 g.  
 Titration: 231,3 u. 231,0 ccm; mittel: 232,54 g = 94,58%  
 1 Fe : 34,60 l = 1920,79 Mol H<sub>2</sub>O; 1 Cl : 0,9458 Na.

**Analysen:**

a) frisch. 80 Min. alt. 281,3 g Ft.  
 angewandt g gefunden g % mittel Molverhältnis

**Filtrat:**

35,4747	0,4118	AgCl		
24,6107	0,2860	AgCl	0,29 Cl	1,0000
31,5671	0,1479	NaCl		
25,7134	0,1199	NaCl	0,18 Na	0,9863

**Bodenkörper:**

1,6590	0,0592	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0165	NaCl			
1,5442	0,0538	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,47 Fe	1,0000	
	0,0135	NaCl	0,37 Na	0,3623	1,1998
1,7906	0,0342	AgCl			
3,0212	0,0578	AgCl	0,47 Cl	0,3020	1,0000
2,5014	0,0204	CO <sub>2</sub>			
2,1183	0,0174	CO <sub>2</sub>	0,82 CO <sub>2</sub>	0,4212	1,3949

b) nach 3 Tagen.		Filtrat:			
33,7891	0,3936	AgCl			
26,3145	0,3067	AgCl	0,29 Cl	1,0000	
22,3313	0,1068	NaCl			
32,3887	0,1540	NaCl	0,19 Na	1,0035	
Bodenkörper:					
2,3182	0,0990	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0328	NaCl			
2,5088	0,1073	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,99 Fe	1,0000	
	0,0348	NaCl	0,55 Na	0,4477	1,9702
1,3588	0,0237	AgCl			
2,1113	0,0368	AgCl	0,43 Cl	0,2273	1,0000
		Cl	Na	CO <sub>2</sub>	
Bilanz: BK a.	0,1070		0,0833	0,1853	
BK b.	0,0805		0,1029	—	
+ oder —:	— 0,0265		+ 0,0186	— 0,1853	
Verteilung in % a)	9,85		12,55	21,32	
b)	7,41		15,44	—	

58. V = 5000 Mol.

13,88 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 275,4 g H<sub>2</sub>O.

27,65 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung + 585,86 g H<sub>2</sub>O = 613,51 g.

Titration: 591,2 u. 591,0 ccm; mittel: 592,1 g = 96,51%.

1 Fe : 87,72 l = 4868,89 Mol H<sub>2</sub>O; 1 Cl : 0,9651 Na.

Analysen:

a) frisch.	2 Stunden alt.	881,1 g Ft.	spurenweise sauer.	
angewandt g	gefunden g	% mittel	Molverhältnis	

Filtrat:

42,4977	0,1969	AgCl		
46,4918	0,2154	AgCl	0,11 Cl	1,0000
27,3110	0,0421	NaCl		
26,0563	0,0402	NaCl	0,06 Na	0,8161

Bodenkörper:

1,2874	0,1229	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	0,0259	NaCl		
0,8482	0,0811	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,68 Fe	1,0000
	0,0171	NaCl	0,79 Na	0,2879
0,6447	0,0132	AgCl		
0,8849	0,0181	AgCl	0,51 Cl	0,1193
0,8428	0,0167	CO <sub>2</sub>		
0,7631	0,0151	CO <sub>2</sub>	1,98 CO <sub>2</sub>	0,3761

b) nach 3 Tagen.

Filtrat:

30,7882	0,1504	AgCl		
24,8329	0,1212	AgCl	0,12 Cl	1,0000
49,3389	0,0969	NaCl		
37,3241	0,0732	NaCl	0,08 Na	0,9855

Bodenkörper:

1,7324	0,0761	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	0,0180	NaCl		
1,0860	0,0479	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,08 Fe	1,0000
	0,0114	NaCl	0,41 Na	0,3241
1,9304	0,0234	AgCl		
1,4106	0,0171	AgCl	0,30 Cl	0,1534

	Cl	Na	CO <sub>2</sub>
Bilanz: BK a)	0,0667	0,1043	0,2608
BK b)	0,0544	0,0745	—
+ oder — :	+ 0,0121	+ 0,0083	— 0,2608
Verteilung in %	a) 6,14	15,34	29,41
	b) 5,01	10,96	—

59. V = 10000 Mol.

13,88 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 563,6 H<sub>2</sub>O.  
 27,65 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung + 1198,9 H<sub>2</sub>O = 1226,55 g.  
 Titration: 1212,9 u. 1212,3 g = 1212,6 g = 98,86 %.  
 1 Fe : 178,7 l = 9918,9 Mol H<sub>2</sub>O ; 1 Cl : 0,9986 Na.

Analysen:

a) frisch. 2 Stunden alt. 1795,1 g Ft. sehr schwach sauer.  
 angewandt g gefunden g % mittel Molverhältnis

Filtrat:

35,1463	0,0870	AgCl		
38,5355	0,0956	AgCl	0,061 Cl	1,0000
37,1211	0,0372	NaCl		
31,9331	0,0321	NaCl	0,039 Na	0,9931

Bodenkörper:

1,4122	0,1213	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0191	NaCl			
1,1130	0,0956	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,01 Fe	1,0000	
	0,0151	NaCl	0,53 Na	0,2154	3,6510
1,0437	0,0095	AgCl			
1,0009	0,0091	AgCl	0,22 Cl	0,0590	1,0000
0,8618	0,0116	CO <sub>2</sub>			
1,3044	0,0174	CO <sub>2</sub>	1,34 CO <sub>2</sub>	0,2831	4,7985

b) nach 3 Tagen.

Filtrat:

54,3563	0,1351	AgCl		
50,1350	0,1255	AgCl	0,062 Cl	1,0000
46,9840	0,0475	NaCl		
50,5289	0,0513	NaCl	0,040 Na	0,9959

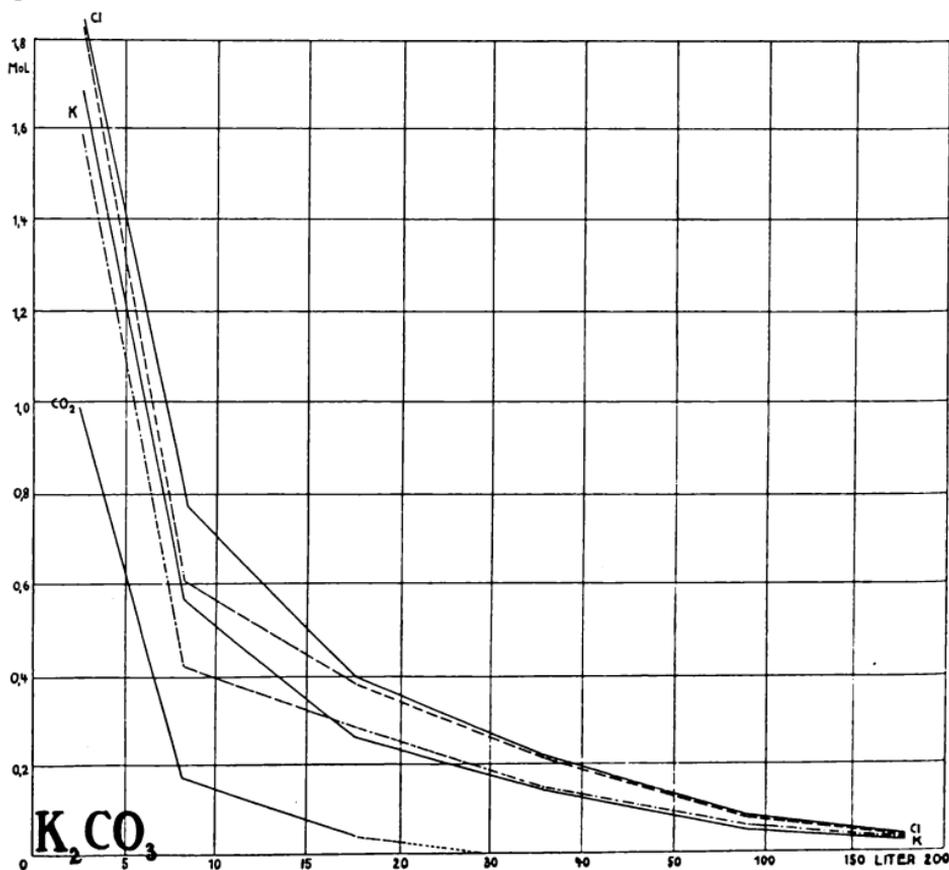
Bodenkörper:

1,3143	0,1124	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0177	NaCl			
1,1229	0,0962	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,99 Fe	1,0000	
	0,0151	NaCl	0,53 Na	0,2147	3,6173
2,2141	0,0202	AgCl			
1,6447	0,0150	AgCl	0,22 Cl	0,0594	1,0000

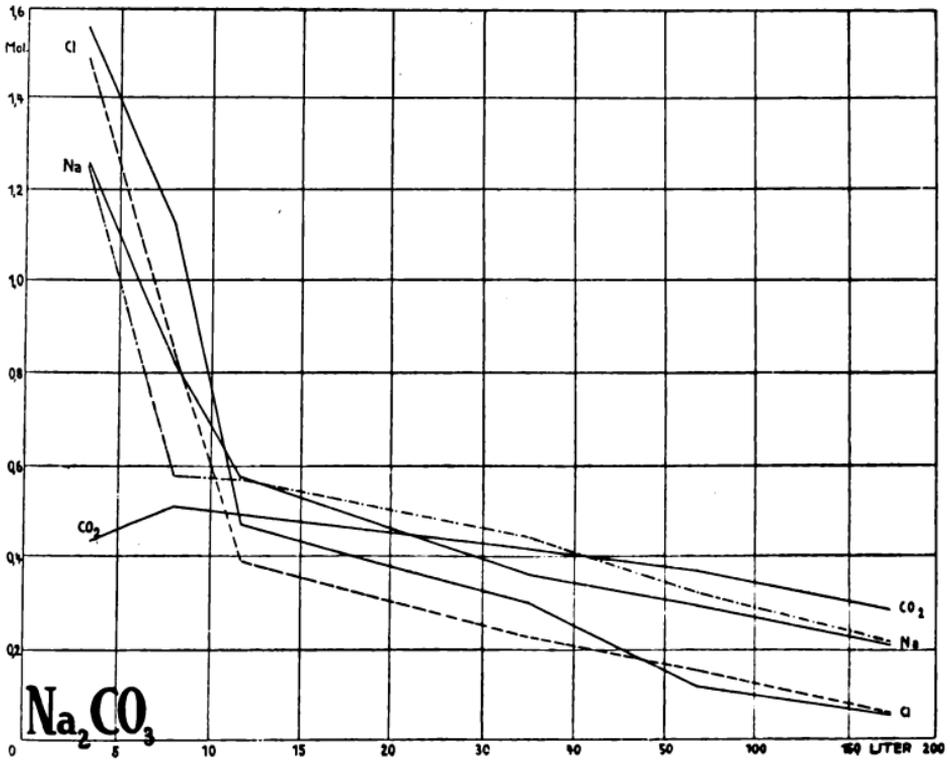
	Cl	Na	CO <sub>2</sub>
Bilanz: BK a)	0,0209	0,0495	0,1246
BK b)	0,0210	0,0494	—
+ oder — :	+ 0,0001	— 0,0001	— 0,1246
Verteilung in %	a) 1,92	7,11	13,71
	b) 1,93	7,09	—

Überblickt man diese Reihe mit Sodalösung, so fällt vor allem beim Vergleich mit der Pottaschereihe auf, daß bis zuletzt reichliche Mengen Natrium und Kohlensäure in den BK bleiben und nur Kohlensäure, nicht aber Na nach 3 Tagen stark vermindert ist. Das Verhältnis Na : Cl steigt hier stark

an, von 0,8—3,6, gleichmäßig im frischen und 3 Tage alten Präparat. Darin unterscheiden sich beide Reihen ganz charakteristisch. Die Verteilung der Komponenten entspricht zwar in der Größenordnung bei den verschiedenen Verdünnungen der bei Soda gefundenen, doch liegen die Zahlen hier im allgemeinen höher, auch für Cl. Bei den Kurven für Pottasche liegt die des Cl immer am höchsten, dann folgt K und CO<sub>2</sub>. Bei Soda ist die Reihenfolge am Anfange analog Cl→Na→CO<sub>2</sub>, am Schlusse aber genau umgekehrt: CO<sub>2</sub>→Na→Cl. Es liegt hier offenbar ein Einfluß der Kohlensäure vor, durch den der hohe Gehalt an Alkali bewirkt wird. Etwas ähnliches wurde bei den schon erwähnten Versuchen an Kupfersulfat beobachtet, bei denen sich CO<sub>3</sub> für SO<sub>4</sub> substituiert. Unerklärt bleibt aber vorerst, warum sich Kaliumkarbonat anders verhält als Natriumkarbonat. Sehr deutlich ergibt sich das aus den Kurvenbildern (Fig. 3 und Fig. 4), die im selben Maßstabe wie die früheren gezeichnet sind.



Figur 3.



Figur 4.

Die in Teil A erhaltenen Kurven für  $K_2CO_3$  und  $NaOH$  ergaben einen auffallenden Gang zwischen den Verdünnungen 5 und 30 l, der bei den für Soda und Ammonkarbonat erhaltenen nur schwach hervortrat. In dieser Gegend verlaufen die neuen Kurven ganz stetig und ohne ausgesprochene Besonderheiten. Der Unterschied liegt nur darin, daß viel mehr  $Na$  und  $CO_2$  vorhanden bleibt als bei  $K_2CO_3$ . Diese Verdünnungen umfassen den starken Abfall des Gehaltes an Chlor und Alkali, mit deren Menge die Löslichkeit der entstehenden Produkte somit zusammenhängt. Die Kurven zeigen den Gehalt an, bei dem die Produkte eben ausfallen, sind also untere Grenzwerte. Produkte mit höherem Gehalte bleiben gelöst; denn der Gehalt nimmt ja bei der Reaktion mit der Zeit im allgemeinen ab.

Daß sich bei den Sodakurven die Linien für  $Na$  und  $Cl$  schneiden, nicht aber bei denen für Pottasche, ist auf den individuellen Einfluß des Natriums zurückzuführen, wie sich aus der folgenden Reihe ergibt. Dieser bewirkt auch, daß der bei

$K_2CO_3$  so regelmäßige Kurvenzug bei  $Na_2CO_3$  gestört erscheint, zwischen 10 und 50 l gewissermaßen nach oben eingedrückt. Der Gang der Kurven bietet dem aufmerksamen Betrachter noch mehrere andere Probleme, doch mögen sie vorerst nur als Aufforderung zu weiteren Versuchen angesehen werden, bei denen sich zeigen muß, inwiefern die Verhältnisse reproduzierbar sind.

**Fällungen mit Natronlauge Nr. 11.**

Bei den Titrationsversuchen hatte sich Natronlauge wie Pottasche verhalten; das traf auch hier wieder zu.

13,88 g  $FeCl_3$  verbrauchen 16,0 u. 16,0 ccm = 17,03 g der Lauge = 93,88%. 1 Fe: 2,811 = 156,11 Mol  $H_2O$ ; 1 Cl: 0,9388 Na. Gleiche Mengen dienen zu den quantitativen Untersuchungen.

Analysen:

a) frisch: 31,2 g Ft., aufgefüllt zu (59,97 g), 12 Min. alt.  
angewandt g      gefunden g      % mittel      Molverhältnis

**Filtrat:**

7,9093	0,3980	AgCl			
7,6567	0,3861	AgCl	1,24 Cl	"	1,0000
9,2135	0,1684	NaCl			
9,2044	0,1661	NaCl	0,71 Na		0,8897

**Bodenkörper:**

2,3976	0,1570	$Fe_2O_3$			
	0,1166	NaCl			
2,8185	0,1857	$Fe_2O_3$	4,59 Fe		1,0000
	0,1390	NaCl	1,93 Na		1,0184
1,7719	0,1979	AgCl			
1,4565	0,1646	AgCl	2,78 Cl		0,9528
					1,0000

b) nach 3 Tagen.

**Filtrat:**

12,9645	0,9284	AgCl			
10,5197	0,7530	AgCl	1,77 Cl		1,0000
11,3040	0,3264	NaCl			
10,2249	0,2952	NaCl	1,14 Na		0,9888

**Bodenkörper:**

2,1244	0,1836	$Fe_2O_3$			
	0,0697	NaCl			
1,7794	0,1540	$Fe_2O_3$	6,0491 Fe		1,0000
	0,0595	NaCl	1,3032 Na		0,5231
1,9186	0,1796	AgCl			
1,5518	0,1464	AgCl	2,3248 Cl		0,6053
					1,0000

	Cl	Na
Bilanz: BK a.	0,3378	0,2342
BK b.	0,2146	0,1203
+ oder -:	- 0,1232	- 0,1139
Verteilung in % a):	31,23	35,49
b):	19,76	21,48

61. V = 250 Mol.

13,88 FeCl<sub>3</sub> Lösung + 6,66 g H<sub>2</sub>O.  
 18,15 NaOH Lösung + 9,22 g H<sub>2</sub>O = 27,37 g.  
 Titration: 24,2 u. 24,3 ccm; mittel 25,36 g = 92,67%.  
 1 Fe: 4,31 l = 239,36 Mol H<sub>2</sub>O.

62. V = 500 Mol.

13,88 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 25,56 H<sub>2</sub>O.  
 18,15 g NaOH Lösung + 35,36 H<sub>2</sub>O = 53,51 g.  
 Titration: 50,0 u. 50,0 ccm; mittel 51,1 g = 95,31%.  
 1 Fe: 8,77 l = 486,94 Mol H<sub>2</sub>O; 1 Cl: 0,9581 Na.

Analysen:

a) frisch. 105,2 g Ft.; 20 Min. alt.  
 angewandt g gefunden g % mittel Molverhältnis

Filtrat:

6,0361	0,2370	AgCl		
7,8073	0,3082	AgCl	0,97 Cl	1,0000
8,5979	0,1398	NaCl		
10,7070	0,1738	NaCl	0,64 Na	1,0118

Bodenkörper:

1,6730	0,1143	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0336	NaCl			
2,1916	0,1446	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,70 Fe	1,0000	
	0,0437	NaCl	0,79 Na	0,4070	0,8562
1,4631	0,0837	AgCl			
0,8448	0,0485	AgCl	1,42 Cl	0,4754	1,0000

b) nach 3 Tagen.

Filtrat:

12,6589	0,5314	AgCl		
5,9636	0,2498	AgCl	1,04 Cl	1,0000
11,7742	0,2050	NaCl		
16,6333	0,2890	NaCl	0,68 Na	1,0170

Bodenkörper.

1,0959	0,0718	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0205	NaCl			
1,7102	0,1119	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,58 Fe	1,0000	
	0,0317	NaCl	0,73 Na	0,3885	0,9239
0,9298	0,0460	AgCl			
1,1913	0,0588	AgCl	1,22 Cl	0,4204	1,0000

	Cl	Na
Bilanz: BK a.	0,1685	0,0936
BK b.	0,1491	0,0893
+ oder - :	- 0,0194	- 0,0043
Verteilung in % a)	15,52	13,94
b)	13,73	13,31

63. V = 750 Mol.

13,88 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 44,46 g H<sub>2</sub>O.  
 18,15 g NaOH Lösung + 61,50 g H<sub>2</sub>O = 79,65 g.  
 Titration: 73,60 u. 73,70 ccm; mittel 74,3 g = 93,28%.  
 1 Fe: 12,98 l = 720,76 Mol H<sub>2</sub>O.

64. V = 1000 Mol.

13,88 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 63,36 g H<sub>2</sub>O.  
 18,15 g NaOH Lösung + 87,64 g H<sub>2</sub>O = 105,79 g.  
 Titration: 101,0 u. 101,1 ccm; mittel 101,3 g = 95,69%.  
 1 Fe : 17,85 l = 990,99 Mol H<sub>2</sub>O; 1 Cl : 0,9569 Na.

Analysen:

a) frisch. 191,2 g Ft., schwach alkalisch; 40 Min. alt.  
 angewandt g            gefunden g            % mittel            Molverhältnis

Filtrat:

19,6290	0,1604	NaCl		
18,3513	0,1497	NaCl	0,32 Na	0,9965
9,9690	0,2004	AgCl		
10,5809	0,2128	AgCl	0,50 Cl	1,0000

Bodenkörper:

1,7024	0,1235	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0278	NaCl			
1,4947	0,1076	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,06 Fe	1,0000	
	0,0247	NaCl	0,65 Na	0,3105	1,1482
0,9310	0,0323	AgCl			
1,3207	0,0469	AgCl	0,87 Cl	0,2704	1,0000

b) nach 3 Tagen.

Filtrat: "

8,7677	0,1997	AgCl		
17,9387	0,4086	AgCl	0,56 Cl	1,0000
15,5998	0,1497	NaCl		
16,4309	0,1578	NaCl	0,38 Na	0,9674

Bodenkörper:

2,3938	0,2549	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0270	NaCl			
1,4330	0,1530	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,46 Fe	1,0000	
	0,0159	NaCl	0,44 Na	0,1433	0,5624
0,9159	0,0447	AgCl			
1,3931	0,0679	AgCl	1,21 Cl	0,2548	1,0000

	Cl	Na
Bilanz: BK a.	0,0959	0,0714
BK b.	0,0904	0,0330
+ oder -:	- 0,0055	- 0,0384
Verteilung in % a)	9,16	10,41
b)	8,62	4,81

65. V = 1500 Mol.

13,88 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 101,15 g H<sub>2</sub>O.  
 18,15 g NaOH Lösung + 139,92 g H<sub>2</sub>O = 158,07 g.  
 Titration: 151,25 u. 150,8 ccm; mittel 151,71 g = 95,98%.  
 1 Fe : 26,39 l = 1464,92 Mol H<sub>2</sub>O.

66. V = 2000 Mol.

13,88 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 138,95 g H<sub>2</sub>O.  
 18,15 g NaOH Lösung + 192,20 g H<sub>2</sub>O = 210,35 g.  
 Titration: 202,0 und 201,6 ccm; mittel 202,4 g = 96,22%.  
 1 Fe : 35,24 l = 1956,7 Mol H<sub>2</sub>O; 1 Cl : 0,9622 Na.

**Analysen:**

a) frisch. 371,1 g Ft., neutral, wasserhell.  
angewandt g gefunden g % mittel Molverhältnis

**Filtrat:**

27,5284	0,3240	AgCl		
29,8283	0,3514	AgCl	0,29 Cl	1,0000
27,2167	0,1299	NaCl		
30,2728	0,1454	NaCl	0,19 Na	0,9970

**Bodenkörper:**

1,6272	0,1550	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	0,0301	NaCl		
1,6237	0,1550	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,67 Fe	1,0000
	0,0297	NaCl	0,72 Na	0,2635
0,8710	0,0391	AgCl		
1,2193	0,0533	AgCl	1,12 Cl	0,2636
				1,0000

b) nach 3 Tagen.

**Filtrat:**

19,0262	0,2246	AgCl		
21,6351	0,2554	AgCl	0,29 Cl	1,0000
25,4181	0,1261	NaCl		
23,4190	0,1160	NaCl	0,20 Na	1,0297

**Bodenkörper:**

1,5744	0,1511	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	0,0157	NaCl		
1,4868	0,1429	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,72 Fe	1,0000
	0,0145	NaCl	0,39 Na	0,1402
0,9215	0,0370	AgCl		
0,9964	0,0400	AgCl	0,99 Cl	0,2329
				1,0000

	Cl	Na
Bilanz: BK a.	0,0935	0,0606
BK b.	0,0826	0,0323
+ oder -:	- 0,0109	- 0,0283
Verteilung in %	a) 7,96	7,98
	b) 7,03	4,25

67. V = 5000 Mol.

13,88 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 365,73 g H<sub>2</sub>O.

18,15 g NaOH Lösung + 505,90 g H<sub>2</sub>O = 524,05 g.

Titration: 520,8 u. 519,2 ccm; mittel 520,8 g = 99,38%.

1 Fe: 89,76 l = 4982,50 Mol H<sub>2</sub>O; 1 Cl: 0,0038 Na.

**Analysen:**

a) frisch: 926,1 g Ft., neutral. 1 Stunde alt.  
angewandt g gefunden g % mittel Molverhältnis

**Filtrat:**

35,8747	0,1737	AgCl		
23,3885	0,1140	AgCl	0,12 Cl	1,0000
51,3312	0,1010	NaCl		
49,3882	0,0971	NaCl	0,77 Na	0,9170

**Bodenkörper:**

1,4163	0,1917	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	0,0124	NaCl		
1,4604	0,1980	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,47 Fe	1,0000
	0,0125	NaCl	0,34 Na	0,0873
1,3276	0,0408	AgCl		
0,9325	0,0287	AgCl	0,76 Cl	0,1264
				1,0000

b) nach 3 Tagen.		Filtrat:			
30,9807	0,1320	AgCl			
26,7936	0,1191	AgCl	0,108 Cl	1,0000	
55,3075	0,0985	NaCl			
53,0032	0,0949	NaCl	0,070 Na	1,0006	
Bodenkörper:					
1,3331	0,1488	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0092	NaCl			
2,0805	0,2300	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,77 Fe	1,0000	
	0,0141	NaCl	0,27 Na	0,0841	0,8429
0,9177	0,0183	AgCl			
1,2648	0,0251	AgCl	0,49 Cl	0,0997	1,0000
		Cl	Na		
Bilanz: BK a.		0,0448	0,0201		
BK b.		0,0354	0,0193		
+ oder —:		— 0,0094	— 0,0008		
Verteilung in %	a)	3,86	2,73		
	b)	3,06	2,62		

68. V = 10000 Mol.

13,88 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 743,68 g H<sub>2</sub>O.

18,15 g NaOH Lösung + 1028,70 g H<sub>2</sub>O = 1046,85 g.

Titration: 1041,0 u. 1043,0 ccm; mittel: 1042,0 = 99,54 %.

1 Fe : 179,67 l = 9972,82 Mol H<sub>2</sub>O; 1 Cl : 0,9954 Na.

Analysen:

a) frisch: 1812,2 g Ft., neutral. 2 Stunden alt.

angewandt g	gefunden g	% mittel	Molverhältnis
-------------	------------	----------	---------------

Filtrat:

56,6585	0,1319	AgCl		
53,0479	0,1236	AgCl	0,058 Cl	1,0000
57,6709	0,0547	NaCl		
58,1789	0,0550	NaCl	0,037 Na	0,9969

Bodenkörper:

1,7511	0,1830	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0041	NaCl			
1,5326	0,1606	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,32 Fe	1,0000	
	0,0031	NaCl	0,086 Na	0,0285	0,6408
1,1023	0,0093	AgCl			
1,0654	0,0088	AgCl	0,207 Cl	0,0444	1,0000

b) nach 3 Tagen.

Filtrat:

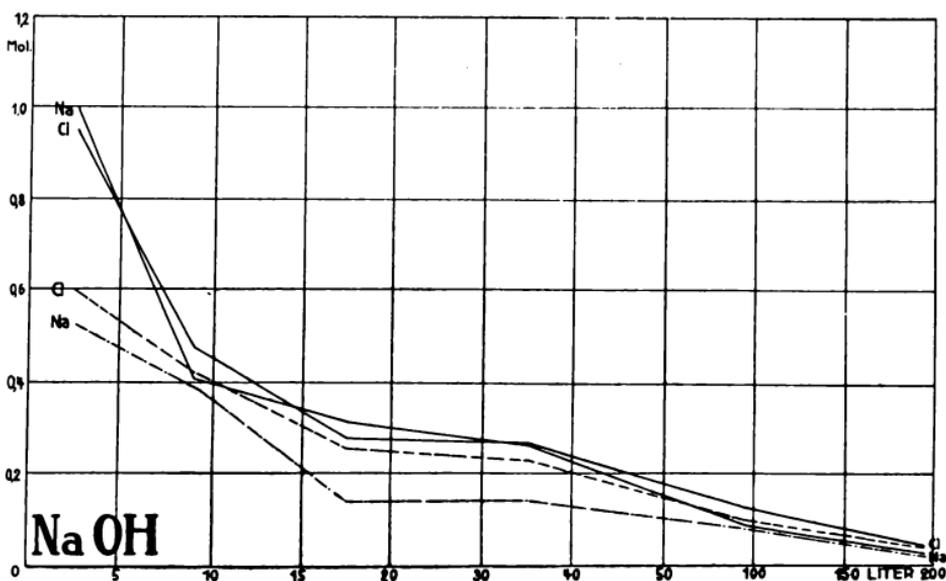
56,1534	0,1290	AgCl		
58,9695	0,1352	AgCl	0,057 Cl	1,0000
59,8160	0,0559	NaCl		
59,6528	0,0551	NaCl	0,036 Na	0,4048

Bodenkörper:

1,4236	0,1581	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0030	NaCl			
1,5865	0,1724	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,68 Fe	1,0000	
	0,0031	NaCl	0,080 Na	0,0252	0,6098
1,0748	0,0091	AgCl			
1,2846	0,0101	AgCl	0,20 Cl	0,0414	1,0000

	Cl	Na
Bilanz: BK a.	0,0158	0,0066
BK b.	0,0147	0,0058
+ oder - :	- 0,0011	- 0,0008
Verteilung in % a)	1,49	0,97
b)	1,38	0,85

Die Ergebnisse der Versuche sind aus den zugehörigen Kurven (Fig. 5) zu erkennen. Das Kurvenbild unterscheidet sich von dem für Pottasche und dem für Soda erhaltenen, abgesehen davon, daß es niedriger ist, weil schon in konzentrierten Lösungen mehr Lauge als Karbonatlösung zur Fällung



Figur 5.

gebraucht wird, dadurch, daß in dem Intervall 15—35 l die Kurven fast horizontal sind; d. h. hier fällt ein Bodenkörper von konstanter Zusammensetzung aus. Man findet dieselbe Erscheinung in der Sodakurve angedeutet, bei der auf den steilen Abfall im Anfange zwischen den Verdünnungen 10—55 die Verflachung folgt, welche die Kreuzung der Kurven von Na und Cl bedingt, während der Kurvenzug bei Pottasche gleichmäßig fortschreitet. Derartige Einzelheiten müssen durch weitere Untersuchungen geklärt werden. Auch wiederholt sich die bei Pottasche gemachte Beobachtung, daß das Verhältnis Na : Cl relativ wenig geändert wird gegenüber der großen Änderung der Konzentration und der Verteilung. Der Mittelwert ist für  $a = 0,9006$ ,

für  $b = 0,7343$ , also für  $b$  fast identisch mit dem  $b$ -Werte bei Pottasche. Das ist eigentümlich, da sich andererseits die Reihenfolge im Anfange Na-Cl am Schlusse, wie bei der Sodakurve, umkehrt in Cl-Na.

Da sich bei den Titrationen des Teils I Ammonkarbonat der Soda ähnlich verhalten hatte, folgten:

#### 4. Fällungen mit Ammonkarbonatlösung Nr. 12.

27,78 g  $\text{FeCl}_3$  Lösung verbrauchen im mittel 39,2 ccm = 39,15 g zur Fällung = 87,12 %. 1 Fe : 3,00 l = 166,74 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ .

In diesem Verhältnis wird der quantitative Versuch angesetzt.

Analysen:

a) frisch. 69,2 g Ft. wasserklar.  
angewandt g      gefunden g      % mittel      Molverhältnis  
                              bzw. ccm HCl

Filtrat:

5,2209	0,4924	AgCl			
2,8270	0,2658	AgCl	2,33 Cl		1,0000
10,1140	64,10	HCl			
9,7296	62,00	HCl	1,08 $\text{NH}_3$	"	0,9673

Bodenkörper:

1,3940	0,1076	$\text{Fe}_2\text{O}_3$			
1,3231	0,1036	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,44 Fe		1,0000
1,5851	0,1944	AgCl			
1,3785	0,1687	AgCl	3,03 Cl		0,8778
2,3446	11,50	HCl			
2,7042	13,80	HCl	0,85 $\text{NH}_3$		0,5139
2,5279	0,0211	$\text{CO}_2$			
2,1753	0,0196	$\text{CO}_2$	0,87 $\text{CO}_2$		0,2026

b) nach 3 Tagen.

Filtrat:

3,2045	0,3081	AgCl			
3,2967	0,3160	AgCl	2,38 Cl		1,0000
10,3359	67,30	HCl			
12,1860	79,20	HCl	1,11 $\text{NH}_3$		0,9713

Bodenkörper:

1,4271	0,1082	$\text{Fe}_2\text{O}_3$			
1,1973	0,0909	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,31 Fe		1,0000
1,3639	0,1321	AgCl			
1,2055	0,1164	AgCl	2,39 Cl		0,7101
1,7436	8,60	HCl			
2,1051	10,10	HCl	0,83 $\text{NH}_3$		0,5120

	Cl	$\text{NH}_3$	$\text{CO}_2$
Bilanz: BK a.	0,6226	0,1750	0,2430
BK b.	0,5035	0,1944	—
+ oder —:	— 0,1191	+ 0,0194	— 0,2430
Verteilung in %	a) 27,86	16,82	18,06
	b) 22,53	18,68	—

70. V = 250 Mol.

13,89 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 4,85 g H<sub>2</sub>O.  
 21,50 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung + 7,93 g H<sub>2</sub>O = 29,43 g.  
 Titration: 27,3 u. 27,2 ccm; mittel 27,15 g = 92,24%  
 1 Fe : 4,29 l = 237,995 Mol H<sub>2</sub>O.

71. V = 500 Mol.

13,88 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 21,93 g H<sub>2</sub>O.  
 21,50 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung + 35,98 g H<sub>2</sub>O = 57,48 g.  
 Titration: 54,6 u. 54,4 ccm; mittel 54,2 g = 94,29%  
 1 Fe : 8,70 l = 482,79 Mol H<sub>2</sub>O; 1 Cl : 0,9429 NH<sub>3</sub>.

Analysen:

angewandt g	gefunden g bezw. ccm HCl		% mittel	Molverhältnis
a) frisch. 90,1 g Ft.				
Filtrat:				
9,1960	0,3775	AgCl		
8,0228	0,3296	AgCl	1,01 Cl	1,0000
12,8049	35,70	HCl		
11,2381	31,35	HCl	0,47 NH <sub>3</sub>	0,9734
Bodenkörper:				
1,1130	0,0719	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
0,8911	0,0569	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,49 Fe	1,0000
1,9749	0,1075	AgCl		
1,1002	0,0599	AgCl	1,35 Cl	0,4722 1,0000
1,9073	5,59	HCl		
1,8226	5,60	HCl	0,53 NH <sub>3</sub>	0,3849 0,8152
1,7848	0,0169	CO <sub>2</sub>		
1,9306	0,0171	CO <sub>2</sub>	0,92 CO <sub>2</sub>	0,2589 0,5483
b) nach 3 Tagen.				
Filtrat:				
9,2134	0,3811	AgCl		
9,8905	0,4060	AgCl	1,02 Cl	1,0000
7,3033	20,50	HCl		
8,9336	25,07	HCl	0,48 NH <sub>3</sub>	0,9763
Bodenkörper:				
1,1229	0,0779	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
0,9974	0,0697	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,87 Fe	1,0000
1,4103	0,0820	AgCl		
1,0137	0,0587	AgCl	1,44 Cl	0,4642 1,0000
1,5169	5,00	HCl		
1,4361	4,70	HCl	0,56 NH <sub>3</sub>	0,3767 0,8114
		Cl	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
Bilanz: BK a.	0,1674		0,0655	0,1553
BK b.	0,1646		0,0642	—
+ oder —:	— 0,0028		— 0,0013	— 0,1553
Verteilung: a)	15,41		13,27	24,48
b)	15,16		13,01	—

72. V = 750 Mol.

13,88 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 39,01 H<sub>2</sub>O.  
 21,50 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung + 63,85 H<sub>2</sub>O = 85,35 g.  
 Titration: 81,7 u. 81,3 ccm; mittel 81,2 g = 95,14%  
 1 Fe : 13,10 l = 727,40 Mol H<sub>2</sub>O; 1 Cl : 0,9514 NH<sub>3</sub>.

**73. V = 1000 Mol.**

13,88 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 56,10 H<sub>2</sub>O.  
 21,50 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung + 91,80 H<sub>2</sub>O = 113,30 g.  
 Titration: 109,2 u. 110,6 ccm; mittel 109,7 g = 96,82%<sub>0</sub>.  
 1 Fe : 17,66 l = 980,31 Mol H<sub>2</sub>O; 1 Cl : 0,9682 NH<sub>3</sub>.

**Analysen:**

a) frisch. 290,1 g Ft. 40 Min. alt.  
 angewandt g gefunden g % mittel Molverhältnis  
 bezw. ccm HCl

**Filtrat:**

10,2916	0,1376	AgCl		
12,0581	0,1613	AgCl	0,33 Cl	1,0000
23,7836	21,70	HCl		
20,8353	19,00	HCl	0,15 NH <sub>3</sub>	0,9777

**Bodenkörper:**

1,0376	0,0745	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
1,2753	0,0921	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,04 Fe	1,0000	
1,0067	0,0436	AgCl			
1,3217	0,0574	AgCl	1,07 Cl	0,3355	1,0000
1,9557	3,17	HCl			
2,4001	3,70	HCl	0,27 NH <sub>3</sub>	0,1753	0,5226
1,0398	0,0083	CO <sub>2</sub>			
1,2700	0,0108	CO <sub>2</sub>	0,82 CO <sub>2</sub> ,,	0,2077	0,6192

**b) nach 3 Tagen.**

**Filtrat:**

13,0231	0,1750	AgCl		
11,3452	0,1521	AgCl	0,33 Cl	1,0000
22,6589	20,80	HCl		
23,9550	21,95	HCl	0,16 NH <sub>3</sub>	0,9794

**Bodenkörper:**

1,4062	0,1015	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
1,0873	0,0785	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,05 Fe	1,0000	
1,0185	0,0438	AgCl			
0,9823	0,0423	AgCl	1,06 Cl	0,3321	1,0000
1,1753	1,60	HCl			
1,4735	2,20	HCl	0,24 NH <sub>3</sub>	0,1579	0,4754

		Cl	NH <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub>
Bilanz: BK a.	0,1189		0,0298	0,1246
BK b.	0,1177		0,0269	—
+ oder —:	— 0,0012		— 0,0029	— 0,1246
Verteilung: a)	11,02		6,20	19,13
b)	10,91		5,60	—

**74. V = 1500 Mol.**

13,88 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 90,26 g H<sub>2</sub>O.  
 21,50 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung + 147,71 g H<sub>2</sub>O = 169,21 g.  
 Titration: 165,2 u. 163,8 ccm; mittel 164,0 g = 96,92%<sub>0</sub>.  
 1 Fe : 26,51 l = 1471,31 Mol H<sub>2</sub>O.

**75. V = 2000 Mol.**

13,88 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 124,43 H<sub>2</sub>O.  
 21,50 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung + 203,62 H<sub>2</sub>O = 225,21 g.  
 Titration: 221,3 u. 223,1 ccm; mittel 222,25 g = 98,72%<sub>0</sub>.  
 1 Fe : 35,75 l = 1984,15 Mol H<sub>2</sub>O; 1 Cl : 0,9872 NH<sub>3</sub>.

**Analysen:**

a) frisch. 368,9 g Ft. anfangs trübe, dann wasserklar, neutral.  
 45 Min. alt.  
 angewandt g

gefunden g  
 bzw. ccm HCl

% mittel

Molverhältnis

**Filtrat:**

23,5436	0,3094	AgCl		
22,0381	0,2892	AgCl	0,32 Cl	1,0000
55,0653	49,40	HCl		
35,8546	32,13	HCl	0,15 NH <sub>3</sub>	0,9786

**Bodenkörper:**

1,5981	0,1032	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0392	AgCl			
1,3143	0,0851	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,52 Fe	1,0000	
	0,0322	AgCl	0,61 Cl	0,2112	1,0000
2,8752	2,20	HCl			
2,6453	2,02	HCl	0,13 NH <sub>3</sub>	0,0944	0,4469
1,0240	0,0080	CO <sub>2</sub>			
1,1513	0,0089	CO <sub>2</sub>	0,78 CO <sub>2</sub>	0,2181	1,0325

b) nach 3 Tagen.

**Filtrat:**

21,7651	0,2866	AgCl		
17,9580	0,2370	AgCl	0,33 Cl	1,0000
29,1871	26,5	HCl		
30,1343	27,5	HCl	0,16 NH <sub>3</sub>	0,9898

**Bodenkörper:**

1,7482	0,1131	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
1,0063	0,0652	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,53 Fe	1,0000	
1,0227	0,0240	AgCl			
0,9774	0,0230	AgCl	0,58 Cl	0,2022	1,0000
2,6143	2,00	HCl			
2,2115	1,65	HCl	0,13 NH <sub>3</sub>	0,0932	0,4946

		Cl	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
Bilanz: BK a.	0,0749	0,0161	0,0409	
BK b.	0,0717	0,0159	—	
+ oder —:	— 0,0032	0,0002	— 0,0409	
Verteilung: a)	5,88	2,77	6,15	
b)	5,63	2,74	—	

76. V = 5000 Mol.

13,88 FeCl<sub>3</sub> Lösung + 341,66 g H<sub>2</sub>O.  
 21,50 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung + 539,11 g H<sub>2</sub>O = 560,61 g.  
 Titration: 556,0 u. 557,0 g; mittel 556,5 g = 99,27%.  
 1 Fe: 89,67 l = 4977,28 Mol H<sub>2</sub>O; 1 Cl: 0,9927 NH<sub>3</sub>.

**Analysen:**

a) frisch. 911,0 g Ft. neutral. 50 Min. alt.  
 angewandt g

gefunden g  
 bzw. ccm HCl

% mittel

Molverhältnis

**Filtrat:**

59,2808	0,2862	AgCl		
44,7281	0,2170	AgCl	0,12 Cl	1,0000
31,7168	10,50	HCl		
33,2570	11,50	HCl	0,058 NH <sub>3</sub>	1,0023

**Bodenkörper:**

2,0126	0,1389	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0198	AgCl			
1,3204	0,0915	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,84 Fe	1,0000	
	0,0131	AgCl	0,24 Cl	0,0796	1,0000
2,1410	1,30	HCl			
2,6372	1,70	HCl	0,11 NH <sub>3</sub>	0,0722	0,9081
1,1021	0,0040	CO <sub>2</sub>			
2,2083	0,0074	CO <sub>2</sub>	0,35 CO <sub>2</sub>	0,0916	1,1509

b) nach 3 Tagen.

**Filtrat:**

47,7631	0,2310	AgCl			
36,1558	0,1746	AgCl	0,12 Cl	1,0000	
30,5922	10,50	HCl			
33,7370	11,50	HCl	0,058 NH <sub>3</sub>	1,0145	

**Bodenkörper:**

1,7482	0,1227	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
1,3185	0,0921	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,90 Fe	1,0000	
1,4179	0,0141	AgCl			
1,0052	0,0101	AgCl	0,25 Cl	0,0795	1,0000
2,1401	1,20	HCl			
1,9976	1,16	HCl	0,097 NH <sub>3</sub>	0,0651	0,8184

Cl                      NH<sub>3</sub> "

Bilanz: BK a.		0,0282	0,0123		
BK b.		0,0282	0,0111		
+ oder —:	+	0,0000	— 0,0012		
Verteilung: a)		2,52	2,28		
b)		2,52	2,06		

77. V = 10000 Mol.

13,88 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 671,1 g H<sub>2</sub>O.

21,50 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung + 1098,3 g H<sub>2</sub>O = 1119,80 g.

Titration: 1135,0 u. 1136,0 g; mittel: 1135,5 = 101,40 ‰.

1 Fe : 181,73 l = 10087,39 Mol H<sub>2</sub>O; 1 Cl : 1,0140 NH<sub>3</sub>.

**Analysen:**

a) frisch.	1811,0 g Ft. neutral.			
angewandt g	gefunden g	% mittel	Molverhältnis	
	bezw. ccm HCl			

**Filtrat:**

49,0795	0,1157	AgCl			
42,7661	0,1010	AgCl	0,058 Cl	1,0000	
59,8156	10,30	HCl			
48,7463	8,40	HCl	0,029 NH <sub>3</sub>	1,0461	

**Bodenkörper:**

1,0185	0,1008	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0021	AgCl			
0,8743	0,0867	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,93 Fe	1,0000	
	0,0019	AgCl	0,052 Cl	0,0119	1,0000
1,2812	0,90	HCl			
1,0241	0,80	HCl	0,13 NH <sub>3</sub>	0,0598	5,0216
1,5890	0,0063	CO <sub>2</sub>			
1,4086	0,0061	CO <sub>2</sub>	0,41 CO <sub>2</sub>	0,0760	6,3811

b) nach 3 Tagen.

47,4533	0,1122	AgCl		
43,9650	0,1035	AgCl	0,058 Cl	1,0000
52,4288	9,10	HCl		
56,8671	9,75	HCl	0,029 NH <sub>3</sub>	1,0480

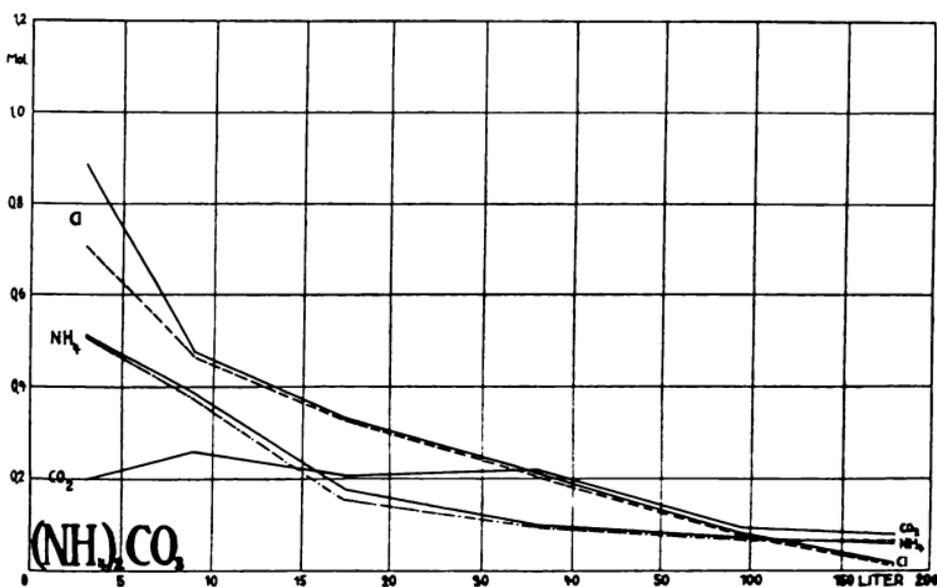
Filtrat:

Bodenkörper:

1,0283	0,0995	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
0,9743	0,0945	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,77 Fe	1,0000
0,9834	0,0020	AgCl		
1,2142	0,0021	AgCl	0,047 Cl	0,0108 1,0000
2,1409	1,60	HCl		
1,5145	1,10	HCl	0,13 NH <sub>3</sub>	0,0634 5,8646

Bilanz: BK a.		Cl		NH <sub>3</sub>
BK b.				
+ oder -:	-	0,0042		0,0102
Verteilung: a)		0,0038		0,0108
b)		0,0004	+	0,0006
		0,39		1,88
		0,36		1,99

Die Ergebnisse der Analysen sind in der Kurve (Fig. 6) vereinigt, die mit der für NaOH zu vergleichen ist. Beide ähneln



Figur 6.

sich in der Tat im allgemeinen, wenn auch die Einzelheiten natürlich verschieden sind. Der Gang der Kohlensäure erinnert an den bei Soda, wo sich am Ende auch die Umkehr der Reihenfolge gegenüber dem Anfange findet: absteigend Cl → NH<sub>3</sub> oder Na → CO<sub>2</sub> gegen CO<sub>2</sub> → Na oder NH<sub>3</sub> → Cl. Dagegen sind die schließlich zurückgehaltenen Mengen geringer

als bei Soda und nur wenig größer als bei Pottasche. Das Verhältnis Na : Cl im Bodenkörper bleibt anfangs relativ konstant, steigt aber zum Schluß stark an, noch mehr als bei Soda.

5. Fällungen mit Ammoniaklösung Nr. 19.

Die Eisenchloridlösung Nr. 21 diene zu den Fällungen mit Ammoniak, von denen wegen Abbruch der Untersuchung nur 4 vorliegen.

78.

13,75 g FeCl<sub>3</sub>-Lösung verbrauchten 30,3 u. 30,6 ccm, mittel 30,45 g = 95,84 % der Ammoniaklösung zur Ausfällung. 1 Fe : 4,15 l = 230,52 Mol H<sub>2</sub>O.

Gleiche Mengen dienten zum quantitativen Versuch.

Analyse des frischen Niederschlages, 15 Min. alt. 62,2 g Ft., zu 200 g ergänzt:

angewandt g	gefunden g bezw. ccm HCl		% mittel	Molverhältnis	
Filtrat:					
8,9953	0,1517	AgCl			
7,4665	0,1265	AgCl	0,42	Cl	1,0000
5,7364	5,19	HCl			
7,5468	6,78	HCl	0,15	NH <sub>3</sub>	0,7645 (?)
Bodenkörper:					
1,6107	0,0929	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
1,8496	0,1090	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,08	Fe	1,0000
1,0253	0,0660	AgCl			
1,2123	0,0791	AgCl	1,61	Cl	0,6220 1,0000
1,4637	6,78	HCl			
1,3216	5,88	HCl	0,77	NH <sub>3</sub>	0,6218 0,9997
		Cl		NH <sub>3</sub>	
Bilanz: BK a)	0,2205		0,1059		
Verteilung: a)	20,86		21,23		

79. V = 500 Mol.

13,75 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 12,62 H<sub>2</sub>O.

32,53 g\*) NH<sub>3</sub> Lösung + 33,35 H<sub>2</sub>O = 65,88.

\*) Rechenfehler statt 31,76; 32,53 g = 0,5345 NH<sub>3</sub>.

Titration: 60,59 und 61,4, mittel 61,0 g = 95,02 %.

1 Fe : 8,47 l = 470,19 Mol H<sub>2</sub>O; 1 Cl : 0,9502 NH<sub>3</sub>.

Analyse: a) frisch; 126,9 g Ft. zu 200 g aufgefüllt.

angewandt g	gefunden g bezw. ccm HCl		% mittel	Molverhältnis	
Filtrat:					
18,1280	0,3316	AgCl			
12,4281	0,2270	AgCl	0,45	Cl	1,0000
11,2461	13,66	HCl			
9,4637	11,67	HCl	0,21	NH <sub>3</sub>	0,9540

**Bodenkörper:**

1,2462	0,0698	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
1,3759	0,0779	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,94 Fe	1,0000	
1,0734	0,0479	AgCl			
1,3181	0,0595	AgCl	1,11 Cl	0,4440	1,0000
1,1944	3,58	HCl			
1,4937	4,84	HCl	0,53 NH <sub>3</sub>	0,4422	0,9959
		Cl	NH <sub>3</sub>		
Bilanz: BK a)	0,1574		0,0753		
Verteilung: a)	14,82		15,37		

80. V = 1000 Mol.

13,75 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 37,37 g H<sub>2</sub>O.

32,53 g NH<sub>3</sub> Lösung + 98,68 g H<sub>2</sub>O = 131,21 g.

Titration: 121,0 u. 121,8, mittel 121,4 g = 94,95%.

1 Fe: 16,98 l = 942,83 Mol H<sub>2</sub>O; 1 Cl: 0,9495 NH<sub>3</sub>.

Analyse: a) frisch; 199,7 g Ft. zu 200 g aufgefüllt.

angewandt g	gefunden g	% mittel	Molverhältnis
	bezw. ccm HCl		

**Filtrat:**

10,4274	0,1937	AgCl		
12,6595	0,2371	AgCl	0,46 Cl	1,0000
8,4999	10,77	HCl		
9,1342	11,67	HCl	0,22 NH <sub>3</sub>	0,9777

**Bodenkörper:**

1,8317	0,0979	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
2,1456	0,1167	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,77 Fe	1,0000
1,0232	0,0333	AgCl		
1,1703	0,0385	AgCl	0,81 Cl	0,3380
2,4021	3,89	HCl		
1,3981	2,20	HCl	0,27 NH <sub>3</sub>	0,2367
		Cl	NH <sub>3</sub>	

Bilanz: BK a)	0,1199	0,0403
Verteilung: a)	11,49	8,51

81. V = 10000 Mol.

13,75 g FeCl<sub>3</sub> Lösung + 482,77 g H<sub>2</sub>O.

32,53 g NH<sub>3</sub> Lösung + 1274,7 g H<sub>2</sub>O = 1307,23 g.

Titration: 1243,3 u. 1247,5, mittel 1245,4 g = 97,76%.

1 Fe: 173,92 l = 9653,81 Mol H<sub>2</sub>O; 1 Cl: 0,9776 NH<sub>3</sub>.

Analyse: a) frisch; 1767,8 g Ft.

angewandt g	gefunden g	% mittel	Molverhältnis
	bezw. ccm HCl		

**Filtrat:**

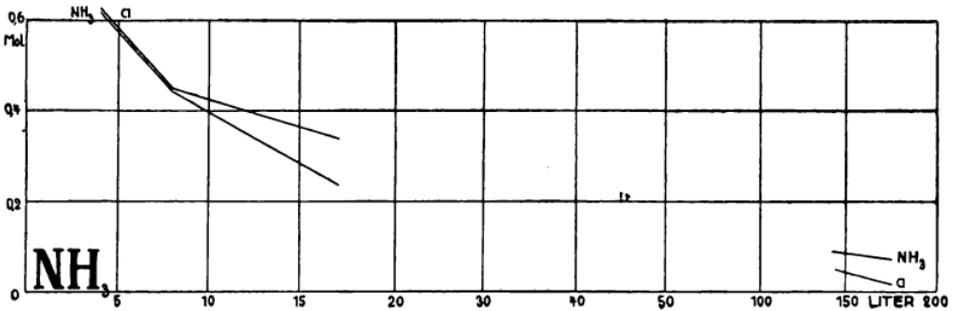
44,3181	0,1091	AgCl		
49,8233	0,1236	AgCl	0,061 Cl	1,0000
51,1747	8,88	HCl		
39,2182	6,68	HCl	0,029 NH <sub>3</sub>	0,9972

**Bodenkörper:**

1,4239	0,0988	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
1,1753	0,0812	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,84 Fe	1,0000
1,0245	0,0015	AgCl		
1,2003	0,0019	AgCl	0,038 Cl	0,0122
2,1017	1,39	HCl		
1,5421	0,99	HCl	0,11 NH <sub>3</sub>	0,0716
				6,1313

	Cl	NH <sub>3</sub>
Bilanz: BK a)	0,0043	0,0128
Verteilung: a)	3,96	2,41

Die Kurve, welche die Ergebnisse dieser Reihe darstellt (Fig. 7), hat ganz anderen Charakter als die früheren. In den konzentrierten Lösungen fallen die Werte für Cl und NH<sub>3</sub> fast zusammen, während sie gerade da früher am stärksten differiert hatten. Dafür entfernen sie sich bald voneinander, kreuzen sich dann aber, so daß die Reihenfolge zum Schlusse umgekehrt ist, indem mehr NH<sub>3</sub> als Cl zurückbleibt. Hier sind die mittleren Verdünnungen die wichtigen. Der Gång des Verhältnisses NH<sub>3</sub>:Cl erinnert an den bei Ammonkarbonat.



Figur 7.

### Versuche mit Ferrisulfatlösung Nr. 13.

Die bisher besprochenen Versuche ergeben, daß in der Tat auch bei den behandelten Systemen ein stufenweiser Ersatz über Zwischenkörper eintritt. Das müßte noch klarer zutage treten, wenn statt des einwertigen Chlorions ein mehrwertiges eingeführt wird, weil dann die Möglichkeit zur Stufenreaktion auch am Anion vorliegt, folglich noch mehr Zwischenstufen und darunter beständigere gebildet werden können.

### 5. Fällung mit Natronlauge Nr. 14.

82.

20,84 g Ferrilösung verbrauchen 26,95 u. 26,90 ccm Lauge zur Fällung = 94,39% der äquivalenten Menge. Die schwach grüne Lösung wird dabei braunrot, doch weniger dunkel als beim Chlorid. Auch die Niederschläge sind heller als die beim Chlorid erhaltenen.

1 Fe: 3,32 l = 295,34 Mol Wasser; 1 SO<sub>4</sub>: 1,8878 Na.

Analysen: a) frisch; 43,7 g Ft. wasserhell, neutral.

angewandt g	gefunden g	% mittel	Molverhältnis
5,2918	0,5120	BaSO <sub>4</sub>	
5,0837	0,4926	BaSO <sub>4</sub>	3,98 SO <sub>4</sub>
4,6632	0,2764	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0000
5,9967	0,3548	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,92 Na
			2,0099

Filtrat:

**Bodenkörper:**

1,7057	0,1374	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	0,0973	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
1,5456	0,1250	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,65 Fe	1,0000		
	0,0887	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,85 Na	0,7968		2,0202
1,4117	0,1641	BaSO <sub>4</sub>				
1,0872	0,1273	BaSO <sub>4</sub>	4,80 SO <sub>4</sub>	0,3944		1,0000

b) nach 3 Tagen.

**Filtrat:**

5,0210	0,4911	BaSO <sub>4</sub>				
6,1153	0,5991	BaSO <sub>4</sub>	4,03 SO <sub>4</sub>	1,0000		
3,7815	0,2253	NaSO <sub>4</sub>				
5,2180	0,3114	NaSO <sub>4</sub>	1,93 Na	2,0018		

**Bodenkörper:**

1,3933	0,0994	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	0,0769	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
1,4849	0,1064	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,00 Fe	1,0000		
	0,0816	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,78 Na	0,8659		1,6631
1,4580	0,1683	BaSO <sub>4</sub>				
1,5212	0,1657	BaSO <sub>4</sub>	4,48 SO <sub>4</sub>	0,5206		1,0000

		SO <sub>4</sub>	Na
Bilanz: BK a.		0,3781	0,1832
BK b.		0,5578	0,1991
+ oder -:	+	0,1789	+ 0,0059
Verteilung: a)		17,66	17,94
b)		26,06	19,48

83. V = 500 Mol.

20,8 g Ferrilösung + 27,8 g H<sub>2</sub>O.

18,56 g NaOH Lösung + 45,34 g H<sub>2</sub>O = 0,6900 Na\*).

\*) Durch einen Irrtum wurde bei den ersten Versuchen 18,56 g Lauge, statt 28,56 g mit 1,0614 Na genommen.

Titration: 61,25 u. 61,35, mittel 61,30 g = 0,9329 Na = 87,90%.

1 Fe: 10,55 l = 585,60 Mol H<sub>2</sub>O; 1 SO<sub>4</sub>: 1,7580 Na.

Analysen: a) frisch; 116 g Ft. neutral, wasserhell.

angewandt g	gefunden g	% mittel	Molverhältnis
-------------	------------	----------	---------------

**Filtrat:**

9,7190	0,4268	BaSO <sub>4</sub>			
14,8357	0,6530	BaSO <sub>4</sub>	1,81 SO <sub>4</sub>	1,0000	
13,3124	0,3548	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
14,4326	0,3842	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,86 Na	1,9910	

**Bodenkörper:**

2,1391	0,1435	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	0,0659	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
1,8321	0,1241	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,71 Fe	1,0000		
	0,0605	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,03 Na	0,5322		1,2644
1,1659	0,0960	BaSO <sub>4</sub>				
1,8119	0,1514	BaSO <sub>4</sub>	3,41 SO <sub>4</sub>	0,4209		1,0000

b) nach 3 Tagen.

**Filtrat:**

9,4382	0,3943	BaSO <sub>4</sub>				
9,9918	0,4190	BaSO <sub>4</sub>	1,72 SO <sub>4</sub>	1,0000		
10,9845	0,2886	NaSO <sub>4</sub>				
11,7312	0,3070	NaSO <sub>4</sub>	0,85 Na	2,0588		

**Bodenkörper:**

1,9874	0,1468	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0702	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
2,0192	0,1498	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,18 Fe	1,0000	
	0,0722	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,15 Na	0,5397	1,2670
1,2581	0,1162	BaSO <sub>4</sub>			
1,1620	0,1069	BaSO <sub>4</sub>	3,79 SO <sub>4</sub>	0,4259	1,0000
		SO <sub>4</sub>		Na	
Bilanz: BK a.		0,4044		0,1224	
BK b.		0,4091		0,1241	
+ oder —:	+	0,0047		0,0017	
Verteilung: a)		16,20		10,93	
b)		16,39		11,08	

84. V = 1000 Mol.

20,8 g Ferrilösung + 73,8 g H<sub>2</sub>O.

18,56 g NaOH Lösung + 70,93 g H<sub>2</sub>O.

Titration: 123,2 u. 123,3, mittel 123,25 g = 0,9504 g Na = 89,54 %.

1 Fe : 21,34 l = 1184,62 Mol H<sub>2</sub>O; 1 SO<sub>4</sub> : 1,7908 Na.

**Analysen:** a) frisch; 234,1 g Ft. 20 Min. alt.

angewandt g	gefunden g	% mittel	Molverhältnis
		<b>Filtrat:</b>	
17,4846	0,3917	BaSO <sub>4</sub>	"
11,7438	0,2643	BaSO <sub>4</sub>	0,92 SO <sub>4</sub> 1,0000
18,2846	0,2441	NaSO <sub>4</sub>	
15,4312	0,2070	NaSO <sub>4</sub>	0,43 Na 1,9585

**Bodenkörper:**

1,8601	0,2150	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	0,0354	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
0,8166	0,0936	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,05 Fe	1,0000
	0,0206	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,72 Na	0,2161 0,7931
1,4068	0,1232	BaSO <sub>4</sub>		
1,0483	0,0967	BaSO <sub>4</sub>	3,77 SO <sub>4</sub>	0,2724 1,0000

b) nach 3 Tagen.

**Filtrat:**

12,9061	0,2701	BaSO <sub>4</sub>		
13,5080	0,2840	BaSO <sub>4</sub>	0,86 SO <sub>4</sub>	1,0000
19,7351	0,2520	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
17,6147	0,2241	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,41 Na	1,9969

**Bodenkörper:**

2,2958	0,2129	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	0,0626	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
1,4380	0,1342	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,51 Fe	1,0000
	0,0408	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,90 Na	0,2704 1,2476
2,1714	0,1590	BaSO <sub>4</sub>		
1,2984	0,0959	BaSO <sub>4</sub>	3,03 SO <sub>4</sub>	0,3373 1,0000

		SO <sub>4</sub>		Na
Bilanz: BK a.		0,2617		0,0497
BK b.		0,3026		0,0776
+ oder —:	+	0,0409	+	0,0279
Verteilung: a)		10,79		4,67
b)		12,47		7,29

85. V = 1500 Mol.

20,8 g Ferrilösung + 89,09 g H<sub>2</sub>O.  
 28,55 g NaOH Lösung + 135,6 g H<sub>2</sub>O = 164,15 g.  
 Titration: 142,2 u. 143,8 ccm; mittel 145,3 g = 88,52%.  
 1 Fe: 25,08 l = 1391,98 Mol H<sub>2</sub>O.

86. V = 2000 Mol.

20,8 g Ferrilösung + 124,8 g H<sub>2</sub>O.  
 28,55 g NaOH Lösung + 190,0 g H<sub>2</sub>O = 218,55 g.  
 Titration: 195,0 u. 195,0 ccm = 196,2 g = 89,77%.  
 1 Fe: 33,74 l = 1872,59 Mol H<sub>2</sub>O.

Analysen: a) frisch; 352,7 g Ft. neutral.

angewandt g	gefunden g	%	mittel	Molverhältnis
-------------	------------	---	--------	---------------

Filtrat:

22,3082	0,3202	BaSO <sub>4</sub>		
12,5315	0,1810	BaSO <sub>4</sub>	0,593 SO <sub>4</sub>	1,0000
18,6844	0,1610	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
15,7339	0,1364	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,28 Na	1,9726

Bodenkörper:

1,9837	0,2212	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	0,0276	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
0,9232	0,1041	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,82 Fe	1,0000
	0,0137	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,46 Na	0,1441
2,0771	0,1585	BaSO <sub>4</sub>		
1,0220	0,0788	BaSO <sub>4</sub>	3,15 SO <sub>4</sub>	0,2340
				1,0000

b) nach 3 Tagen.

Filtrat:

15,5054	0,2254	BaSO <sub>4</sub>		
12,4164	0,1802	BaSO <sub>4</sub>	0,598 SO <sub>4</sub>	1,0000
16,0518	0,1515	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
14,8643	0,1393	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,30 Na	2,1278

Bodenkörper:

2,1884	0,1298	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	0,0160	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
2,4572	0,1443	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,13 Fe	1,0000
	0,0186	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,24 Na	0,1417
2,8515	0,1285	BaSO <sub>4</sub>		
2,2221	0,1001	BaSO <sub>4</sub>	1,85 SO <sub>4</sub>	0,2611
				1,0000

	SO <sub>4</sub>	Na
Bilanz: BK a.	0,2248	0,0331
b.	0,2508	0,0326
+ oder -:	+ 0,0260	- 0,0005
Verteilung: a)	9,71	3,24
b)	10,83	3,19

87. V = 5000 Mol.

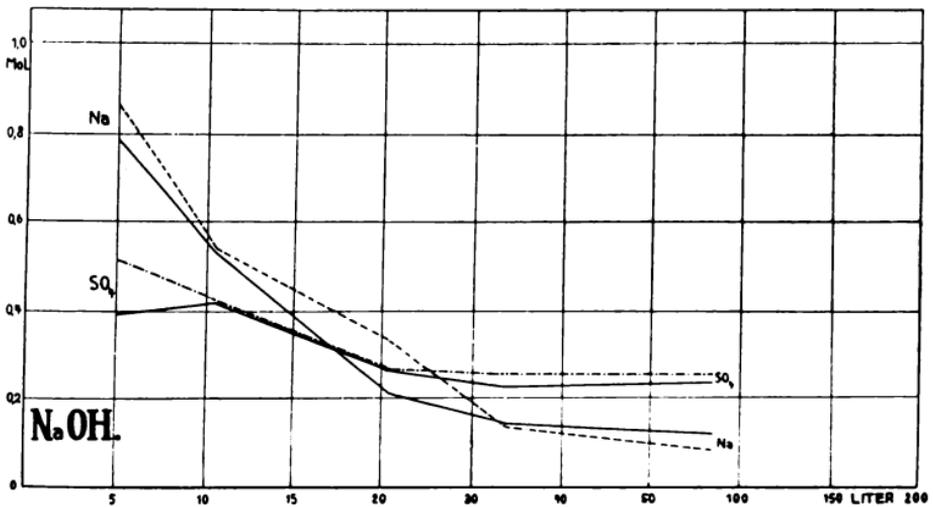
20,8 g Ferrilösung + 339,1 g H<sub>2</sub>O.  
 28,55 g NaOH Lösung + 516,0 g H<sub>2</sub>O = 544,55 g.  
 Titration: 507,8 u. 507,0 g; mittel 507,4 g = 93,18%.  
 1 Fe: 86,28 l = 4789,10 Mol H<sub>2</sub>O.

Analysen: a) frisch; 892,2 g Ft. neutral.					
angewandt g	gefunden g		% mittel		Molverhältnis
Filtrat:					
12,3611	0,0662	BaSO <sub>4</sub>			
12,2449	0,0656	BaSO <sub>4</sub>	0,22 SO <sub>4</sub>	1,0000	
16,9866	0,0561	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
18,9042	0,0634	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,11 Na	2,0419	
Bodenkörper:					
1,5148	0,1112	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0136	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
1,7399	0,1307	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,19 Fe	1,0000	
	0,0137	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,27 Na	0,1275	0,5232
1,5605	0,0825	BaSO <sub>4</sub>			
1,2646	0,0670	BaSO <sub>4</sub>	2,18 SO <sub>4</sub>	0,2437	1,0000
b) nach 3 Tagen.					
Filtrat:					
12,0671	0,0663	BaSO <sub>4</sub>			
14,8500	0,0812	BaSO <sub>4</sub>	2,22 SO <sub>4</sub>	1,0000	
19,4381	0,0671	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
17,7848	0,0593	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,11 Na	2,0344	
Bodenkörper:					
2,6400	0,2040	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,0163	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
1,1071	0,0849	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,38 Fe	1,0000	
	0,0071	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,20 Na	0,0919	0,3587
1,8589	0,1069	BaSO <sub>4</sub>			
1,6227	0,0938	BaSO <sub>4</sub>	2,37 SO <sub>4</sub>	0,2562	1,0000
		SO <sub>4</sub>	Na		
Bilanz: BK a.		0,2342	0,0293		
BK b.		0,2461	0,0211		
+ oder —:	+	0,0119	— 0,0082		
Verteilung: a)		10,64	2,95		
b)		11,18	2,12		

Diese Ergebnisse zeigen deutlich den Einfluß des SO<sub>4</sub>-Anions, denn die Werte nach 3 Tagen liegen durchweg höher als die der frischen Präparate, besonders bei SO<sub>4</sub>. Hier findet also eine Aufnahme von Elektrolyt aus der Lösung statt, und im Anfang entsteht ein Produkt, das trotz des geringeren Elektrolytgehaltes weniger stabil ist als das mit einem höheren. Bei größeren Verdünnungen entläßt der Bodenkörper Alkali an die Laugen, nicht aber SO<sub>4</sub>, von dem bis zuletzt aufgenommen wird. Ferner findet sich hier wieder der flache, fast horizontale Teil in den Kurven (Fig. 8), diesmal aber zwischen V = 30 und 100 l, der bei den Versuchen am Chlorid in der Kurve für Natronlauge zwischen V = 15 und 40 l lag. Untersuchungen in größeren Verdünnungen versprechen interessante Aufklärungen. Die

Kurven für Na und SO<sub>4</sub> schneiden sich in ähnlicher Weise wie beim Versuch mit Chlorid und Soda die für Na und Cl. Das Verhältnis Na:SO<sub>4</sub> nimmt ständig ab.

Auch in den früheren Versuchen fand sich hie und da eine Zunahme nach 3 Tagen; nunmehr erscheinen diese Fälle nicht mehr als zufällige Ergebnisse, veranlaßt möglicherweise durch irgendwelche Versuchsfehler, sondern als eine regelrechte Erscheinung, die sich nur dort auf ein kleines Intervall beschränkt, während sie hier über große Strecken erkennbar bleibt.



Figur\_8.

### 6. Fällung mit Ammoniaklösung Nr. 19.

Den vorläufigen Abschluß dieser Versuche bilden noch einige Fällungen mit Ammoniak.

89.

20,8 g der Ferrilösung wurden von 44,3 u. 43,7 ccm, mittel = 43,3 g gefällt, was 90,50% der äquivalenten Menge entspricht. 1 Fe: 5,99 l = 332,27 Mol H<sub>2</sub>O; 1 SO<sub>4</sub>: 1,8100 NH<sub>3</sub>.

Analysen: a) frisch; 79,8 g Ft. 12 Min. alt.

angewandt g	gefunden g	% mittel	Molverhältnis
bezw. ccm HCl			

Filtrat:

6,5118	0,3616	BaSO <sub>4</sub>		
5,0636	0,2790	BaSO <sub>4</sub>	2,28 SO <sub>4</sub>	1,0000
5,8269	26,84	HCl		
8,9058	41,00	HCl	0,78 NH <sub>3</sub>	1,9432

**Bodenkörper:**

1,6174	0,1752	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,2106	BaSO <sub>4</sub>			
1,3857	0,1480	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,52 Fe	1,0000	1,0000
	0,1789	BaSO <sub>4</sub>	5,33 SO <sub>4</sub>	0,4123	
1,2467	6,81	HCl			
1,8795	10,37	HCl	0,93 NH <sub>3</sub>	0,4075	0,9884

b) nach 3 Tagen.

Filtrat: 80,9 g.

5,6438	0,2895	BaSO <sub>4</sub>			
4,9261	0,2530	BaSO <sub>4</sub>	2,11 SO <sub>4</sub>	1,0000	
6,1397	28,22	HCl			
5,4335	24,83	HCl	0,78 NH <sub>3</sub>	2,0844	

**Bodenkörper:**

1,8046	0,1505	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,1764	BaSO <sub>4</sub>			
1,0037	0,0833	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,82 Fe	1,0000	
	0,0977	BaSO <sub>4</sub>	4,01 SO <sub>4</sub>	0,4010	1,0000
1,4484	5,93	HCl			
1,3255	5,89	HCl	0,73 NH <sub>3</sub>	0,4097	1,0216

		SO <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	
Bilanz: BK a)		0,3961	0,0694	
BK b)		0,3853	0,0698	"
+ oder -:		- 0,0108	+ 0,0004	
Verteilung: a)		17,90	9,98	
b)		17,41	10,03	

90. V = 1000 Mol.

20,8 g Ferrilösung + 31,9 g H<sub>2</sub>O.

47,84 g NH<sub>3</sub> Lösung + 83,12 g H<sub>2</sub>O = 130,96 g.

Titration: 119,9 u. 120,1 ccm; mittel: 119,65 g = 91,36%.

1 Fe: 16,81 l = 933,04 Mol H<sub>2</sub>O; 1 SO<sub>4</sub>: 0,9136 NH<sub>3</sub>.

**Analysen:** a) frisch; 187,6 g Ft.

angewandt g	gefunden g	% mittel	Molverhältnis
	bezw. ccm HCl		

**Filtrat:**

8,6182	0,2158	BaSO <sub>4</sub>		
8 4205	0,2127	BaSO <sub>4</sub>	1,03 SO <sub>4</sub>	1,0000
17,9709	38,48	HCl		
26,3998	55,73	HCl	0,36 NH <sub>3</sub>	1,9734

**Bodenkörper:**

1,9092	0,2176	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	0,1904	BaSO <sub>4</sub>		
1,6457	0,1861	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,94 Fe	1,0000
	0,1653	BaSO <sub>4</sub>	4,12 SO <sub>4</sub>	0,3015
1,1830	2,43	HCl		
1,1221	2,50	HCl	0,36 NH <sub>3</sub>	0,1506

b) nach 3 Tagen.

Filtrat: 194,7 g, zu 200 g aufgefüllt.

28.2671	0,6401	BaSO <sub>4</sub>		
16,7488	0,3803	BaSO <sub>4</sub>	0,93 SO <sub>4</sub>	1,0000
19,4331	37,91	HCl		
21,5625	41,90	HCl	0,33 NH <sub>3</sub>	2,0044

**Bodenkörper:**

2,6439	0,1571	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	0,1625	BaSO <sub>4</sub>				
1,8066	0,1060	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,13 Fe	1,0000		
	0,1099	BaSO <sub>4</sub>	2,52 SO <sub>4</sub>	0,3542	1,0000	
1,0582	2,34	HCl				
1,3471	3,09	HCl	0,38 NH <sub>3</sub>	0,3046	0,8599	
		SO <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>			
Bilanz: BK a.	0,2897		0,0256			
BK b.	0,3403		0,0519			
+ oder —:	+ 0,0506		+ 0,0263			
Verteilung: a)	12,98		3,63			
b)	15,42		7,25			

91. V = 2000 Mol.

20,8 g Ferrilösung + 81,89 g H<sub>2</sub>O.

47,84 g Ferrilösung + 231,31 g H<sub>2</sub>O = 261,15 g.

Titration: 243,1 u. 244,3, mittel 243,7 g = 93,32 %.

1 Fe: 34,21 l = 1898,89 Mol H<sub>2</sub>O; 1 SO<sub>4</sub>: 1,8664 NH<sub>3</sub>.

Analysen: a) frisch; 372,4 g Ft.

angewandt g	gefunden g bezw. ccm HCl	% mittel	Molverhältnis
-------------	-----------------------------	----------	---------------

**Filtrat:**

14,1339	0,1805	BaSO <sub>4</sub>		
15,3573	0,1973	BaSO <sub>4</sub>	0,53 SO <sub>4</sub>	1,0000
8,9426	9,77	HCl		
9,8655	10,57	HCl	0,18 NH <sub>3</sub>	1,9718

**Bodenkörper:**

1,3213	0,1305	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,1030	BaSO <sub>4</sub>			
1,2128	0,1515	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,96 Fe	1,0000	
	0,0952	BaSO <sub>4</sub>	3,22 SO <sub>4</sub>	0,2690	1,0000
1,4169	1,89	HCl			
1,2456	1,59	HCl	0,22 NH <sub>3</sub>	0,1048	0,3895

b) nach 3 Tagen.

Filtrat: 376,8 g.

12,1981	0,1607	BaSO <sub>4</sub>		
11,2089	0,1492	BaSO <sub>4</sub>	0,54 SO <sub>4</sub>	1,0000
10,0631	10,87	HCl		
8,1172	9,58	HCl	0,19 NH <sub>3</sub>	1,9923

**Bodenkörper:**

1,2837	0,1291	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,1091	BaSO <sub>4</sub>			
1,0529	0,1070	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,07 Fe	1,0000	
	0,0821	BaSO <sub>4</sub>	3,24 SO <sub>4</sub>	0,2662	1,0000
1,3754	1,69	HCl			
1,2058	1,49	HCl	0,22 NH <sub>3</sub>	0,1019	0,3828

		SO <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>		
Bilanz: BK a.	0,2584		0,0178		
BK b.	0,2557		0,0173		
+ oder —:	— 0,0027		— 0,0005		
Verteilung: a)	11,63		2,53		
b)	11,07		2,33		



**Bodenkörper:**

1,3439	0,1347	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	0,1110	BaSO <sub>4</sub>				
1,8563	0,1864	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,02 Fe	1,0000		
	0,1551	BaSO <sub>4</sub>	3,42 SO <sub>4</sub>	0,2832	1,0000	
1,2362	1,20	HCl				
1,2933	1,30	HCl	0,17 NH <sub>3</sub>	0,0786		0,2746

b) nach 3 Tagen. Filtrat: 1598,6 g zu 1600 g ergänzt.

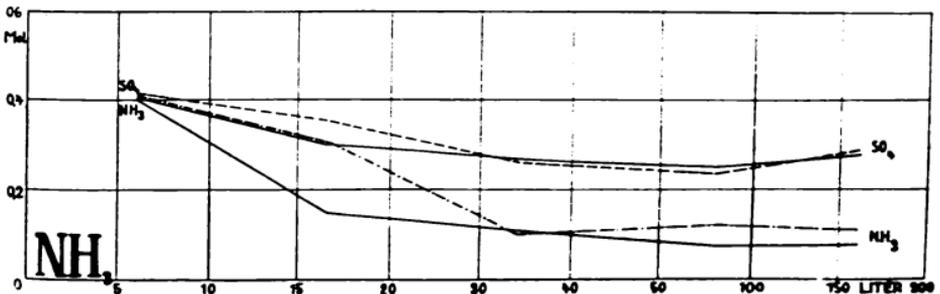
55,7485	0,1663	BaSO <sub>4</sub>				
58,9071	0,1775	BaSO <sub>4</sub>	0,12 SO <sub>4</sub>	1,0000		
56,9562	12,61	HCl				
50,0589	10,87	HCl	0,037 NH <sub>3</sub>	1,7073		

**Bodenkörper:**

1,3971	0,1392	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	0,1182	BaSO <sub>4</sub>				
1,4533	0,1470	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,02 Fe	1,0000		
	0,1241	BaSO <sub>4</sub>	3,50 SO <sub>4</sub>	0,2896	1,0000	
1,5427	2,00	HCl				
1,2712	1,70	HCl	0,22 NH <sub>3</sub>	0,1048		0,3618

		SO <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>
Bilanz: BK a)		0,2721	0,0134
BK b)		0,2782	0,0178
+ oder —:	+ 0,0061	+ 0,0044	
Verteilung: a)	12,01	2,19	
b)	12,34	2,89	

Auch bei diesen Versuchen liegen die Werte nach 3 Tagen meist höher als die der frischen Präparate, so daß auch hier eine Aufnahme aus der Lösung erfolgt, namentlich von NH<sub>3</sub>. Der relativ hohe Gehalt an SO<sub>4</sub> entspricht dem in der vorhergehenden Reihe mit Natronlauge gefundenen. Der Abfall der Kurve (Fig. 9) zwischen den Verdünnungen 15 und 200 l ist



Figur 9

sehr gering, so daß also die Bodenkörper relativ gleichmäßig zusammengesetzt sind. Dies zeigt sich auch im Gang des Verhältnisses NH<sub>3</sub>:SO<sub>4</sub>. Das ist ein bemerkenswertes Ergebnis. Darauf beruht auch offenbar die Erscheinung, daß die Fällung

mit zunehmender Verdünnung abnehmende Mengen Ammoniaklösung erfordert im Gegensatz zu den anderen Alkalien, bei denen mit dem Zusatz die Zusammensetzung des Bodenkörpers erheblich variiert. Die Kurve für Ammoniak ähnelt der mit Eisenchlorid erhaltenen darin, daß die Anfangswerte dicht beieinander liegen und die Kurve sich dann öffnet; nur kreuzen sich beim Chlorid die Kurven schließlich, was hier noch nicht der Fall ist. Das darf als Wirkung des zweiwertigen Anions angesprochen werden.

Überblickt man die ganze Arbeit, so ergibt sich, daß auch diese scheinbar so einfachen Fällungen in der Tat in recht verwickelter Weise verlaufen. Sie sind nicht einfache Ionenreaktionen, die schnell zu Ende gehen, sondern auch hier erfolgt ein stufenweiser Abbau, der somit für mehrwertige Radikale die Regel bildet. Das entspricht ja auch den Lehren der Dissoziationstheorie, die ebenfalls die Stufendissoziation annimmt. Es entspricht aber auch den Forderungen des Dissoziationsgleichgewichtes, die man hier in geeigneter Form anwenden kann. Denn dieses fordert ja<sup>1)</sup>, daß sich nicht nur Stoffe dissoziieren, sondern umgekehrt auch, daß sich immer, wenn die geeigneten Ionen zusammentreffen, alle unter den Versuchsbedingungen möglichen undissoziierten Anteile bilden. Das sind aber die Stufen-Zwischenprodukte, gebildet aus den Stufenionen. Diese Produkte können unbeständig sein und sich weiterhin umwandeln, wie es durch die zeitlichen Veränderungen angezeigt wird. Dabei sind weitere Dissoziationen möglich, die zur Abgabe von Elektrolyt an die überstehenden Laugen führen, oder weitere Assoziationen, die umgekehrt „Absorption“ durch den Bodenkörper aus den Laugen bewirken, wie es beim Ferrisulfat der Fall ist. Nur in solchen Fällen kann sich ein dauernder Zustand ausbilden, nämlich der des Absorptionsgleichgewichtes, was natürlich ausgeschlossen ist, wenn dauernd weitere langsame Umwandlung erfolgt. Ob diese nicht auch schließlich zu einem Gleichgewichte führt, oder ob sie bis zur völligen Zerlegung in die einfachsten Produkte vorschreitet, bedarf für jeden einzelnen Fall besonderer Feststellung. Doch scheint es, daß keine allgemeine Regel vorliegt. Denn bei Silikaten beobachtete man

---

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. Elektrochemie 13 (1907), 525—527.

den Fortgang im Sinne einer weiteren Dissoziation, trotzdem auch da beide Anteile mehrwertig waren. Erst die Sulfate zeigten hier die Absorption deutlich. Immerhin ist vorauszusehen, daß diese bei höherwertigen Radikalen leichter eintreten mag als bei einwertigen. Das zeigt sich auch in dem Einflusse der Kohlensäure, der sich hier andeutete.

Wenn schon in solchen einfachen Systemen derartige Vorgänge bestimmend wirken, so muß man sie in komplizierteren erst recht vermuten und weit mehr darauf achten, als es bis-her, z. B. in der Kolloidchemie, noch vielfach geschieht.

Als sehr erheblich hat sich auch der Einfluß der Verdünnung bewiesen. Die Masse des Wassers darf nicht vernachlässigt werden! Bei diesen Reaktionen tritt sicherlich das Wasser als solches in die Komplexe ein und bewirkt dadurch die Löslichkeit von Produkten, die bei Gegenwart von weniger Wasser unlöslich werden. In der Silikatchemie ist die „aufschließende“ Wirkung von Elektrolyten wohlbekannt, durch welche nicht nur Silikate löslicher gemacht werden, sondern auch stets die Fähigkeit erlangen, größere Mengen Wasser als vorher aufzunehmen. Es sei hier an die schöne Arbeit von Michaelis über die „Quellung“ der Kieselsäure erinnert<sup>1)</sup>. Auch in diesen untersuchten Systemen geht etwas Ähnliches vor; der Bearbeiter sieht es an den Bodenkörpern, wenn man es auch vorerst noch nicht immer zahlenmäßig fassen kann. Nur das weiß man, daß dieser Einfluß der Salze auf bestimmte Konzentrationsverhältnisse beschränkt ist, außerhalb deren er nicht bemerkt wird oder ins Gegenteil umschlägt. Hierüber sind noch eingehende Untersuchungen notwendig.

Ferner ist bemerkenswert der individuelle Einfluß, der in dieser Untersuchung sich bei den einzelnen Alkalien geltend machte. Zur genaueren Feststellung desselben ist allerdings das benutzte System ungeeignet, weil es zu viel Variable enthält. Man muß dazu andere einführen.

Endlich zeigte sich auch hier ganz deutlich, daß die sogenannten „adsorbierten“ Salze gar nicht als solche vorliegen können, denn sonst müßten beide Bestandteile, Kation und Anion immer in gleicher Art und in gleichem Maße variieren. Das

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. Kolloide 5 (1909), 9—22.

ist aber nur zuweilen der Fall, wie das Verhältnis von Cl oder  $\text{SO}_4$  gegen Alkali in der ganzen Untersuchung dartut. Beide Komponenten sind auch nur ausnahmsweise äquivalent vorhanden. Die Kurven, welche die Änderungen der Zusammensetzung darstellen, verlaufen keineswegs parallel, sondern unabhängig voneinander, ja zuweilen im entgegengesetzten Sinn, so daß die eine steigt, während die andere fällt; was natürlich zu dem Schluß zwingt, daß beide Komponenten auch unabhängig voneinander, also unverbunden vorhanden sind.

Erlangen, Chemisches Laboratorium der Universität.