

Betrachtet man Tabelle 1, so erkennt man, wie außerordentlich rasch die Menge der freien Kohlensäure steigt, wenn man zu höheren Eisengehalten übergeht. Während rund 22 mg Eisen nur etwa 8 mg „zugehörige“ Kohlensäure haben, verlangt eine Eisenkonzentration von 110 mg (also das Fünffache des vorigen Wertes) bereits 970,7 mg freie Kohlensäure. Mit Hilfe der Konstante K läßt sich auf Grund der Formel:

$$[\text{Fe}^{++}] = K \sqrt[3]{\text{freie CO}_2}$$

errechnen, daß, um rund 136 mg Eisen als Bicarbonat gelöst zu erhalten, die gleichzeitige Anwesenheit von 1900 mg  $\text{CO}_2$  erforderlich ist. Dies ist aber das Maximum der Löslichkeit der Kohlensäure unter Atmosphärendruck bei gewöhnlicher Temperatur. Um also noch höhere Eisenkonzentrationen zu erreichen, müßte der Druck des Gases entsprechend gesteigert werden, da nach dem Henryschen Gesetz die Gewichtsmenge eines gelösten Gases in geradem Verhältnis zu seinem Drucke zunimmt<sup>24)</sup>.

Bei der Auflösung metallischen Eisens, bei dem sich zunächst ebenfalls Bicarbonat bildet, war also zu erwarten, daß mit der Unterschreitung der zugehörigen Kohlensäure (oder was dasselbe ist, mit der Überschreitung von  $[\text{Fe}^{++}] \cdot [\text{CO}_2]$ ) weißes Ferrocyanat sich ausscheiden würde. Die Analyse der Flüssigkeit hätte mithin nach einem (theoretisch festgelegten) Höhepunkt des Eisengehaltes im weiteren Verlaufe ein deutliches Sinken desselben aufweisen müssen.

So naheliegend diese Vermutungen erscheinen, so stehen sie doch im Widerspruch mit der Wirklichkeit. Die Versuche, die wir unternommen haben, ergaben vielmehr, daß Eisen in weit höheren Gehalten in Lösung bleibt als die Theorie zuläßt, ohne daß ein Ausfallen von Ferrocyanat sich jemals feststellen ließ. Auch stundenlanges Schütteln der Flaschen änderte hieran nichts. Eine etwaige Hydrolyse von Ferrobicarbonat konnte unberücksichtigt bleiben, da stets reichliche Mengen freier Kohlensäure zugegen waren.

In der Tabelle 2 ist zu einigen Eisengehalten die berechnete und die tatsächlich vorhanden gewesene freie Kohlensäure angegeben:

Tabelle 2.

Fe mg/l	$\text{CO}_2$ (Theorie)	$\text{CO}_2$ (tats.)
91,5	552,2	339,1
107,0	883,5	314,7
130,0	1040,7	305,2
150,6	2461,7	554,5
160,9	3007,0	538,4
177,8	4055,3	511,8
207,7	6460,0	464,7

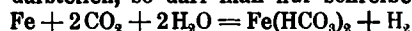
Da die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes bis etwa 4 Atmosphären bei gewöhnlicher Temperatur erwiesen worden ist<sup>25)</sup> — ein Druck, unter dem bei 15° etwa 8000 mg Kohlensäure im Liter gelöst sein würden —, so ist auch die Formel

$$[\text{Fe}^{++}] = K \sqrt[3]{\text{freie CO}_2}$$

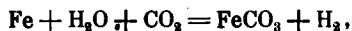
für jenes Gebiet sicherlich anwendbar.

Diese Zahlen beweisen also, daß Ferrobicarbonatlösungen in bezug auf Ferrocyanat sehr stark übersättigt sein können, ohne daß das neutrale Salz ausfällt. Ähnliches ist bei Calciumbicarbonatlösungen beobachtet worden<sup>26)</sup>. So kann man in einem harten Wasser die freie Kohlensäure ganz wegtitrieren, ohne daß Calciumcarbonat sich ausscheidet, wenn die Härte nicht über etwa 20° hinausgeht.

Will man also die Auflösung des Eisens in Kohlensäure durch eine Gleichung darstellen, so darf man nur schreiben:



die Gleichung:



die mit Rücksicht auf das Gleichgewicht des Systems Ferrocyanat, Kohlendioxyd und Wasser theoretisch viel besser begründet erscheint, würde den Tatsachen nicht entsprechen.

Deshalb ist auch die in der Literatur des öfteren anzutreffende Hypothese, bei dem Rosten des Eisens in kohlensäurehaltigem Wasser handele es sich um die Verwandlung zunächst gebildeten Ferrocyanates in Oxyhydrat, als unrichtig anzusehen. In Wahrheit tritt nur Hydrocarbonat auf, das alsdann der Oxydation verfällt.

In diesem Zusammenhange sei kurz erwähnt, daß ältere Angaben

(v. Hauer<sup>27)</sup>, Bischof<sup>28)</sup>, J. Ville<sup>29)</sup>, Ehlert und Hempel<sup>30)</sup>) über die Löslichkeit von Ferrocyanat in wässriger Kohlensäure, d. h. über seine Gleichgewichtskonzentration, unrichtig sind, weil die Übersättigungserscheinungen nicht als solche erkannt und in Betracht gezogen wurden<sup>31)</sup>.

Mit Rücksicht darauf, daß fast in jedem natürlichen Wasser das Calciumhydrocarbonat eine große Rolle spielt, erscheint es gerechtfertigt, noch einen Blick auf das System  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zu werfen.

Im Gleichgewichtszustande haben wir hier eine Sättigung sowohl in bezug auf Kalk, als auch Ferrocyanat.

Das heißt, es ist:

$$[\text{Fe}^{++}] \times [\text{CO}_3^{--}] = K_1 = 2,7 \cdot 10^{-10}$$

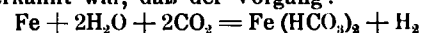
$$[\text{Ca}^{++}] \times [\text{CO}_3^{--}] = K_1 = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

Durch Division erhält man:

$$\frac{[\text{Fe}^{++}]}{[\text{Ca}^{++}]} = \frac{K_2}{K_1} = \frac{1}{59,3}$$

In Worten: Im Gleichgewicht kann neben 59,3 Molen Ca-Ion nur ein Mol Fe-Ion bestehen. Ist also von Anfang an mehr Eisen in Ionenform vorhanden, so wird dieses solange ausgefällt werden, bis vorstehende Bedingung erfüllt ist. Allerdings lehren Erfahrungen der Praxis, auch hier wieder die Geltung von Übersättigungserscheinungen anzunehmen, so daß das Gleichgewicht zwischen Calcium- und Eisen- ion gestört erscheint.

Nachdem erkannt war, daß der Vorgang:



ohne Bildung einer festen Phase verläuft, konnten die früher entwickelten Formeln für die Reaktionsgeschwindigkeit

1. kohlensäurehaltiges Wasser ohne Kalk:

$$K = \frac{1}{t_1 - t} \left[ a \log \frac{a - x}{a - x_1} 2,3026 + x - x_1 \right]$$

2. kohlensäurehaltiges Wasser mit Kalk:

$$K_1 = \frac{1}{t} \left[ [a + b] \log \frac{a}{a - x} 2,3026 - x \right]$$

mit Hilfe der beschriebenen Versuchsanordnung geprüft werden.

Die Ergebnisse der Versuche, die sämtlich bei 15° ohne Rühren ausgeführt wurden, sind in den nachstehenden Tabellen zusammengestellt. Die erste Spalte enthält die Zeit in Stunden, die seit Beginn des Vorganges verstrichen ist. In der zweiten Spalte stehen die nach dieser Zeit aufgelösten Eisenmengen in Milligramm. In der dritten dieselben Werte, umgerechnet auf Millimole im Liter. Die vierte Spalte gibt die noch vorhandene Säurekonzentration an. In der fünften ist der  $10^{-7}$  fache Wert der molaren H-Ionenkonzentration  $= h^+$  verzeichnet. Diese Ausdrucksweise ist von Tillmans<sup>32)</sup> eingeführt worden. In der letzten Spalte sind die hieraus berechneten Werte für k eingetragen. (Fortsetzung folgt.)

<sup>27)</sup> Journ. prakt. Chemie 81, 391 [1860].

<sup>28)</sup> Desgleichen.

<sup>29)</sup> Comptes rendus 93, 443 [1881].

<sup>30)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 18, 727 [1912].

<sup>31)</sup> Näheres siehe die Dissertation.

<sup>32)</sup> Ztschr. f. Unters. d. Nähr- u. Genußmittel 38, Heft 1 u. 2 [1919].

## Verein deutscher Chemiker.

### Gebührenausschuß für chemische Arbeiten

unter Führung des Vereins deutscher Chemiker.

Der vom Verein deutscher Chemiker ausgehenden Anregung folgend, haben sich die nachgenannten Verbände, die alle an chemischen Untersuchungen interessierten Kreise, sowohl Auftraggeber, als auch die Auftrags ausführenden umfassen, vereinigt und einen gemeinsamen Gebührenausschuß gebildet.

Derselbe hat das Allgemeine Deutsche Gebührenverzeichnis für Chemiker anerkannt und dessen Preise als nicht zu unterschreitende Mindestsätze als übliche bezeichnet.

Der Ausschuß ist beauftragt, den Schwankungen des Geldwertes folgend, jeweils entsprechende Zuschläge mit bindender Kraft festzusetzen. Dieselben werden in der Zeitschrift für angewandte Chemie veröffentlicht. In den Ausschuß entsenden Mitglieder:

Der Verein deutscher Chemiker,  
Der Ausschuß für Handelsgebräuche beim deutschen Landwirtschaftsrat,  
Der Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie,  
Der Verein deutscher Nahrungsmittelchemiker,  
Der Verband selbständiger öffentlicher Chemiker.

### Gebührensätze für Analysen.

Der eben genannte Gebührenausschuß für chemische Arbeiten hat am 8. Februar beschlossen, die Zuschläge zu dem gedruckten Gebührenverzeichnis (vom Dezember 1921) von 13400% (vgl. S. 92) auf 15000% mit Wirkung ab 15. Februar zu erhöhen.

Dr. H. Alexander. Prof. Dr. E. Baier. Prof. Dr. A. Binz.  
Dr. Böhmer. Prof. Dr. W. Fresenius. Dr. A. Lange. Prof. Dr. A. Rau.

<sup>24)</sup> In der Dissertation ist die Eisenkurve gezeichnet (ganz entsprechend der Kalkkurve von Tillmans u. Heublein), aus welcher die zugehörigen Mengen an freier Kohlensäure entnommen werden können.

<sup>25)</sup> Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. 1, 620 [1910].

<sup>26)</sup> Tillmans, a. a. O. S. 107.