

Über zeitliche Hydrolyse

von

Carl L. Wagner.

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der deutschen Universität in Prag.

(Mit 6 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1912.)

Einleitung.

Hydrolyse kommt bekanntlich dadurch zustande, daß allgemein die Ionen eines in Wasser gelösten Salzes mit dem H⁺- und OH⁻-Ion des Lösungsmittels reagieren unter Bildung von freier Säure und Base. Weiters ist bekannt, daß man den »Hydrolysegrad« auf verschiedene Weise bestimmen kann, so aus den Werten für die elektrische Leitfähigkeit, durch Potentialmessungen mittels Konzentrationsketten, durch Untersuchung des Einflusses von Salzzusätzen auf die Zuckerinversion und Verseifungsgeschwindigkeit.

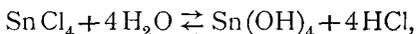
Was den ersten, wenn auch nicht genauesten, dafür aber bequemsten Weg anlangt, so gibt sich die Hydrolyse durch abnorm wachsende Werte des elektrischen Leitvermögens mit steigender Verdünnung zu erkennen, da ja bei Salzen mit schwacher Base, z. B. AlCl₃, die gut leitende Säure, bei Salzen mit schwacher Säure, z. B. CH₃COONa, die ebenfalls gut leitende Base auftritt.

Besonders merkwürdig und daher auch schon von mehreren Forschern untersucht ist nun das Verhalten mancher Salze, welche, plötzlich auf eine große Verdünnung gebracht, das ihnen infolge der Hydrolyse zukommende große Leitvermögen

nicht sofort zeigen, sondern bei denen ein mehr oder weniger rasches, oft bequemer verfolgbares Anwachsen der Leitfähigkeit stattfindet. Um diese Leitfähigkeitsänderungen zu erklären, sind meines Wissens bisher drei Theorien aufgestellt worden, welche am besten an den folgenden drei Beispielen klargelegt werden können.

I.

Kowalewsky¹ untersuchte im Jahre 1899 die langsame Reaktion zwischen Zinnchlorid und Wasser:



welche nach beiden Seiten bis zu einem bestimmten, sehr weit nach rechts verschobenen Gleichgewicht verläuft. Es ist nun eine bekannte, durch die analytische Chemie bewiesene Tatsache, daß Ionenreaktionen alle mit einer unmeßbar großen Geschwindigkeit verlaufen. Da nun die Hydrolyse ebenfalls eine Ionenreaktion ist, sie aber im obigen Falle nicht unmeßbar schnell, sondern zeitlich verläuft, so schien Kowalewsky und Abegg der Schluß gestattet, daß die die Hydrolyse bedingenden Ionen nur in äußerst geringer Menge vorhanden sein müßten. Diese Annahme erschien plausibel, da ja reines SnCl_4 praktisch ein Nichtleiter ist.

Verallgemeinert könnte man also sagen, daß zeitliche Hydrolyse dort auftreten kann, wo die diese Reaktion bedingenden Ionen nur in sehr geringem Maße abgespalten werden.

II.

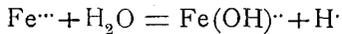
Goodwin² untersuchte im Jahre 1896 die zeitliche Hydrolyse des Eisenchlorids. Bis zu einer Verdünnung von zirka 0·0032 molal zeigen Eisenchloridlösungen zwar ein infolge von Hydrolyse verhältnismäßig großes molekulares Leitvermögen, aber dieses ist konstant und ändert sich mit der Zeit nicht. Verdünnt man weiter, so tritt die interessante

¹ Z. f. anorg. Chem., 23, 1 (1900).

² Z. f. physik. Chem., 21, 1 (1896); Phys. Review, 11, 193 (1900).

Erscheinung auf, daß das Leitvermögen nach länger oder kürzer dauernder Konstanz im Anfang langsam zunimmt, dann diese Zunahme immer rascher wird, einen Maximalbetrag erreicht, um dann wieder allmählich kleiner zu werden, bis das Leitvermögen nahezu jenen Wert angenommen, welcher der freien Salzsäure zukommt. Gleichzeitig ändert sich der Farbton, bequem kolorimetrisch verfolgbar, bis die Lösung die bekannte gelbbraune Farbe kolloider Eisenhydroxydlösungen erreicht hat. Zur Erklärung dieses Verhaltens machen Goodwin und Noyes die Annahme, daß das Ergebnis der Hydrolyse sofort nach der Verdünnung »nicht elektrisch neutrales, dunkel gefärbtes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ist, welches wahrscheinlich eine stark dissoziierte Base sei, sondern das zweiwertige Ion $\text{Fe}(\text{OH})^{2-}$, welches durch dessen Dissoziation entsteht. Erst diese zweiwertige Base $\text{Fe}(\text{OH})^{2-}$ sei schwach genug, um hydrolytische Dissoziation zu zeigen.«

Somit fände sofort nach der Verdünnung die Reaktion statt



und erst aus dem letzteren Produkt entstände nach der Formel



das der normalen Base polymere Hydroxyd.

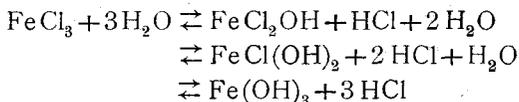
Bemerkt sei, daß in einer 1899 erschienenen Arbeit von William Foster¹ über Hydrolyse des Zinnchlorids ganz dem Eisenchlorid analoge experimentelle Befunde konstatiert wurden, so daß man eventuell auch diesen Fall, der, wie erwähnt, von Kowalewsky und Abegg anders gedeutet wurde, ähnlich erklären könnte.

Nach Abschluß meiner Untersuchung² erschien im Februarheft d. J. der Ann. de Chim. et Phys., 25, 159 (1912), eine Arbeit von G. Malfitano, welche, von anderen Gesichtspunkten ausgehend, zum Teil das gleiche Arbeitsgebiet wie meine Unter-

¹ Phys. Review, 9, 41 (1899).

² Über die wichtigsten Ergebnisse derselben wurde bereits in einem am 31. Jänner d. J. in der Chem. Sektion des Naturw.-medizin. Vereines »Lotos« in Prag gehaltenen Vortrage berichtet. Ein kurzes Referat darüber erschien im »Lotos« (Prag) und in der »Chemikerzeitung« (Coethen).

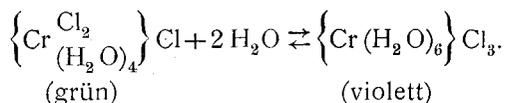
suchung betrifft und welche die Hydratation, Ionisation und Hydrolyse des Eisenchlorids in ihrem Zusammenhange behandelt. Bezüglich des letzten Vorganges, der Hydrolyse allein, akzeptiert Malfitano im wesentlichen die Goodwin'sche Anschauung in der Form:



Schon früher haben U. Antony und G. Giglio¹ in verdünnten Eisenchloridlösungen ebenfalls das Vorhandensein der definierten Verbindungen FeCl_2OH und $\text{FeCl}(\text{OH})_2$ in wechselnder Menge angenommen.

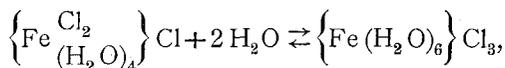
III.

Für diesen Fall bilden wässrige Chromisalzlösungen ein Beispiel. Nach der Werner'schen Theorie hätten wir es hier mit sogenannter Hydratisomerie zu tun. So wird das Anwachsen der Leitfähigkeit einer grünen Chromichloridlösung erklärt durch das Reaktionsschema:



Zunächst reagiert nur der dritte Teil des vorhandenen Chlors als Ion, wie die Leitfähigkeit und die Fällung mit Silbernitrat beweist, am Schluß nach vollständiger Umwandlung hingegen alles Chlor.

Bemerkt sei, daß man den Fall I und II ebenfalls mit Hilfe der Annahme von Hydratisomerie erklären könnte, also beim Eisenchlorid nach der Gleichung:



wobei man allerdings wegen des sonstigen analytischen Verhaltens des FeCl_3 wohl auf Widersprüche stoßen würde.

¹ Gazz. chim., 25, II, 1 (1895).

Ich will aus leicht begreiflichen Gründen auf eine nähere Kritik dieser drei Fälle nicht eingehen, dafür aber eine vierte Erklärungsmöglichkeit aufstellen, die bisher, soweit wenigstens ich gefunden, noch nicht in Betracht gezogen wurde.

Der erste Umstand, welcher mir auffallend und von Wichtigkeit schien, als ich die Literatur der Fälle von zeitlicher Hydrolyse durchsah, war der, daß man mit Sicherheit eine solche zeitliche Hydrolyse nur bei solchen Salzen konstatieren konnte, bei welchen entweder die Base oder die Säure schwer löslich und zur Kolloidbildung in großem Maße fähig ist. Wir haben da auf der einen Seite die Silikate der Alkalimetalle, die Aluminate, voraussichtlich auch, obwohl bisher noch nicht untersucht, die Stannate, Plumbate, Plumbite und ähnliche, auf der anderen Seite die Salze auch der starken Mineralsäuren mit Zinn, Eisen, Aluminium (?), Chrom, Platin, Gold, Zirkon, Titan usw., besonders in den höherwertigen Formen. Neben einer Reihe von systematischen Untersuchungen liegt hier noch eine Fülle von gelegentlichen Einzelbeobachtungen vor, welche zeigen, daß die zeitliche Hydrolyse gar kein so seltener Ausnahmefall ist, sondern daß sie vielmehr in vielen Fällen auftritt, allerdings aber bisweilen so außerordentlich langsam oder so rasch verläuft, daß man die Versuchsbedingungen wird sehr gut wählen müssen, um sie konstatieren zu können.

Gesetzt nun, wir hätten allgemein ein Salz eines Schwermetalls vor uns vom Typus Me_xAc_y , das Hydroxyd $Me_x(OH)_y$ sei schwer löslich, die Säure Ac eine starke Mineralsäure. Ist die Lösung sehr konzentriert, so muß man die Möglichkeit zugeben, daß durch die geringe Hydrolyse das Löslichkeitsprodukt des Metallhydroxydes nicht überschritten wird; eine solche Lösung wäre »optisch leer«. Verdünnt man andererseits die Lösung sehr weitgehend, so wird zwar vollständige Hydrolyse eintreten, aber das Hydroxyd wegen der zur Verfügung stehenden ungeheuren Wassermenge ebenfalls gelöst bleiben; auch eine solche Lösung wäre »optisch leer«. Zwischen diesen beiden idealen Grenzfällen liegt nun das Gebiet des praktisch meist vorkommenden Falles, daß das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds überschritten wird und eine neue Phase auftritt, an Stelle des früheren homogenen Systems tritt

ein heterogenes. In welcher Form wird die feste Phase auftreten? Offenbar in den seltensten Fällen sofort als krystallinischer grobkörniger Niederschlag, der stabilen Endform. Wie in anderen Fällen, sind auch hier nach der Ostwald'schen Stufenregel zunächst Formen zu erwarten, deren Energieinhalt von dem der ursprünglichen möglichst wenig abweicht. Das ausfallende Hydroxyd wird also bezüglich seiner Verteilung den ganzen Weg von dem Zustand der Ion-, respektive Molekulardispersion über die Form der mehr oder minder dispersen kolloidalen Lösung in den Zustand der groben Suspension und zum Schluß in makroskopischen Niederschlag kontinuierlich zurücklegen.

Um eine Vorstellung von der dabei eintretenden Oberflächenänderung mit der Teilchengröße zu geben, führe ich nach Wo. Ostwald¹ folgende Zahlen an:

	Durchmesser eines Teilchens	Oberfläche von 1 cm^3 gelösten Stoffes (spezifische Oberfläche)
Gasmolekel, respektive Molekel eines gelösten Salzes	10^{-8} cm	5 km^2 und mehr
Amikronen	$10^{-8} < d < 10^{-6}$	einige 1000 m^2
Ultramikroskopisch auflösbare kolloide Lösungen: Submikronen	$10^{-6} < d < 10^{-4}$	$500 \text{ m}^2 > f > 5 \text{ m}^2$
Mikroskopisch auflösbare Suspensionen: Mikronen	$d > 10^{-4}$	$f < 5 \text{ m}^2$

Wie man sieht, ist die Oberflächenentwicklung eines weitgehend dispersen Stoffes geradezu ungeheuer groß. Wenn also nach Überschreitung des Löslichkeitsproduktes durch Hydrolyse das Hydroxyd in das Gebiet der hochdispersen kolloidalen Lösung kommt, so haben wir es in einer Verteilung von einigen tausend Quadratmetern. Ich mache nun die Annahme, daß die durch Hydrolyse aufgetretene freie Säure von

¹ Grundriß der Kolloidchemie, Dresden 1908.

einer derartig großen zur Verfügung stehenden Oberfläche des Hydroxyds weitgehend adsorbiert wird, ein Vorgang, der bei der bekannt schnellen Einstellung von Adsorptionsgleichgewichten nahezu sofort nach der Verdünnung beendet ist. Damit ist der anfängliche niedere Wert des elektrischen Leitvermögens erklärt. Es gibt z. B. Stannichlorid + Wasser sofort nach der Verdünnung hochdisperses Zinnhydroxydsol, welches infolge sehr großer Oberflächenentwicklung beinahe alle Salzsäure durch Adsorption wegfängt. Die Lösungen zeigen nur geringes Leitvermögen, es ist ja wenig in Ionen zerfallene Salzsäure in der Lösung, die Bedingungen für eine Stromleitung fehlen. Dieser Zustand dauert in manchen Fällen länger, in anderen kürzer, jedenfalls ist er nicht stabil. Wenn nun aus den Amikronen Submikronen entstehen, aus diesen unter Umständen weiter Mikronen und schließlich sogar makroskopischer Niederschlag, so geht mit dieser Änderung der Teilchengröße parallel eine ungemein große Abnahme der Oberfläche der dispersen Phase, wie aus obiger Tabelle ersichtlich ist. Da offenbar von dem n^{ten} Teil der gebotenen Fläche auch nur mehr der n^{te} Teil der Säure im Adsorptionsgleichgewicht stehen wird, so muß wieder Säure zurück in die Lösung treten und wir beobachten ein Ansteigen der elektrischen Leitfähigkeit.

Kurz rekapituliert spielt sich der Vorgang der sogenannten zeitlichen Hydrolyse nach der eben entwickelten Anschauung folgendermaßen ab:

Das durch Hydrolyse eines Salzes einer schwer löslichen Metallbase primär entstehende kolloide, hochdisperse Metallhydroxyd adsorbiert infolge seiner großen Oberflächenentwicklung die freigewordene Säure. Folge davon: anfänglich geringes elektrisches Leitvermögen. Die mit der Zeit eintretende Abnahme des Dispersitätsgrades, beziehungsweise Zunahme der Teilchengröße bedingt eine Abnahme der adsorbierenden Oberfläche der dispersen Phase, somit auch Abnahme der adsorbierten Säure und damit parallel Zunahme der freien Säure in der Lösung. Folge davon: allmählich ansteigendes elektrisches Leitvermögen. Analog ist der Vorgang, wenn der saure Bestandteil unlöslich ist, z. B. beim Natriumsilikat; hier adsorbiert die

ausgeschiedene Kieselsäure die hydrolytisch abgespaltene Natronlauge und gibt sie nachher bei kleiner werdendem Dispersitätsgrad wieder ab.

Ich möchte betonen, daß in der eben entwickelten Anschauung keine anderen Stoffe und keine anderen Vorgänge auftreten als solche, die schon bekannt sind. Wir kommen z. B. beim Eisenchlorid aus mit den drei Stoffen: nichthydrolysiertes Eisenchlorid und die beiden Spaltungsprodukte, kolloides Eisenhydroxyd und freie Säure, und mit dem einen definierten Vorgang: Adsorption in ihrer Abhängigkeit von der gebotenen Oberfläche der dispersen Phase. An Einfachheit läßt also diese Anschauung nichts zu wünschen übrig im Gegensatz zu den anderen angeführten Theorien. Während alle Ionenreaktionen schnell verlaufen, soll nach Kowalewsky gerade eine einzige, die Hydrolyse, langsam verlaufen; das Zwischenprodukt $\text{Fe}(\text{OH})\cdot$ Goodwin's existiert nur auf dem Papier und gar Hydratisomeren in den vielen beobachteten Fällen konstruieren zu wollen, wäre sicher sehr gezwungen. Es ist ferner eine bekannte Tatsache, daß die meisten Salzlösungen von Schwermetallen mehr oder minder kolloid sind, wie schon die früheren Untersuchungen von Spring¹ gezeigt haben; die Herstellung völlig »optisch leerer« Lösungen von Schwermetallsalzen ist in vielen Fällen unmöglich. Es ist nur ein in vielen Kolloidfragen schon oft geschehener Schritt, wenn man bezüglich des besonderen Verhaltens solcher Lösungen in irgendeiner Hinsicht das Hauptgewicht auf die Dispersität, beziehungsweise die große Berührungsfläche zwischen den beiden Phasen legt.

Die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Versuche hatten das Ziel, zu prüfen, ob die gegebene Erklärung der zeitlichen Hydrolyse durch das Experiment gestützt wird. Die optische, beziehungsweise ultramikroskopische Untersuchung dieser Lösungen, welche zeitliche Hydrolyse zeigen, konnte ich leider bisher nicht in Angriff nehmen, das soll erst in nächster Zukunft geschehen. Hier sollte sich nämlich durch einfache Teilchenzählung direkt nachweisen lassen, ob die

¹ Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas, 18, 502 (1898), und andere.

gegebene Erklärung der Erscheinung richtig ist oder nicht. Im ersten Fall müßte sich zeigen, daß anfänglich sehr viele kleine Teilchen vorhanden sind (eventuell nur durch diffuse Aufhellung des Gesichtsfeldes zu konstatierende Amikronen), welche sich im Verlaufe der Hydrolyse zu größeren vereinigen, während gleichzeitig ihre Zahl abnimmt. Ist das nicht der Fall, sondern würden sich im Verlaufe des Vorganges immer neue Teilchen bilden oder auch bei konstant bleibender Anzahl der Teilchen ihre Größe zunehmen (analog dem Wachsen eines Krystals), dann wäre die gegebene Erklärung verfehlt. Diese direkten, sozusagen augenfälligen Versuche konnten also bisher noch nicht angestellt werden, dafür habe ich Versuche angestellt, welche die Konsequenzen aus der entwickelten Theorie bestätigen sollen.

Versuche mit Eisenammoniumalaun.

Es hat sich mir in erster Linie darum gehandelt, ein Salz zu studieren, bei welchem die zeitliche Hydrolyse sehr bequem zu verfolgen ist. Als solches hätte sich wohl am besten das Eisenchlorid geeignet. Da aber die Leitfähigkeitsänderungen dieses Salzes bereits von Goodwin für verschiedene Verdünnungen eingehend studiert worden sind und ein neues Beispiel interessanter schien, so glaubte ich einen geeigneten Ersatz im Eisenammoniumalaun gefunden zu haben, nachdem das reine Sulfat nur umständlich zu beschaffen gewesen wäre. In der Tat kann man von diesem schön krystallisierenden, nicht besonders leicht verwitternden Alaun durch direkte Einwaage vollkommen klare Lösungen herstellen, welche von einer gewissen Verdünnung angefangen sehr schön die Erscheinung der zeitlichen Hydrolyse zeigen, also eine mit der Zeit erhebliche Leitfähigkeitszunahme aufweisen.

Die Untersuchung geschah in der Weise, daß bei jedem Versuch 400 g Leitfähigkeitswasser in einen $\frac{1}{2}$ l fassenden Jenenser Kolben eingewogen und dann in einem Thermostaten, dessen Temperatur mittels elektrischer Heizung und Reguliervorrichtung (Relais und Alkohol-Quecksilberthermoregulator) auf 25° konstant gehalten wurde — die Schwankungen

betragen höchstens $\pm 1/40^\circ$ — vorgewärmt wurden. Zu dieser Wassermenge wurde mittels einer Pipette ein bestimmtes Volumen konzentrierter Lösung, deren Leitvermögen sich mit der Zeit erfahrungsgemäß nicht ändert, zufließen gelassen, die so entstandene verdünnte Lösung rasch und intensiv durchgeschüttelt, dann eine Tauchelektrode eingesenkt und nun nach der bekannten bequemen Kohlrausch'schen Methode das elektrische Leitvermögen anfangs jede Minute, später in längeren Intervallen und zum Schluß nur täglich gemessen. Auf diese Weise bestimmte ich den Gang des Leitvermögens in einer $1/40$, $1/100$, $1/200$, $1/400$, $1/800$, $1/1600$ äquivalentnormalen Lösung des Eisenalauns. In den folgenden Tabellen bedeutet t die Zeit in Minuten, gerechnet vom Moment des Einfließens der konzentrierten Lösung (zweifach oder einfach äquivalentnormal) in das vorgewärmte Wasser, κ_{25} das spezifische Leitvermögen der verdünnten Lösung in reziproken Ohm abzüglich des Wertes für das verwendete Wasser, 1000η die Konzentration in Äquivalenten SO_4'' pro Liter [1 Äquivalent Eisenalaun = $1/4 \text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$] und $\lambda = \frac{\kappa}{\eta}$ das Äquivalentleitvermögen.

Es sei im voraus bemerkt, daß die Kurven, welche man mit den beobachteten Werten in ein Koordinatensystem mit den Zeiten (oder den Logarithmen der Zeiten) als Abszisse und den Leitfähigkeiten als Ordinate einzeichnet, für jede Verdünnung ihren charakteristischen Verlauf haben, während die Kurven von Kontrollversuchen befriedigend übereinstimmen.

Versuch XXVII.

1000 $\eta = 1/40$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.

t	κ_{25}	λ	Bemerkungen
1	0·002166	86·6	
2	2166	86·6	
3	2167	86·7	
8	2167	86·7	
16	2167	86·7	
31	2171	86·8	
47	2175	87·0	
80	2177	87·1	
130	2178	87·1	
195	2184	87·4	Beginnende Opaleszenz.
238	2189	87·6	Trübung.
1225	2395	95·8	Am Boden und an den Wänden hat
2568	2541	101·6	sich ein fest haftender braungelber
4087	2612	104·5	Niederschlag abgesetzt, die Lösung
5558	2648	105·9	selbst ist gelb und klar.
7202	2679	107·2	

Versuch XVIII.

1000 $\eta = 1/100$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.

t	κ_{25}	λ	Bemerkungen
1	0·001101	110·1	
2	1103	110·3	
3	1107	110·7	
4	1113	111·3	
5	1120	112·0	Lösung klar.
6	1125	112·5	
7	1129	112·9	Lösung opalesziert.
8	1135	113·5	
9	1139	113·9	Beginnende Trübung.
10	1143	114·3	
11	1147	114·7	
12	1151	115·1	
13	1155	115·5	Lösung trüb, kein Niederschlag.
23	1172	117·2	
32	1190	119·0	
70	1234	123·4	
410	1422	142·2	
1400	1545	154·5	Gelbbrauner, rasch sich setzender
2780	1603	160·3	Niederschlag.
4570	1644	164·4	
6205	1668	166·8	
8640	1691	169·1	

Versuch IV.

 $1000 \eta = \frac{1}{200}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.

t	κ_{25}	λ	Bemerkungen
1	0·000678	135·6	Siehe nächsten Versuch.
2	705	141·0	
3	727	145·4	
4	743	148·6	
5	755	151·0	
6	764	152·8	
7	772	154·4	
9	780	156·0	
11	789	157·8	
15	801	160·2	
20	812	162·4	
30	829	165·8	
45	850	170·0	
60	868	173·6	
90	896	179·2	
150	943	188·6	
1135	1040	208·0	
2595	1085	217·0	

Versuch VIII.

 $1000 \eta = \frac{1}{200}$ äqu.-n.-Eisenammoniumalaun (Kontrolle).

t	κ_{25}	λ	Bemerkungen
1	0·000682	136·4	Die Lösung beginnt sich in den ersten Minuten zu trüben.
2	708	141·6	
3	733	146·6	
4	749	149·8	
5	759	151·8	
6	768	153·6	
7	775	155·0	
8	780	156·0	
9	785	157·0	
10	789	157·8	
15	805	161·0	
40	846	169·2	
51	859	171·8	
78	891	178·2	
140	940	188·0	
210	969	193·8	
450	1003	200·6	
618	1016	203·2	
1525	1062	212·4	Am Boden Niederschlag.
2142	1078	215·6	
3041	1093	218·6	Lösung klar, farblos; am Boden rasch sich absetzender schmutziggelbbrauner Niederschlag.
4956	1113	222·6	
6334	1127	225·4	

Versuch XXI.

1000 $\eta = 1/400$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.

t	κ_{25}	λ	Bemerkungen
1	0·000454	181·6	Siehe nächsten Versuch.
2	485	194·0	
3	498	199·2	
4	507	202·8	
5	511	204·4	
6	516	206·4	
7	520	208·0	
8	524	209·6	
9	527	210·8	
10	529	211·6	
15	539	215·6	
20	546	218·4	
25	552	220·8	
40	566	226·4	
60	582	232·8	
90	599	239·6	
1045	652	260·8	
2530	665	266·0	
3840	675	270·0	

Versuch XXX.

1000 $\eta = 1/400$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun (Kontrolle).

t	κ_{25}	λ	Bemerkungen
1	0·000453	181·2	
2	473	189·2	
3	488	195·2	
4	496	198·4	
5	500	200	
6	505	202	
7	508	203·2	
12	523	209·2	Lösung opalesziert.
18	530	212	
24	538	215·2	
30	544	217·6	Lösung gelb, schwach trüb, kein Niederschlag.
939	642	256·8	Lösung trüb, undurchsichtig, schwacher Niederschlag.
2460	657	262·8	Lösung klar, pulveriger Niederschlag am Boden.
3930	664	265·6	
5575	670	268	Lösung farblos.

Versuch XXIII.

1000 $\eta = 1/800$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.

t	κ_{25}	λ	Bemerkungen
$1/2$	0·000261	208·8	Siche nächsten Versuch.
1	285	228	
2	297	237·6	
3	302	241·6	
4	305	244	
5	308	246·4	
10	316	252·8	
16	322	257·6	
30	330	264	
107	346	276·8	
1357	361	288·8	

Versuch XXIX.

1000 $\eta = 1/800$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun (Kontrolle).

t	κ_{25}	λ	Bemerkungen	
$1/2$	0·000268	214·4	Die Lösung beginnt zu opaleszieren.	
1	286	228·8		
$1 1/2$	292	233·6		
2	298	238·4		
3	303	242·4		
4	307	245·6		
5	309	247·2		
10	317	253·6		
16	322	257·6		
30	331	264·8		
80	344	275·2		
224	355	284		
400	359	287·2		Lösung ganz schwach getrübt, kein Niederschlag.
1302	364	291·2		Fein verteilter Niederschlag am Boden.
2820	368	294·4		
4293	370	296		Lösung farblos.
5938	373	298·4		

Versuch XXVIII.

1000 $\eta = 1/1600$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.

t	α_{25}	λ	Bemerkungen
1	0·0001556	249·0	
2	1612	257·9	
3	1647	263·5	
4	1672	267·5	
5	1687	269·9	Lösung klar gelb.
8	1717	274·7	
12	1748	279·7	
16	1768	282·9	
20	1783	285·3	
31	1801	288·2	Lösung irisiert in der Aufsicht, klar.
92	1845	295·2	
285	1872	299·5	
465	1884	301·4	Keine Trübung.
1360	1889	302·2	Fein verteilter Niederschlag am Boden.
2875	1897	303·5	
4350	1900	304·0	
5995	1907	305·1	Lösung farblos.

Die graphische Darstellung der voranstehenden Versuchsergebnisse wird später im Zusammenhang mit anderen Versuchen gegeben werden. Vergleichen wir die erhaltenen Resultate mit den von Goodwin beim Eisenchlorid erhaltenen, so ergeben sich Verschiedenheiten in dreifacher Beziehung.

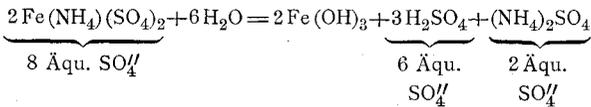
Erstens gibt Goodwin¹ an, daß das Leitvermögen der verdünnten Eisenchloridlösungen zu Beginn einige Zeit unverändert bleibt, um dann zuerst sehr langsam, später rascher wachsende und gegen den Schluß wieder kleiner werdende Zunahmen pro Zeiteinheit zu erfahren. Bei meinen Versuchen mit dem Eisenaun ist von diesen »Verzögerungserscheinungen«

¹ L. c.

zu Beginn nichts zu merken (bis auf eine Spur bei den beiden konzentrierten Lösungen), die Leitfähigkeit beginnt in allen Fällen sofort nach Herstellung der verdünnten Lösung zu wachsen.

Zweitens bemerkt Goodwin, daß seine Eisenchloridlösungen während der zeitlichen Hydrolyse ihren Farbton von Hellgelb bis zum bekannten Dunkelbraun der kolloiden Eisenhydroxydlösungen änderten und daß dabei die verdünnteren völlig klar ohne Niederschlagsbildung blieben. Ganz anders ist das Verhalten der von mir studierten Alaunlösungen, diese trübten sich stets nach mehr oder weniger langer Zeit und am nächsten Tage lag in allen Fällen ein schmutzig-gelbbrauner Niederschlag am Boden des Kolbens, während mit der Zeit die Lösung selbst klar und bei den verdünnteren auch farblos wurde.

Drittens findet Goodwin, daß die verdünnten Eisenchloridlösungen nach Ablauf der zeitlichen Hydrolyse dasjenige Leitvermögen zeigen, welches der dem Salz äquivalenten Menge Salzsäure zukommt, daß also das Salz praktisch völlig in Hydroxyd und Säure zerfällt. Bei den Eisenalaunlösungen hingegen fand ich, daß auch, nachdem Niederschlag ausgefallen und die Lösung vollkommen klar geworden, immer noch das Leitvermögen langsam anstieg und daß auch nach Tagen kein Gleichgewichtszustand zu erreichen war. Wenn z. B. eine 0·16 äqu.-n. Eisenalaunlösung durch Hydrolyse völlig zerfiel, so müßte man zum Schluß zu einem Leitvermögen kommen, welches einer Mischung von 0·12 äqu.-n. H_2SO_4 + 0·04 äqu.-n. $(NH_4)_2SO_4$ entspräche, nach der Formel:



Durch geeignete Verdünnungen obiger Mischung habe ich nun folgende Lösungen dargestellt und ihre Leitfähigkeiten bestimmt:

**Elektrisches Leitvermögen von Mischungen aus 75% H_2SO_4 +
25% $(NH_4)_2SO_4$.**

Konzentration in Äquivalenten Gesamt- $SO_4^{//}$	κ_{25}	λ	Bemerkung
0·16	0·0296	185	
0·08	0·01641	205	
0·04 ($\frac{1}{25}$)	0·009175	229 $\frac{1}{2}$	Ungefähr 11% } kleiner, als Ungefähr 8% } direkte Addi- Ungefähr 5% } tion der beiden Leitfähigkeiten ergibt.
0·02 ($\frac{1}{50}$)	0·005095	255	
0·01 ($\frac{1}{100}$)	0·002805	280 $\frac{1}{2}$	
0·005 ($\frac{1}{200}$)	0·001515	303	} Nahezu additiv.
0·0025 ($\frac{1}{400}$)	0·000802	321	
0·00125 ($\frac{1}{800}$)	0·000415	332	
0·000625 ($\frac{1}{1600}$)	0·0002107	337	

Wie man bei Vergleich dieser Tabelle mit den Schlußbestimmungen der Leitfähigkeiten der verschiedenen Eisenalaunlösungen sieht, sind besonders die konzentrierteren noch sehr weit von vollständiger Hydrolyse entfernt, während die verdünnteren sich einigermaßen einem vollständigen Zerfall nähern. Einige Versuche, den Gleichgewichtszustand von der anderen Seite her zu erreichen durch Auflösen von Eisenhydroxyd in den entsprechenden Schwefelsäure-Ammoniumsulfatgemischen, gaben keine einwandfreien Resultate. Die Leitfähigkeiten nehmen zwar stets ab, unter Umständen aber mehr, als den Schlußbestimmungen bei der zeitlichen Hydrolyse entspricht. Der wahrscheinliche Grund für dieses Hinausschießen ist meines Erachtens der, daß das Eisenhydroxyd, welches durch Fällung einer kalten Eisenchloridlösung mit Ammoniak und Waschen mit kaltem Wasser hergestellt wurde (in der Hitze dargestelltes wird schwierig gelöst), nicht vollständig vom adsorbierten oder okkludierten NH_3 befreit werden

kann, ein Umstand, der dann wegen Bildung von Ammoniumsulfat ebenfalls mit einer Verkleinerung des Leitvermögens bewirkt. Es hätte daher gar keinen Zweck, die erhaltenen Werte mitzuteilen.

Neben den angeführten Versuchen mit rein wässrigen Lösungen des Eisenammoniumalauns untersuchte ich nun auch solche, denen ein »Schutzkolloid« zugesetzt war. Schutzkolloide verhindern bekanntlich nicht nur in vielen Fällen die Ausflockung von Niederschlägen, sie schützen auch das Sol gegen Einflüsse, welche eine Änderung der Dispersität, respektive Teilchengröße zur Folge hätten. Es war also bei Zusatz eines Schutzkolloides zu den Eisenalaunlösungen eine Verlangsamung der zeitlichen Hydrolyse zu erwarten. Als bequem zugängliche Schutzkolloide kamen Gelatine und Agar-Agar in Betracht. Die im Handel erhältliche Gelatine — auch die besten Marken — kann man nicht ohne weiteres zur Herstellung von Lösungen für den beabsichtigten Zweck gebrauchen, weil sie selbst eigenes, ziemlich großes elektrisches Leitvermögen zeigen. Daß diese Leitfähigkeit zum großen Teile von fremden Elektrolyten herrührt, ergibt sich daraus, daß man die Gelatine durch längeres Wässern bei tieferer Temperatur, wo sie nur aufquillt, weitgehend reinigen kann. Aber auch nach 10 bis 14 Tage langem Stehenlassen in täglich gewechseltem destillierten Wasser (unter Zusatz von etwas Toluol als Schutz gegen das Verpilzen) besitzt eine aus derart vorbehandelter Gelatine hergestellte 1%₀-Lösung immer noch ein Leitvermögen von 20 bis 30×10^{-6} reziproken Ohm. Durch noch längeres Wässern konnte ich nur sehr wenig unter diesen Betrag kommen. Übrigens übertreffen auch die aller reinsten, von anderen Forschern durch Herauselektrolysieren der Verunreinigungen bei hohen Spannungen dargestellten Gelatinelösungen das gewöhnliche destillierte Wasser um ein mehrfaches, so daß man der Gelatine ein gewisses Eigenleitvermögen zuerkennen muß. Noch schwieriger ist Agar-Agar zu reinigen. Dieser Stoff hat dazu noch eine viel größere Neigung zur Gelbildung als Gelatine, da mir manchmal schon $\frac{1}{10}$ %-Lösungen bei Zimmertemperatur fest wurden, so daß nur mit sehr geringen Konzentrationen gearbeitet werden konnte.

Für die mit Eisenammoniakalaun unter Zusatz von Gelatine oder Agar-Agar angestellten, in den folgenden Tabellen mitgeteilten Versuche kamen folgende Ausgangslösungen zur Verwendung:

1. *Aa*, eine 1⁰/₀-Gelatinelösung, $\kappa'_{25} = 0\cdot000026$;
2. *Ab*, erhalten durch neuerliches Erhitzen und Filtrieren der gelatinierten Lösung *Aa*;
3. *B*, eine 0·5⁰/₀-Agar-Agarlösung;
4. *C*, eine 1⁰/₀-Gelatinelösung, $\kappa'_{25} = 0\cdot000024$;
5. *Da*, eine 0·2⁰/₀ Agar-Agarlösung, $\kappa'_{25} = 0\cdot000031$;
6. *Db*, erhalten durch neuerliches Erhitzen und Filtrieren der gelatinierten Lösung *Da*.

Im Anschluß an die bereits angeführten Versuche mit $\frac{1}{40}$, $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{200}$, $\frac{1}{400}$, $\frac{1}{800}$, ($\frac{1}{1600}$) n. rein wässrigen Eisenalaunlösungen will ich zuerst die entsprechenden mit einem Zusatz von 0·05⁰/₀ Agar-Agar anführen. Bemerkte sei, daß ich für die Berechnung des Äquivalentleitvermögens den um die Eigenleitfähigkeit der Agar-Agarlösung verminderten Wert des spezifischen Leitvermögens berücksichtigt habe; ob dieser Abzug ganz korrekt ist, mag dahingestellt bleiben.

Versuch XXVI.

1000 $\eta = \frac{1}{40}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.

0·05⁰/₀ Agar-Agar (*Db*), $\kappa'_{25} = 0\cdot000020$.

<i>l</i>	κ_{25}	$\kappa_{25} - \kappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·002165	0·002145	85·8	
2	2166	2146	—	
3	2167	2147	85·9	
72	2170	2150	86·0	
230	2248	2228	89·1	
440	2460	2440	97·6	
1460	2698	2678	107·1	Fein verteilter flockiger Niederschlag, der den ganzen Kolben erfüllt.
2830	2800	2780	111·2	
4170	2867	2847	113·9	
5690	2931	2911	116·4	
7160	2969	2949	118·0	
8805	3005	2985	119·4	

Versuch XXV.

1000 $\eta = 1/100$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.0.05% Agar-Agar (Db), $\kappa_{25}^I = 0.000020$.

t	κ_{25}	$\kappa_{25} - \kappa_{25}^I$	λ	Bemerkungen
1	0.001100	0.001080	108.0	Fein verteilter, flockiger, die ganze Lösung erfüllender Niederschlag.
2	1102	1082	108.2	
3	1104	1084	108.4	
7	1110	1090	109.0	
12	1127	1107	110.7	
32	1254	1234	123.4	
57	1390	1370	137.0	
102	1499	1479	147.9	
355	1634	1614	161.4	
1290	1732	1712	171.2	
2950	1789	1769	176.9	
4380	1818	1798	179.8	

Versuch XIX.

1000 $\eta = 1/100$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun (Kontrolle).0.05% Agar-Agar (Da), $\kappa_{25}^I = 0.000012$.

t	κ_{25}	$\kappa_{25} - \kappa_{25}^I$	λ	Bemerkungen
1	0.001111	0.001099	109.9	Lösung klar, hellgelb.
2	1112	1100	110.0	
3	1113	1101	110.1	
4	1114	1102	110.2	
8	1118	1106	110.6	
12	1124	1112	111.2	
15	1130	1118	111.8	
22	1152	1140	114.0	
27	1171	1159	115.9	
32	1198	1186	118.6	
39	1238	1226	122.6	
45	1274	1262	126.2	
65	1373	1361	136.1	
76	1421	1409	140.9	
128	1538	1526	152.6	
963	1712	1700	170.0	
2765	1789	1777	177.7	Fein verteilter, den ganzen Kolben erfüllender flockiger Niederschlag.
4396	1824	1812	181.2	
10140	1884	1872	187.2	

Versuch XVII.

1000 $\eta = 1/200$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.0·05% Agar-Agar (*Da*), $\alpha'_{25} = 0\cdot000010$.

<i>t</i>	α_{25}	$\alpha_{25} - \alpha'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·000688	0·000678	135·6	
2	698	688	137·6	
3	708	698	139·6	
4	717	709	141·8	
5	726	716	143·2	
6	736	726	145·2	
7	745	735	147·0	
8	756	746	149·2	
9	765	755	151·0	
10	773	763	152·6	
15	815	805	161·0	
20	850	840	168·0	
30	900	890	178·0	
68	989	979	195·8	
106	1027	1017	203·4	
1121	1131	1121	224·2	Fein verteilter, die ganze Lösung erfüllender flockiger Niederschlag.
6800	1182	1178	235·6	

Versuch XX.

1000 $\eta = 1/200$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun (Kontrolle).0·05% Agar-Agar (*Da*), $\alpha'_{25} = 0\cdot000012$.

<i>t</i>	α_{25}	$\alpha_{25} - \alpha'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·000691	0·000679	135·8	
2	701	689	137·8	Siehe vorherigen Versuch.
3	711	699	139·8	
4	722	710	142·0	
5	730	718	143·6	
15	819	807	161·4	
20	854	842	168·4	
36	929	917	183·4	
875	1130	1118	223·6	
2677	1154	1142	228·4	
4307	1167	1155	231·0	
10055	1189	1177	235·4	

Versuch XXII.

1000 $\eta = 1/400$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.0.05 % Agar-Agar (*Da*), $\alpha'_{25} = 0.000009$.

t	α_{25}	$\alpha_{25} - \alpha'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0.000432	0.000423	169.2	
2	455	446	178.4	
3	471	462	184.8	
4	484	475	190.0	
5	495	486	194.4	
6	503	494	197.6	
7	511	502	200.8	
8	519	510	204.0	
9	524	515	206.0	
10	529	520	208.0	
11	534	525	210.0	
12	539	530	212.0	
15	550	541	216.4	
35	589	580	232.0	
60	609	600	240.0	
335	645	636	254.4	Beginn des Erscheinens eines flockigen, den ganzen Kolben erfüllenden Niederschlages. Zum Schluß klare Lösung.
1367	655	646	258.4	

Versuch XXIV.

1000 $\eta = 1/800$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.0.05 % Agar-Agar (*Da*), $\alpha'_{25} = 0.000009$.

t	α_{25}	$\alpha_{25} - \alpha'_{25}$	λ	Bemerkungen
$1/2$	0.0002575	0.0002485	198.8	
1	2715	2625	210.0	
2	2875	2785	222.8	
3	296	287	229.6	
4	302	293	234.4	
5	307	298	238.4	
6	311	302	241.6	
7	314	305	244.0	
8	3165	3075	246.0	
9	319	310	248.0	
10	3215	3125	250.0	
17	3305	3215	257.2	
34	3405	3315	265.2	
310	359	350	280.0	Kolben erfüllt von einem flockigen, leichten Niederschlag, Lösung klar.
1343	363	354	283.2	

Fig. I gibt die graphische Darstellung des Verlaufes der zeitlichen Hydrolyse aller bisher erwähnten Versuche in einem Koordinatensystem mit dem Äquivalentleitvermögen λ als Ordinate und den Logarithmen der Zeit in Minuten als Abszisse. Die ausgezogenen Kurven stellen die Versuche mit den rein wässerigen Lösungen dar, die punktierten die analogen Versuche unter Zusatz nur $\frac{1}{2} \text{‰}$ Agar-Agar. Beim Vergleich der beiden ergibt sich, daß in allen Fällen in den ersten 10 bis 20 Minuten eine, wenn auch nicht bedeutende, so doch deutlich erkennbare Verzögerung der zeitlichen Hydrolyse durch den Agar-Agarzusatz bewirkt wird.

Aus dem weiteren Verlauf aber ergibt sich, daß die zeitliche Hydrolyse in den Agar-Agarlösungen anscheinend weiter geht als in den rein wässerigen. Meines Erachtens liegt die Ursache dafür in der verschiedenen Form des Niederschlages. Am auffälligsten ist der Unterschied bei den beiden $\frac{1}{40}$ n. Lösungen. In der rein wässerigen war er festhaftend am Boden und an den Wänden des Kolbens, in den verdünnteren körnig-pulverig, beim Aufrühren rasch sich setzend und nur in den verdünntesten ($\frac{1}{800}$ und $\frac{1}{1600}$) von flockiger Beschaffenheit, während er in den mit Agar-Agar versetzten Lösungen stets in fein verteilten, den ganzen Kolben erfüllenden Flocken ausfiel. Nun habe ich schon früher erwähnt, daß auch nach Tagen, wenn nach dem Ausfallen des Niederschlages die Lösung schon ganz klar geworden, immer noch das Leitvermögen zunahm, also immer noch adsorbierte Säure aus dem Hydroxyd in die Lösung trat. Dies wird aber offenbar um so leichter und schneller geschehen, je größer die Berührungsfläche Niederschlag-Lösung ist; daher wird man am schnellsten das Gleichgewicht erreichen, wenn das Hydroxyd überhaupt suspendiert bliebe (Goodwin's Eisenchloridlösungen), weniger schnell bei flockiger Beschaffenheit des Niederschlages und am langsamsten, wenn er pulverig-körnig ausfällt. Damit steht denn auch im Einklang, daß in der $\frac{1}{800}$ n. Lösung, die schon ziemlich lange klar blieb und bei der der Niederschlag spät und ebenfalls in feinen Flocken ausfiel, der Zusatz von Agar-Agar zum Schluß keinen steigernden Einfluß mehr auf das Leitvermögen hatte. Übrigens ergibt sich aus dem Verhalten der Lösungen mit

Agar-Agarzusatz, daß dadurch keine Reduktion des Ferrisalzes, keine Komplexbildung und keine merkbare Hydrolyse des Agar-Agar durch die freie Säure stattfindet, da alle diese Umstände zum Schluß niemals eine Vergrößerung des Leitvermögens im Vergleiche zu den entsprechenden rein wässerigen Lösungen zur Folge haben könnten.

Von anderen mit Agar-Agar angestellten Versuchen will ich nur noch einen mitteilen, bei dem die zugesetzte Menge Schutzkolloid etwas größer war.

Versuch XVI.

1000 $\eta = 1/200$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.

0·2% Agar-Agar (B), $\kappa'_{25} = 0\cdot000031$.

t	κ_{25}	$\kappa_{25} - \kappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·000701	0·000674	134·0	
2	715	684	136·8	
3	721	790	138·0	
4	724	693	138·6	
5	728	697	139·4	
6	733	702	140·4	
7	737	706	141·2	
8	742	711	142·2	
9	747	716	143·2	
10	752	721	144·2	
15	777	746	149·2	
20	802	771	154·2	
25	823	792	158·4	
30	843	812	162·4	
40	876	845	169·0	
60	923	892	178·4	
100	974	943	188·6	
138	1003	972	194·4	
176	1023	992	198·4	Fein verteilter, flockiger Niederschlag, die Lösung selbst ganz klar.
1191	1095	1064	212·8	
6873	1136	1105	221·0	

Die ebenfalls in Fig. 1 eingezeichneten Versuchsergebnisse zeigen, daß die Leitfähigkeiten im Vergleich zur rein wässrigen Lösung zu Beginn noch stärker zurückbleiben als bei dem Versuche mit 0·05% Agar-Agarzusatz. Ich habe diesen Versuch noch aus einem anderen Grunde mitgeteilt. Wie bei einigen anderen wurde auch hier nach Schluß der Bestimmungen die Lösung vom Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat war klar und farblos, gab aber mit $K_4Fe(CN)_6$ und KSCN noch deutliche Eisenreaktion. Der auf dem Filter verbleibende, wiederholt gewaschene, gelbbraune, gallertartige Niederschlag verwandelt sich nach dem Trocknen in eine hornartige Masse, aus welcher verdünnte H_2SO_4 das Eisenhydroxyd glatt herauslöst, während gequollenes Agar-Agar zurückbleibt (Verkohlen beim Erhitzen). Die flockige Beschaffenheit der in Agar-Agarlösungen ausfallenden Niederschläge scheint somit im Zusammenhang zu stehen mit dem gleichzeitigen Mitreißen des Schutzkolloides bei der Fällung und somit ist es auch nicht zu verwundern, daß vom Auftreten des Niederschlages an von einer Schutzkolloidwirkung nichts mehr zu merken ist.

Viel deutlicher als Agar-Agar wirkt die Gelatine als Schutzkolloid. Ich führe zunächst die Versuche mit $\frac{1}{200}$ äqu.-n. Eisenalaun unter Zusatz von verschiedenen Mengen dieses Schutzkolloids an.

Versuch I.

1000 $\eta = \frac{1}{200}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.
1% Gelatine (Aa), $\eta_{25}^I = 0\cdot000026$.

t	α_{25}	$\alpha_{25} - \alpha_{25}^I$	λ	Bemerkungen
1	0·000409	0·000383	76·6	
16	409	383	76·6	
53	410·2	384	76·8	
120	410·6	385	77·0	
985	413	387	77·4	
1449	414	388	77·6	
2835	417	391	78·2	
4020	421	395	79	
5410	426	400	80	
6845	431	405	81	Lösung unverändert, klar, hellgelb, kein Niederschlag.

Versuch XV.

1000 $\eta = 1/200$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.1% Gelatine (C), $\kappa_{25}^I = 0.000024$.

t	κ_{25}	$\kappa_{25} - \kappa_{25}^I$	λ	Bemerkungen
1	0.0004126	0.0003886	77.7	
4	4130	389	77.8	
43	4138	390	78	
66	4152	391	78.2	
970	419	395	79	
2538	4225	399	79.8	
8158	450	426	85.2	Lösung unverändert, klar, hellgelb, kein Niederschlag.

Versuch V.

1000 $\eta = 1/200$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.0.25% Gelatine (Ab), $\kappa_{25}^I = 0.000011$.

t	κ_{25}	$\kappa_{25} - \kappa_{25}^I$	λ	Bemerkungen
1	0.000608	0.000597	119.4	
2	609	598	119.6	
3	610	599	119.8	
6	613	602	120.4	
21	628	617	123.4	
41	638	627	125.4	
97	683	672	134.4	
155	721	710	142	
1071	895	884	176.8	
1688	916	905	181	
2587	926	915	183	
4503	930	919	183.8	
5881	934	923	184.6	Lösung ganz klar, hellgelb, kein Niederschlag.

Versuch II.

1000 $\eta = 1/200$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.0.1% Gelatine (Aa), $\kappa'_{25} = 0.000005$.

t	$\kappa_{25} - \kappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0.000641	128.2	
2	645	129	
4	652	130.4	
9	664	132.8	
23	695	139	
26	701	140.2	
35	719	143.8	
49	748	149.6	
55	760	152	
68	785	157	
72	789	157.8	
86	813	162.6	
104	838	167.6	
980	1052	210.4	
1435	1069	213.8	
2820	1081	216.2	
4005	1086	217.2	
5395	1090	218	
6840	1092	218.4	Lösung ganz klar, hellgelb, kein Niederschlag.

Versuch VI.

1000 $\eta = 1/200$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.0.05% Gelatine (Ab), $\kappa'_{25} = 0.000005$.

t	$\kappa_{25} - \kappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0.000661	132.2	
2	666	133.2	
3	670	134	
4	674	134.8	
5	677	135.4	
9	689	137.8	
12	702	140.4	
15	712	142.4	
21	730	146	
57	831	166.2	
303	1038	207.6	
472	1076	215.2	
1378	1125	225	
1995	1130	226	
2895	1137	227.4	
4809	1143	228.6	
6189	1150	230	Lösung klar, etwas dunkler, kein Niederschlag.

Versuch III.

1000 $\eta = 1/200$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.
 0·01 % Gelatine (Aa), $\kappa'_{25} = 0\cdot000004$.

t	$\kappa_{25} - \kappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·000671	134·2	
2	678	135·6	
3	686	137·2	
4	693	138·6	
5	698	139·6	
10	728	145·6	
13	748	149·6	
16	766	153·2	
21	800	160	
29	845	169	
39	891	178·2	
50	928	185·6	
56	942	188·4	
67	964	192·8	
89	995	199	
948	1135	227	
1413	1145	229	
2799	1165	233	} Zum Schluß ist die Lösung nur schwach hellgelb, der ganze Kolben ist erfüllt von einem hellbraunen, leichten, flockigen Niederschlag.
3983	1174	234·8	
5373	1181	236·2	
6825	1186	237·2	

Versuch VII.

1000 $\eta = \frac{1}{200}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.0·01 % Gelatine (Ab), $\kappa'_{25} = 0\cdot000004$.

t	$\kappa_{25} - \kappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·000674	134·8	
2	682	136·4	
3	690	138	
4	697	139·4	
5	703	140·6	
6	709	141·8	
9	728	145·6	
15	767	153·4	
25	830	166	
61	956	191·2	
123	1035	207	
192	1075	215	
431	1119	223·8	
600	1132	226·4	
1506	1158	231·6	
2124	1167	233·4	
3024	1176	235·2	} Lösung zum Schluß ganz schwach getrübt; leichter, flockiger, gelb- brauner Niederschlag (nicht zusam- mengeballt) erfüllt einen großen Teil des Kolbens.
4938	1190	238·0	
6316	1197	239·4	

Fig. II gibt die graphische Darstellung des Verlaufes der zeitlichen Hydrolyse nach obigen Experimenten. Daran anschließend will ich gleich die in Fig. III wiedergegebenen analogen Versuche mit $\frac{1}{100}$ äqu.-n. Lösungen unter Zusatz von Gelatine mitteilen.

Versuch XI.

1000 $\eta = 1/_{100}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.1 0/0 Gelatine (C), $\kappa'_{25} = 0.000025$.

t	κ_{25}	$\kappa_{25} - \kappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0.000891	0.000866	86.6	
10	893	868	86.8	
15	895	870	87	
55	898	873	87.3	
100	899	874	87.4	
195	903	878	87.8	
1148	995	970	97	
1411	1026	1021	102.1	
2460	1096	1071	107.1	
3004	1117	1092	109.2	
4074	1145	1120	112.0	
5482	1167	1142	114.2	
11160	1204	1179	117.9	Lösung ganz klar, hell, ohne Niederschlag.

Versuch XII.

1000 $\eta = 1/_{100}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.0.25 0/0 Gelatine (C), $\kappa'_{25} = 0.000009$.

t	κ_{25}	$\kappa_{25} - \kappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1 1/4	0.001088	0.001079	107.9	
2	1089	1080	108	
3	1090	1081	108.1	
4	1091	1082	108.2	
23	1094	1085	108.5	
47	1102	1093	109.3	
66	1111	1102	110.2	
98	1132	1123	112.3	
134	1170	1161	116.1	
163	1209	1200	120	
1116	1661	1652	165.2	
1380	1680	1671	167.1	
2427	1716	1707	170.7	
2972	1723	1714	171.4	
4042	1731	1722	172.2	Lösung ganz klar, gelb, kein Niederschlag.

Versuch XIII.

1000 $\eta = 1/100$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.0·05% Gelatine (C), $\kappa'_{25} = 0\cdot000005$.

t	$\kappa_{25} - \kappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·001109	110·9	
3	1110	111	
5	1111	111·1	
6	1112	111·2	
14	1116	111·6	
25	1120	112	
30	1126	112·6	
48	1146	114·6	
80	1209	120·9	
117	1307	130·7	
146	1368	136·8	
1098	1793	179·3	
1362	1804	180·4	
2409	1827	182·7	
2955	1833	183·3	
4025	1847	184·7	Lösung klar, gelb, kein Niederschlag.

Versuch XIV.

1000 $\eta = 1/100$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.0·01% Gelatine (C), $\kappa'_{25} = 0\cdot000004$.

t	$\kappa_{25} - \kappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·001116	111·6	
2	—	—	
3	1117	111·7	
4	—	—	
5	1118	111·8	

t	$\kappa_{25} - \kappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
6	0·001119	111·9	
7	1120	112·0	
8	1121	112·1	
9	—	—	
10	1122	112·2	
11	1123	112·3	
12	1124	112·4	
15	1126	112·6	
18	1129	112·9	
27	1141	114·1	
34	1152	115·2	
39	1164	116·4	
51	1199	119·9	
54	1217	121·7	
57	1229	122·9	
62	1250	125	
73	1298	129·8	
80	1327	132·7	
85	1349	134·9	
246	1640	164	
328	1666	166·6	
1293	1767	176·7	Lösung trüb.
2927	1816	181·6	Lösung schwach lichtgelb, leichter, flockiger, gelbbrauner Niederschlag.

Fig. II und III geben ein anschauliches Bild von der Schutzkolloidwirkung der Gelatine. Diese gibt sich schon bei einem Zusatz von $\frac{1}{100}\%$ zu erkennen, bei der $\frac{1}{200}$ n. Lösung durch 30 Minuten, bei der $\frac{1}{100}$ n. Lösung durch 50 Minuten. Je größer der Gehalt an Gelatine, um so länger die Zeit, wo Schutzwirkung vorhanden, bei den stärksten (1% Gelatine) bleibt das Leitvermögen schon sehr lange (500 bis 1000 Minuten) unverändert und bei dem schwachen Ansteigen zum Schluß ist

der Gleichgewichtszustand auch nur annähernd nicht zu erwarten. Bei den Lösungen mit geringeren Zusätzen von Gelatine (bis 0·1, respektive bis 0·25%) findet ganz ähnlich wie bei den früher erwähnten Agar-Agarlösungen und wohl auch aus denselben Gründen wieder ein Schneiden der Leitfähigkeitskurve für die rein wässrige Lösung statt.¹

Einen Einwand kann man übrigens gegen die gegebene Erklärung der mit Gelatine angestellten Experimente machen. Die Leitfähigkeit verdünnter Säurelösungen wird nämlich an und für sich durch die Gegenwart der Gelatine herabgedrückt (Adsorption von Säure durch die Gelatine, chemische Bindung?) und das abnorm kleine Leitvermögen der beiden Lösungen mit dem 1% Gelatinezusatz ist sicherlich mit durch diesen Umstand bedingt. Daß aber die Leitfähigkeit im Vergleich zu der rein wässrigen Lösung so lange konstant bleibt, dafür wird man wohl kaum eine andere ungezwungene Erklärung finden.

Versuche mit Aluminiumacetat und Eisenacetat.

Nachdem ich gefunden hatte, daß durch Schutzkolloide die zeitliche Hydrolyse in enormem Maße verlangsamt werden kann, ging ich daran, durch Experimente mit anderen Salzen meine Ansicht über diesen Vorgang zu stützen. Wie wird sich das Leitvermögen ändern, wenn man statt eines Salzes mit starker Säure eines mit schwacher Säure untersucht? Man könnte meinen, daß durch die zeitliche Hydrolyse das Leitvermögen eines solchen Salzes abnehmen müßte; denn wie durch Hydrolyse des stark dissoziierten und daher gut leitenden Ammoniumacetats das schlecht leitende Ammoniak und die ebenso schlecht leitende Essigsäure entstehen, so wäre zu erwarten, daß auch aus dem dissoziierten Eisenacetat das unlösliche Hydroxyd und die schlecht leitende Essigsäure entstehen und somit das Leitvermögen abnehmen müßte. In der Tat fand schon in den achtziger Jahren Foussereau,² daß das

¹ Der erste Schnitt der Kurven XIII und XIV mit der Kurve XVIII in Fig. III bei 3, beziehungsweise 5 Minuten ist natürlich durch die Versuchsfehler bedingt.

² Compt. rend., 104, 1161 und 1265.

Leitvermögen einiger Acetate mit der Zeit abnimmt — nähere Zahlen gibt er nicht an — und er erklärte es mit der obigen Annahme. Mit der von mir aufgestellten Erklärung stimmt dies natürlich nicht zusammen. Denn wenn hier von dem primär gebildeten hochdispersen Eisenhydroxyd die Essigsäure adsorbiert wird und dann später bei Abnahme der Dispersität wieder in die Lösung hineintritt, so wäre auch hier eine Zunahme der Leitfähigkeit zu erwarten, allerdings wäre diese Zunahme nicht groß, da ja die schwache Essigsäure den Strom nur schlecht leitet.

Ich machte also einige Vorversuche mit Aluminiumacetat und Eisenacetat. Durch doppelte Umsetzung von äquivalenten Lösungen von Aluminiumsulfat und Bariumacetat oder auch von Aluminiumchlorid und Silberacetat erzielte ich nach dem Abfiltrieren vom Niederschlag völlig klare Lösungen, die sich auch nach einem ganzen Jahre nicht trübten und deren Leitfähigkeit sich nur minimal änderte, und zwar nahm das Leitvermögen spurenweise ab. Stellte ich die Acetatlösung aus Aluminiumhydroxyd und Essigsäure dar, wobei ein Überschuß an letzterer verblieb, so nahm die Leitfähigkeit anfangs spurenweise zu und blieb dann konstant, ebenso verhielt sich eine aus Eisenhydroxyd und Essigsäure dargestellte Eisenacetatlösung. Infolge dieses undefinierten Verhaltens der Acetatlösungen war mit den erhaltenen Zahlen gar nichts anzufangen. Noch mehr befremdete mich, daß auch nach langer Zeit keine Spur von Niederschlagsbildung auftrat, selbst bei länger dauerndem Kochen blieben die Lösungen klar, wie übrigens schon früher von anderen beobachtet wurde. Jetzt wurde ich aufmerksam auf den bereits erwähnten, mir aber anfangs weniger wichtig erscheinenden Umstand, daß Goodwin bei seinen Versuchen mit Eisenchlorid ebenfalls ganz klare Lösungen erzielte, ohne daß Trübung und Niederschlagsbildung auch nach Ablauf der zeitlichen Hydrolyse auftrat. Ich ließ daher vorläufig die Versuche mit den Lösungen von Acetaten liegen und stellte ebenfalls Versuche mit Eisenchloridlösungen an, um die Verschiedenheit der Begleiterscheinungen während der zeitlichen Hydrolyse aufzuklären. Es ergab sich als naheliegende Ursache die ausflockende Wirkung des $\text{SO}_4^{''}$ -Ions.

Versuche mit Eisenchlorid.

Zur Herstellung einer äquivalentnormalen Stammlösung wurde Kahlbaum'sches Hexahydrat pro analysi verwendet. Die Lösung war nicht völlig neutral, sondern enthielt, wie die gravimetrische Eisenbestimmung und Chlorbestimmung nach Volhard zeigten, 0·988 äqu. Fe^{+++} und 0·998 äqu. Cl' . Dieser geringe Überschuß an Säure (1%) bewirkt keine Störungen. Ich konnte die Resultate Goodwin's völlig bestätigen, die verdünnten Lösungen bleiben in der Tat völlig klar und zeigen zum Schluß die den Eisenhydroxydsolen eigentümliche braune Farbe und ein Leitvermögen, welches ungefähr identisch ist dem der freien Säure, wenn man vollständige Hydrolyse annimmt. Auch die früher erwähnten »Verzögerungserscheinungen« waren sehr schön zu beobachten, das Leitvermögen nimmt nicht sofort nach der Verdünnung zu, sondern braucht Zeit — wenigstens bei einer $\frac{1}{400}$ und $\frac{1}{800}$ n. Lösung —, während bei einer $\frac{1}{1600}$ n. bereits sofort nach Herstellung eine intensive Leitfähigkeitszunahme auftritt. In den drei folgenden Tabellen sind die mit diesen drei Lösungen angestellten Messungen wiedergegeben. Die Versuchsmethode war die gleiche wie bei den Versuchen mit dem Eisenammoniumalaun, die Temperatur betrug wie immer 25° und die Eigenleitfähigkeit des Wassers wurde stets von der der Lösung abgezogen.

Bezüglich dieser drei Vorversuche, von denen übrigens der letzte vorzeitig abgebrochen wurde, sei noch folgendes bemerkt. Wie schon Goodwin gefunden, zeigen die obigen Lösungen sogleich nach ihrer Herstellung einen hellgelben Farbton und verändern diesen mit der Zeit immer mehr ins Braun, bis sie sich zum Schluß in ihrem Aussehen nicht mehr von dem verdünnter Eisenhydroxydsol unterscheiden, wobei von einer Trübung oder gar Niederschlagsbildung nichts zu merken ist. Dieser Vertiefung des Farbtons parallel geht die zeitliche Hydrolyse, also Zunahme der Leitfähigkeit, welche nach der von mir gegebenen Erklärung dieses Vorganges bedingt sein soll durch die Abnahme der Dispersität und somit auch Abnahme der adsorbierenden Oberfläche des kolloiden

Versuch a.

$$1000 \eta = 1/1600 \text{ äqu.-n. FeCl}_3.$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 4 \times 10^{-6}.$$

t (Minuten)	$x_{25} - x_{\text{H}_2\text{O}}$	λ
1	0·0001394	223
2	1513	242
3	1615	258 $\frac{1}{2}$
4	1701	272
5	1761	282
6	1811	290
7	1854	296 $\frac{1}{2}$
8	1889	302
9	1918	307
10	1945	311
15	2042	326 $\frac{1}{2}$
20	2106	337
30	2187	350
40	2236	358
50	2276	364
60	2293	367
80	2326	372
100	2347	375 $\frac{1}{2}$
120	2367	378 $\frac{1}{2}$
140	2376	380
1080	2437	390
2580	2467	394 $\frac{1}{2}$

Versuch *b*.1000 $\eta = 1/800$ äqu.-n. FeCl_3 . $\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 6 \times 10^{-6}$.

<i>t</i> (Minuten)	$\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$	λ
1	0·0002668	213 $\frac{1}{2}$
2	272 ₃	218
3	278 ₅	223
4	285 ₄	228 $\frac{1}{2}$
5	292 ₈	234
6	300	240
8	312 ₅	250
9	318	254 $\frac{1}{2}$
10	323 ₅	259
11	328 ₅	263
12	333 ₅	266 $\frac{1}{2}$
15	345 ₅	276
20	362	289 $\frac{1}{2}$
25	374	299
30	384 ₅	307 $\frac{1}{2}$
40	399 ₅	319 $\frac{1}{2}$
50	411 ₅	329
60	420	336
80	433 ₅	346 $\frac{1}{2}$
100	443 ₅	355
120	449 ₅	359 $\frac{1}{2}$
150	456 ₅	365 $\frac{1}{2}$
180	462 ₅	370
1193	486	389
4320	503	402 $\frac{1}{2}$
11175	504 ₅	403 $\frac{1}{2}$

Versuch c.

$$1000 \eta = \frac{1}{400} \text{ äqu.-n. FeCl}_3.$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 2.3 \times 10^{-6}.$$

t (Minuten)	$x_{25} - x_{\text{H}_2\text{O}}$	λ
1	0.0005175	207
3	5185	207 $\frac{1}{2}$
5	5195	208
8	5235	209 $\frac{1}{2}$
13	5335	213 $\frac{1}{2}$
19	550	220
25	5685	227 $\frac{1}{2}$
30	585	234
35	5925	237
40	614	245 $\frac{1}{2}$
45	6275	251
50	6405	256
55	6515	260 $\frac{1}{2}$
60	662	265
65	6715	268 $\frac{1}{2}$
70	681	274 $\frac{1}{2}$
80	6965	278 $\frac{1}{2}$
90	7105	284
100	7235	289 $\frac{1}{2}$
110	7343	293 $\frac{1}{2}$
120	7445	298
1055	898	350
1535	9055	362
2480	913	365
2818	915	366

Hydroxyds. Wie die praktisch vollständig erreichbare Hydrolyse der Eisenchloridlösungen in den studierten Verdünnungen beweist, bleibt hier diese Abnahme der Dispersität noch im Gebiet der kolloiden Lösung stehen, also bevor irgend welche makroskopische Teilchen entstehen, ganz im Gegensatz zu den früher studierten Eisenalaunlösungen, wo selbst nach dem Auftreten des Niederschlages kein Gleichgewicht zu erreichen war. Es lag nahe, als Ursache dieses verschiedenen Verhaltens beim Eisenalaun die Beteiligung des intensiv fällend wirkenden zweiwertigen Sulfations an der Hydrolyse anzunehmen, welches das Tempo der Oberflächenabnahme so verschärft, daß die adsorbierte Säure nicht mehr schnell genug zurück in die Lösung treten kann, sondern zum Schluß nur mehr langsam aus dem gefällten Niederschlag herausdiffundieren muß. Ist diese Annahme richtig, so muß Zusatz von Sulfation zu Eisenchloridlösungen bewirken, daß zu Beginn die zeitliche Hydrolyse um so rascher verläuft, je mehr Sulfation zugesetzt wird, daß also das Gebiet der »Verzögerungserscheinungen« verkleinert oder zum Verschwinden gebracht werden kann und daß ferner von einer gewissen Sulfatkonzentration angefangen auch Trübung und Niederschlagsbildung auftritt. Andererseits muß der Zusatz eines Schutzkolloides auch beim Eisenchlorid die Tendenz zur Dispersitätsabnahme vermindern und somit die zeitliche Hydrolyse verlangsamen.

Da die Schutzwirkung der Gelatine bereits beim Eisenalaun ausgiebig gezeigt wurde, so legte ich beim Eisenchlorid das Hauptgewicht auf die Prüfung der ersten Forderung und teile zuerst in den folgenden systematischen Versuchsreihen den Einfluß von K_2SO_4 -Zusätzen verschiedener Konzentration auf die zeitliche Hydrolyse der $1/800$ und $1/400$ äqu.-n. Eisenchloridlösung mit.

Versuch 1.

Lösung: $\frac{1}{800}$ äqu. FeCl_3 .

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 1 \times 10^{-6}.$$

t (Minuten)	$\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$	λ_{800}	Bemerkungen
1	0.0002728	218.2	Lösung klar, hellgelb.
2	2761	220.9	
3	2798	223.8	
4	2841	227.5	
5	2896	231.7	
6	2950	236.0	
7	3007	240.6	
8	3061	244.9	
9	3111	248.8	
10	3159	252.7	
11	3207	256.6	
12	3254	260.3	
15	3381	270.5	
20	3548	283.8	
25	3689	295.1	
30	3795	303.6	
50	4099	327.9	
60	4199	335.9	
1185	4984	398.7	Die vollkommen klare Lösung zeigt die charakteristische Braunfärbung kolloider Eisenhydroxysole; kein Niederschlag.
2395	5057	404.6	
3860	5124	409.9	

Versuch 2.

Lösung: $\frac{1}{800}$ äqu. $\text{FeCl}_3 + \frac{1}{160000}$ äqu. K_2SO_4 .

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 1.9 \times 10^{-6}$$

$$\kappa'_{25} = 0.0000009 \text{ (Leitfähigkeit des } \text{K}_2\text{SO}_4\text{)}$$

t (Minuten)	I	II	λ_{800} (I)	λ_{800} (II)	Bemerkungen
	$\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$	$\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} - \kappa'_{25}$			
1	0.0002780	0.0002771	222.4	221.7	Lösung klar, hellgelb.
2	2834	2825	226.0	
3	2914	2905	232.4	
4	2996	2987	239.0	
5	3065	3056	244.5	
6	3126	3117	249.4	
7	3185	3179	254.3	
8	3242	3233	258.6	
9	3294	3285	262.8	
10	3341	3332	266.6	
15	3543	3534	282.7	
23	3764	3755	300.4	
30	3900	3891	311.3	
40	4052	4043	323.4	
50	4159	4150	332.0	
60	4247	4238	339.0	
270	4778	4769	381.5	
1340	4962	4953	396.2	
3040	5067	5058	404.6	
4250	5094	5085	406.8	
5720	5116	5107	409.3	408.6	Lösung klar, dunkelbraun, kein Niederschlag.

Versuch 3.

Lösung: $\frac{1}{800}$ äqu. FeCl + $\frac{1}{64000}$ äqu. K₂SO₄.

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 1 \times 10^{-6}.$$

$$\kappa_{25}^I = 0 \cdot 0000024 \text{ (Leitfähigkeit des K}_2\text{SO}_4\text{)}.$$

t (Minuten)	I	II	$\lambda_{800} \text{ (I)}$	$\lambda_{800} \text{ (II)}$	Bemerkungen
	$\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$	$\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} - \kappa_{25}^I$			
1	0·0002785	0·0002761	222·8	220·9	Lösung klar, gelb.
2	2912	2888	231·0	
3	3025	3001	240·1	
4	3117	3093	247·4	
5	3194	3170	253·6	
6	3255	3231	258·5	
7	3320	3296	263·7	
10	3458	3434	274·7	
17	3689	3665	293·2	
22	3803	3779	302·3	
30	3942	3918	313·4	
40	4066	4042	323·4	
65	4233	4209	336·7	
1020	4873	4849	387·9	
2470	4966	4942	395·4	
3860	5016	4992	399·4	
5570	5038	5014	401·1	
6790	5049	5025	403·9	402·0	Lösung klar, braun, kein Niederschlag.

Versuch 4.

Lösung: $\frac{1}{300}$ äqu. $\text{FeCl}_3 + \frac{1}{32000}$ äqu. K_2SO_4 .

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 1 \times 10^{-6}.$$

$$\kappa'_{25} = 0 \cdot 0000049 \text{ (Leitfähigkeit des } \text{K}_2\text{SO}_4\text{)}.$$

t (Minuten)	I $\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$	II $\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} - \kappa'_{25}$	λ_{800} (I)	λ_{800} (II)	Bemerkungen
1	0·0002869	0·0002820	229·5	225·6	Lösung klar, gelb.
2	3041	2992	239·4	
3	3187	3138	251·0	
4	3302	3253	260·2	
5	3384	3335	266·8	
6	3455	3406	272·5	
7	3512	3463	277·0	
10	3644	3595	287·6	
17	3842	3793	303·4	
22	3943	3894	311·5	
30	4056	4007	320·6	
65	4297	424 ₈	339·8	
260	4678	4629	370·3	
400	4753	4704	376·3	
1354	4896	4847	387·8	
2804	4966	4917	393·4	
4200	5002	4953	396·2	
5907	5022	4973	397·8	
7130	5032	4983	402·5	398·6	Lösung klar, braun, kein Niederschlag.

Versuch 5.

Lösung: $\frac{1}{800}$ äqu. $\text{FeCl}_3 + \frac{1}{16000}$ äqu. K_2SO_4 .

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 1 \times 10^{-6}.$$

$$\kappa'_{25} = 0 \cdot 0000098 \text{ (Leitfähigkeit des } \text{K}_2\text{SO}_4\text{)}.$$

t (Minuten)	I $\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$	II $\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} - \kappa'_{25}$	$\lambda_{800} \text{ (I)}$	$\lambda_{800} \text{ (II)}$	Bemerkungen
1	0·0002999	0·0002901	239·9	232·1	Lösung klar, gelb.
2	3227	3129	250·3	
3	3394	3296	263·7	
4	3512	3414	273·1	
5	3600	3502	280·2	
6	3674	3576	286·1	
7	3731	3633	290·6	
10	3858	3760	300·8	
15	3993	3895	311·6	
22	4110	4012	321·0	
30	4209	4111	328·9	
65	4397	4299	343·9	
980	4801	4703	376·2	
2394	4873	4775	382·0	
3844	4901	4803	384·2	
5245	4920	4822	385·8	
6950	4936	4838	387·0	
8170	4943	4845	395·4	387·6	Lösung klar, braun, kein Niederschlag.

Versuch 6.

Lösung: $\frac{1}{800}$ äqu. $\text{FeCl}_3 + \frac{1}{8000}$ äqu. K_2SO_4 .

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 1 \times 10^{-6}$$

$$\kappa'_{25} = 0 \cdot 0000190 \text{ (Leitfähigkeit des } \text{K}_2\text{SO}_4\text{)}.$$

t (Minuten)	I	II	$\lambda_{800} \text{ (I)}$	$\lambda_{800} \text{ (II)}$	Bemerkungen
	$\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$	$\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} - \kappa'_{25}$			
1	0·0003207	0·0003017	256·6	241·4	Lösung klar, gelb.
2	3500	3310	264·8	
3	3674	3484	278·7	
4	3788	3598	287·8	
5	3874	3684	294·7	
6	3941	3751	300·1	
7	3996	3806	304·5	
10	4115	3925	314·0	
15	4240	4050	324·0	
22	4348	4158	332·6	
30	4429	4239	339·1	
60	4577	4387	351·0	
1080	4883	4693	375·4	
2485	4938	4748	379·8	
3935	4960	4770	381·6	
5340	4984	4974	398·7	383·5	Lösung klar, gelbbraun, kein Niederschlag.

Versuch 7.

Lösung: $\frac{1}{800}$ äqu. $\text{FeCl}_3 + \frac{1}{3200}$ äqu. K_2SO_4 .

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 5 \times 10^{-6}.$$

$$\kappa_{25}^l = 0 \cdot 0000470 \text{ (Leitfähigkeit des } \text{K}_2\text{SO}_4 \text{.)}$$

t (Minuten)	I	II	$\lambda_{800} \text{ (I)}$	$\lambda_{800} \text{ (II)}$	Bemerkungen
	$\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$	$\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} - \kappa_{25}^l$			
1	0·0003595	0·0003125	287·6	250·0	
2	3849	3379	270·3	
3	3973	3503	280·2	
4	4054	3584	286·7	
5	4103	3633	290·6	
8	4224	3754	300·3	
10	4296	3826	306·1	
15	4376	3906	312·5	
20	4449	3979	318·3	
30	4544	4074	325·9	
60	4686	4216	337·3	
90	4772	4302	344·2	
180	4855	4385	350·8	Lösung klar, gelb.
2830	5028	4558	364·6	Lösung trüb, gelb- brauner flockiger Niederschlag.
4335	5063	4593	367·4	
5741	5083	4613	369·0	
7191	5100	4630	408·0	370·4	Lösung klar, Nieder- schlag.

Versuch 8.

Lösung: $\frac{1}{800}$ äqu. $\text{FeCl}_3 + \frac{1}{2400}$ äqu. K_2SO_4 .

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 3 \times 10^{-6}.$$

$$\kappa'_{25} = 0 \cdot 0000628.$$

t (Minuten)	I	II	λ_{800} (I)	λ_{800} (II)	Bemerkungen
	$\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$	$\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} - \kappa'_{25}$			
1	0·0003743	0·0003115	299·4	249·2	
2	3967	3339	267·1	
3	4064	3436	274·9	
4	4128	3500	280·0	
5	4172	3544	283·5	
8	4271	3643	291·4	
10	4317	3689	295·1	
15	4412	3784	302·7	
20	4477	3849	307·9	
30	4568	3940	315·2	
60	4711	4083	326·6	
120	4825	4197	335·8	Lösung klar, gelb.
300	4924	4296	343·7	Kaum merkbare Trübung.
1425	5020	4392	351·4	Lösung trüb, gelbbrauner Niederschlag.
4095	5096	4468	357·4	
5580	5122	4494	409·7	359·5	Lösung klar, Niederschlag.

Versuch 9.

Lösung: $\frac{1}{800}$ äqu. $\text{FeCl}_3 + \frac{1}{1600}$ äqu. K_2SO_4 .

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 1.7 \times 10^{-6}.$$

$$\kappa'_{25} = 0.0000926 \text{ (Leitfähigkeit des } \text{K}_2\text{SO}_4\text{)}.$$

t (Minuten)	I	II	λ_{800} (I)	λ_{800} (II)	Bemerkungen
	$\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$	$\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} - \kappa'_{25}$			
1	0.0004005	0.000308	320 $\frac{1}{2}$	246 $\frac{1}{2}$	
2	423	330	264	
3	4315	339	271	
4	437	3445	275 $\frac{1}{2}$	
5	442	3495	279	
8	4525	360	288	
10	4575	365	292	
15	467	3745	299 $\frac{1}{2}$	
20	4745	382	305	Lösung gelb, klar.
30	485	392	314	
50	497	4045	323 $\frac{1}{2}$	
80	507	414	331	
120	513	4205	336 $\frac{1}{2}$	
180	5185	426	340 $\frac{1}{2}$	Kaum merkbare Trübung.
1140	5325	440	352	Lösung schwach trüb, gelbbrauner Niederschlag am Boden.
2477	5365	444	355	
3967	5395	447	357 $\frac{1}{2}$	
5597	544	451	361	
8280	5485	456	439	365	Lösung klar, Niederschlag.

Versuch 10.

Lösung: $\frac{1}{800}$ äqu. $\text{FeCl}_3 + \frac{1}{800}$ äqu. K_2SO_4 .

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 3 \times 10^{-6}.$$

$$\kappa'_{25} = 9 \cdot 0001825 \text{ (Leitfähigkeit des } \text{K}_2\text{SO}_4\text{)}.$$

t (Minuten)	I $\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$	II $\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} - \kappa'_{25}$	λ_{800} (I)	λ_{800} (II)	Bemerkungen
1	0·000475	0·0002925	380	234	
2	493	3105	248 $\frac{1}{2}$	Lösung klar, gelb.
3	501	3185	255	
4	507	3245	259 $\frac{1}{2}$	
5	5105	3285	262 $\frac{1}{2}$	Lösung opalesziert.
8	5185	336	269	
10	522	340	272	
15	529	3465	277	
20	535	3545	283 $\frac{1}{2}$	
30	544	3615	289	Lösung trüb, aber durchscheinend.
60	5595	377	301 $\frac{1}{2}$	
120	5745	392	313 $\frac{1}{2}$	
400	5895	407	326	Lösung milchig, un- durchsichtig.
1405	5985	416	333	Lösung trüb, gelb- brauner Nieder- schlag.
3050	605	422 $\frac{1}{2}$	338	
5730	6115	429	489	343	Lösung klar, Nieder- schlag.

Versuch 11.

Lösung: $\frac{1}{800}$ äqu. $\text{FeCl}_3 + \frac{1}{400}$ äqu. K_2SO_4 .

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 3 \times 10^{-6}.$$

$$\kappa_{25}^l = 0 \cdot 000358 \text{ (Leitfähigkeit des } \text{K}_2\text{SO}_4\text{)}.$$

t (Minuten)	I		II		$\lambda_{800} \text{ (I)}$	$\lambda_{800} \text{ (II)}$	Bemerkungen
	$\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$		$\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} - \kappa_{25}^l$				
1	0·000626		0·000268		501	214 $\frac{1}{2}$	Lösung opalesziert.
2	643		285		228	
3	651		293		234 $\frac{1}{2}$	Lösung stark getrübt.
4	656		298		238 $\frac{1}{2}$	
5	660		302		241 $\frac{1}{2}$	
8	668		310		248	
10	671		313		250 $\frac{1}{2}$	
15	677		319		255	
20	681		323		258 $\frac{1}{2}$	
30	688		330		264	
60	701		343		274 $\frac{1}{2}$	
120	715		357		285 $\frac{1}{2}$	Lösung milchig, undurchsichtig.
1090	741		383		306 $\frac{1}{2}$	Lösung trüb, gelbbrauner Niederschlag.
2750	750		392		313 $\frac{1}{2}$	
5410	757		399		319 $\frac{1}{2}$	
6895	760		402		608	321 $\frac{1}{2}$	Lösung klar, Niederschlag.

Fig. IV gibt die graphische Darstellung der erhaltenen Resultate in einem Koordinatensystem mit dem spezifischen Leitvermögen $\kappa = \kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ der $\text{FeCl}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung als Ordinate und der Zeit in Minuten (logarithmische Teilung) als Abszisse. Für den Verlauf zu Beginn viel anschaulicher ist die in Fig. V gewählte Darstellungsweise, bei denen als Ordinate die Leitfähigkeitszunahmen pro Zeiteinheit gewählt sind, so daß man also der Figur entnehmen kann, um wieviel das Leitvermögen zu einer bestimmten Zeit größer geworden als in der Minute vorher.

Die folgenden analogen Versuche mit der $\frac{1}{400}$ n. FeCl_3 -Lösung unter Zusatz verschiedener Mengen K_2SO_4 sind in ganz gleicher Weise in den beiden Figuren VI und VII wieder gegeben.

Versuch 1.

Lösung: $\frac{1}{400}$ äqu. FeCl_3 .

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 1.9 \times 10^{-6}.$$

t (Minuten)	$\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$	λ_{400}	Bemerkungen
1	0.0005193	207.7	Lösung klar, hellgelb.
2	5195	207.8	
3	5199	208.0	
4	5215	208.6	
5	5230	209.2	
6	5245	209.8	
7	5260	210.4	
8	5277	211.1	
9	5294	211.8	
10	5316	212.6	
11	5337	213.5	
12	5360	214.4	
13	5387	215.4	
14	5413	216.5	
15	5446	217.8	

t (Minuten)	$\kappa_{25} - \kappa_{H_2O}$	λ_{400}	Bemerkungen
16	0·0005479	219·1	
17	5508	220·3	
18	5539	221·6	
19	5570	222·8	
20	5605	224·2	
22	5675	227·0	
24	5749	229·9	
26	5812	232·5	
28	5880	235·2	
30	5947	237·9	
35	6108	244·3	
40	6256	250·2	
45	6388	255·5	
50	6513	260·5	
55	6624	265·0	
60	6729	269·2	
70	6920	276·8	
80	7077	283·1	
90	7219	288·8	
100	7341	293·6	
110	7448	297·9	
120	7546	301·8	
1035	9037	361·5	
2465	9247	369·9	
4220	9516	380·6	
5310	9654	386·2	
7260	9792	391·7	
8520	9854	394·1	
9640	9881	395·2	
11080	9917	396·7	
11493	9933	397·3	Lösung vollkommen klar, zeigt die Braunfärbung der Eisenhydroxydsole, kein Niederschlag.

Versuch 2.

Lösung: $\frac{1}{400}$ äqu. $\text{FeCl}_3 + \frac{1}{160000}$ äqu. K_2SO_4 .

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 1.7 \times 10^{-6}.$$

$$\kappa'_{25} = 0.0000010 \text{ (Leitfähigkeit des } \text{K}_2\text{SO}_4\text{)}.$$

t (Minuten)	I	II	λ_{400} (I)	λ_{400} (II)	Bemerkungen
	$\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$	$\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} - \kappa'_{25}$			
1	0.000521 ₂	0.000520 ₂	208.5	208.1	Lösung klar, hellgelb.
2	521 ₈	520 ₈	208.3	
3	522 ₈	521 ₈	208.7	
4	524 ₃	523 ₃	209.3	
5	526 ₄	525 ₄	210.2	
6	528 ₇	527 ₇	211.1	
7	531 ₅	530 ₅	212.2	
8	534 ₅	533 ₅	213.4	
10	540 ₈	539 ₈	215.9	
11	544 ₁	543 ₁	217.2	
12	547 ₂	546 ₂	218.5	
13	550 ₀	549 ₀	219.6	
14	553 ₂	552 ₂	220.9	
15	556 ₈	555 ₈	222.3	
16	560 ₄	559 ₄	223.8	
17	563 ₈	562 ₈	225.1	
18	567 ₂	566 ₂	226.5	
19	570 ₈	569 ₈	227.9	
20	574 ₂	573 ₂	229.3	
21	577 ₄	576 ₄	230.6	
22	581 ₂	580 ₂	232.1	
23	585 ₀	584 ₀	233.6	
24	588 ₆	587 ₆	235.0	
25	592 ₀	591 ₀	236.4	
26	595 ₁	594 ₁	237.6	
27	598 ₂	597 ₂	238.9	

t (Minuten)	$\alpha_{25} - \alpha_{H_2O}$	II $\alpha_{25} - \alpha_{H_2O} - \alpha'_{25}$	λ_{400} (I)	λ_{400} (II)	Bemerkungen
28	6014	6004		240·2	
29	6049	6039		241·5	
30	6078	6068		242·7	
32	6143	6133		245·3	
34	6207	6197		247·9	
36	6258	6248		249·9	
38	6309	6299		251·9	
40	6361	6351		254·0	
45	6491	6481		259·2	
50	6609	6599		264·0	
60	6818	6808		272·3	
70	6983	6973		278·9	
80	7130	7120		284·8	
90	7257	7247		289·9	
100	7375	7365		294·6	
120	7570	7560		302·4	
140	7730	7720		308·8	
160	7861	7851		314·0	
180	7976	7966		318·6	
1160	9035	9025		361·0	
2920	9266	9256		370·2	
4010	9452	9442		377·7	
5980	9686	9676		387·0	
7210	9768	9758		390·3	
8330	9817	9807		392·3	
9780	9860	9850		394·0	
11280	9902	9892		395·7	
13010	9939	9929		397·2	
14150	9949	9939	398·0	397·6	Lösung vollkommen klar, braun, kein Niederschlag.

Versuch 3.

Lösung: $\frac{1}{400}$ äqu. $\text{FeCl}_3 + \frac{1}{80000}$ äqu. K_2SO_4 .

$$\%_{\text{H}_2\text{O}} = 1.8 \times 10^{-6}.$$

$$\%_{25}^{\prime} = 0.0000019 \text{ (Leitfähigkeit des } \text{K}_2\text{SO}_4\text{)}.$$

t (Minuten)	I $\%_{25} - \%_{\text{H}_2\text{O}}$	II $\%_{25} - \%_{\text{H}_2\text{O}} - \%_{25}^{\prime}$	λ_{400} (I)	λ_{400} (II)	Bemerkungen
1	0.0005232	0.0005213	209.3	208.5	Lösung klar, hellgelb.
2	5242	5223 λ_{400} (I) = λ_{400} (II) + 0.8	208.9	
3	5263	5244		209.8	
4	5299	5280		211.2	
5	5340	5321		212.8	
6	5385	5366		214.6	
7	5432	5413		216.4	
8	5473	5454		218.2	
9	5518	5499		220.0	
10	5563	5544		221.8	
11	5606	5587		223.5	
12	5649	5630		225.2	
13	5694	5675		227.0	
14	5737	5718		228.7	
15	5778	5759		230.4	
16	5816	5797		231.9	
17	5855	5836		233.4	
19	5931	5912		236.5	
20	5964	5945		237.8	
21	6003	5984		239.3	
22	6033	6019		240.8	

t (Minuten)	I $x_{25} - x_{H_2O}$	II $x_{25} - x_{H_2O} - x_{25}^f$	λ_{400} (I)	λ_{400} (II)	Bemerkungen
23	0·0006075	0·0006056		242·2	
24	6109	6090	243·6	
25	6145	6126	245·0	
30	6285	6266	250·6	
35	6437	6418	256·7	
40	6571	6552	262·1	
50	6793	6774	271·0	
60	6973	6954	278·2	
71	7141	7122	284·9	
80	7263	7244	289·8	
90	7377	7358	294·3	
100	7480	7461	298·4	
300	8423	8404	336·2	
1700	9100	9081	363·2	
2785	9259	9240	369·6	
4755	9562	9543	381·7	
5995	9667	9648	385·9	
7110	9721	9702	388·1	
8560	9782	9763	390·5	
10070	9832	9813	392·5	
11790	9878	9859	394·4	
12930	9895	9876	395·8	395·0	Lösung klar, braun, kein Niederschlag.

Versuch 4.

Lösung: $\frac{1}{400}$ äqu. $\text{FeCl}_3 + \frac{1}{40000}$ äqu. K_2SO_4 .

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 1.8 \times 10^{-6}.$$

$$\kappa'_{25} = 0.0000039 \text{ (Leitfähigkeit des } \text{K}_2\text{SO}_4\text{)}.$$

t (Minuten)	I $\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$	II $\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} - \kappa'_{25}$	λ_{400} (I)	λ_{400} (II)	Bemerkungen
1	0.0005242	0.0005203	209.7	208.1	Lösung klar, hellgelb.
2	5268	5229 λ_{400} (I) = λ_{400} (II) + 1.6	209.2	
3	5318	5279		211.2	
4	5371	5332		213.3	
5	5436	5397		215.9	
6	5513	5474		219.0	
7	5576	5537		221.5	
8	5642	5603		224.1	
9	5703	5664		226.6	
10	5764	5725		229.0	
11	5818	5779		231.2	
12	5871	5832		233.3	
13	5921	5882		235.3	
14	5964	5925		237.0	
15	6006	5967		238.7	
16	6048	6009		240.3	
17	6087	6048		241.9	
18	6127	6088		243.5	
19	6165	6126		245.0	
20	6203	6164		246.6	
21	6242	6203		248.1	
22	6277	6238		249.5	
23	6311	6272		250.9	
24	6342	6303		252.1	
25	6371	6332		253.3	

t (Minuten)	I $x_{25} - x_{\text{H}_2\text{O}}$	II $x_{25} - x_{\text{H}_2\text{O}} - x_{25}^2$	λ_{400} (I)	λ_{400} (II)	Bemerkungen
26	640 ₂	636 ₃		254·5	
27	643 ₁	639 ₂		255·7	
28	646 ₁	642 ₂		256·9	
29	649 ₀	645 ₁		258·0	
30	651 ₆	647 ₇		259·1	
35	664 ₇	660 ₈		264·3	
40	676 ₇	672 ₈		269·1	
45	686 ₆	682 ₇		273·1	
50	696 ₅	692 ₆		277·0	
55	704 ₆	700 ₇		280·3	
60	712 ₃	708 ₄		283·4	
70	725 ₆	721 ₇		288·7	
80	737 ₉	734 ₀		293·6	
90	747 ₃	743 ₄		297·4	
100	756 ₃	752 ₄		301·0	
1350	904 ₂	900 ₃		360·1	
2440	923 ₅	919 ₆		367·8	
4410	950 ₃	946 ₄		378·6	
5650	960 ₁	956 ₂		382·5	
6760	965 ₅	961 ₆		384·6	
8210	970 ₃	966 ₄		386·6	
9730	975 ₆	971 ₇		388·6	
9801	980 ₁	976 ₂		390·5	
9824	982 ₁	978 ₅	393·0	391·4	Lösung klar, braun, kein Niederschlag.

Versuch 5.

Lösung: $1/400$ äqu. $\text{FeCl}_3 + 1/20000$ äqu. K_2SO_4 .

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 1.8 \times 10^{-6}.$$

$$\kappa'_{25} = 0.0000102 \text{ (Leitfähigkeit des } \text{K}_2\text{SO}_4\text{)}.$$

t (Minuten)	I $\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$	II $\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} - \kappa'_{25}$	λ_{400} (I)	λ_{400} (II)	Bemerkungen
1	0.0005272	0.0005170	210.9	206.8	Lösung klar, hellgelb.
2	532	5225	210.0	
3	5429	5327	213.1	
4	5542	5440	217.6	
5	5660	5558	222.3	
6	5767	5665	226.6	
7	5866	5764	230.6	
8	5955	5853	234.1	
9	6030	5928	237.1	
10	6102	6000	240.0	
11	6162	6060	242.4	
12	6218	6116	244.6	
13	6272	6170	246.8	
14	6321	6219	248.8	
15	6368	6266	250.6	
16	6416	6314	252.6	
18	6490	6388	255.5	
19	6525	6428	256.9	
20	6557	6455	258.2	
30	6843	6741	269.6	
50	7225	7123	284.9	
70	7461	7359	294.4	
190	8111	8009	320.4	
430	8556	8454	338.2	
1345	9013	8911	356.4	
2865	9289	9187	367.5	
4575	9441	9339	373.6	
5715	9497	9395	375.8	
8640	9568	9466	382.7	378.6	

Versuch 6.

Lösung: $\frac{1}{400}$ äqu. $\text{FeCl}_3 + \frac{1}{8000}$ K_2SO_4 .

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 1 \times 10^{-6}.$$

$$x'_{25} = 0 \cdot 0000190.$$

t (Minuten)	I	II	λ_{400} (I)	λ_{400} (II)	Bemerkungen
	$x_{25} - x_{\text{H}_2\text{O}}$	$x_{25} - x_{\text{H}_2\text{O}} - x'_{25}$			
1	0·0005389	0·0005199	215·6	208·0	Lösung klar, hellgelb.
2	5600	5410	216·4	
3	5822	5632	225·3	
4	6015	5825	233·0	
5	6177	5987	239·5	
6	6324	6134	245·4	
7	6437	6247	249·9	
8	6541	6351	254·0	
9	6632	6442	257·7	
10	6713	6523	260·9	
11	6790	6600	264·0	
12	6851	6661	266·4	
13	6912	6722	268·9	
14	6964	6774	271·0	
15	7008	6818	272·7	
20	7201	7011	280·4	
25	7354	7164	286·6	
30	7458	7268	290·7	
40	7622	7432	297·3	
160	8267	8077	323·1	
400	8607	8417	336·7	
1710	9073	8883	355·3	
2855	9216	9023	361·0	
4200	9278	9088	363·5	
8580	9425	9235	369·4	
11780	9473	9283	378·9	371·3	Lösung klar, braun, kein Niederschlag.

Versuch 7.

Lösung: $1/400$ äqu. $\text{FeCl}_3 + 1/4000$ äqu. K_2SO_4 .

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 1 \times 10^{-6}.$$

$$\kappa'_{25} = 0 \cdot 0000376 \text{ (Leitfähigkeit des } \text{K}_2\text{SO}_4\text{)}.$$

t (Minuten)	I	II	λ_{400} (I)	λ_{400} (II)	Bemerkungen
	$\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$	$\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} - \kappa'_{25}$			
1	0·0005657	0·0005281	226·3	211·2	Lösung klar, hellgelb.
2	6015	5639	225·6	
3	6331	5955	238·2	
4	6545	6168	246·7	
5	6708	6332	253·3	
6	6854	6478	259·1	
7	6979	6603	264·1	
8	7078	6702	268·1	
9	7165	6789	271·6	
10	7247	6871	274·8	
11	7314	6938	277·5	
12	7376	7000	280·0	
13	7433	7057	282·3	
14	7483	7107	284·3	
16	7579	7203	288·1	
20	7736	7360	294·4	
36	8086	7710	308·4	
60	8358	7982	319·3	
90	8531	8155	326·2	
165	8710	8334	333·4	
1485	9212	8836	353·4	
2630	9315	8939	357·6	
3975	9387	9011	360·4	
8355	9522	9146	365·8	
11555	9572	9196	382·9	367·8	Lösung klar, braun, kein Niederschlag.

Versuch 8.

Lösung: $\frac{1}{400}$ äqu. $\text{FeCl}_3 + \frac{1}{2000}$ äqu. K_2SO_4 .

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 1 \times 10^{-6}$$

$$\kappa'_{25} = 0 \cdot 0000755 \text{ (Leitfähigkeit des } \text{K}_2\text{SO}_4\text{)}$$

t (Minuten)	I $\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$	II $\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} - \kappa'_{25}$	λ_{400} (I)	λ_{400} (II)	Bemerkungen
1	0·0006052	0·0005297	242·1	211·9	Lösung klar, hellgelb.
2	6490	5735	229·4	
3	6778	6028	240·9	
4	6993	6238	249·5	
5	7147	6392	255·7	
6	7262	6507	260·3	Lösung klar, wird dunkler.
7	7363	6608	264·3	
8	7445	6690	267·6	
9	7516	6761	270·4	
10	7576	6821	272·8	
11	7638	6883	275·3	
12	7690	6935	277·4	
13	7736	6981	279·3	
14	7777	7022	280·9	
15	7813	7058	282·3	
20	7982	7227	289·1	
30	8209	7454	298·2	
45	8420	7665	306·6	
60	8569	7814	312·6	
120	8853	8098	323·9	
353	9142	8387	335·5	Lösung noch immer klar.
1910	9404	8649	346·0	Lösung wird trüb.
4320	9569	8814	352·6	Lösung trüb, gelb-brauner Niederschlag.
7520	9682	8927	357·1	
11530	9776	9021	391·0	360·8	Lösung klar, Niederschlag.

Versuch 9.

Lösung: $\frac{1}{400}$ äqu. $\text{FeCl}_3 + \frac{1}{800}$ äqu. K_2SO_4 .

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 1 \times 10^{-6}.$$

$$\kappa'_{25} = 0 \cdot 0001828.$$

t (Minuten)	I $\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$	II $\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} - \kappa'_{25}$	λ_{400} (I)	λ_{400} (II)	Bemerkungen
1	0·0006821	0·0004993	272·8	199·7	Lösung klar, hellgelb.
2	7522	5424	217·0	
3	7439	5611	224·4	
4	7566	5738	229·5	Lösung opalesziert.
5	7667	5839	233·6	
6	7736	5908	236·3	
7	7797	5971	238·8	
8	7849	6021	240·8	
9	7897	6069	242·8	
10	7941	6113	244·5	
15	8122	6294	251·8	Lösung wird trüb.
20	8267	6439	257·6	
30	8501	6673	266·9	
270	9569	7741	309·6	Lösung stark getrübt, aber kein Niederschlag.
1830	9869	8041	321·6	Lösung trüb, gelb- brauner Niederschlag.
4240	10059	8231	329·2	
7440	10196	8368	334·7	
11460	10311	8483	412·4	339·3	Lösung klar, Nieder- schlag.

Versuch 10.

Lösung: $\frac{1}{400}$ äqu. $\text{FeCl}_3 + \frac{1}{400}$ äqu. K_2SO_4 .

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 0 \times 10^{-6}.$$

$$x'_{25} = 0 \cdot 0003567.$$

t (Minuten)	I $x_{25} - x_{\text{H}_2\text{O}}$	II $x_{25} - x_{\text{H}_2\text{O}} - x'_{25}$	λ_{400} (I)	λ_{400} (II)	Bemerkungen
1	0·0008080	0·0004513	323·2	180·5	Lösung klar, hellgelb.
2	8439	4872	194·9	Lösung opalesziert.
3	8589	5022	200·9	
4	8715	5148	205·9	
5	8795	5228	209·1	
32	9409	5842	233·7	Lösung stark trüb.
60	9709	6142	245·7	
90	9959	6392	255·7	
125	10134	6567	262·7	Lösung undurchsichtig.
1065	10782	7215	λ_{400} (II) + 142·7	288·6	Lösung trüb, gelbbrauner Niederschlag.
2535	10986	7419	λ_{400} (I) = λ_{400} (II) + 142·7	296·8	
3960	11125	7558	302·3	
5435	11195	7628	305·1	
6940	11276	7709	308·4	
11280	11411	7844	313·8	
21555	11619	8052	322·1	
25565	11654	8087	466·2	323·5	Lösung klar, reichlicher, schmutzig-gelbbrauner Niederschlag.

Wie sich aus den mitgeteilten Tabellen oder anschaulicher aus den beigegebenen Figuren ergibt, ist der Einfluß der Gegenwart des $\text{SO}_4^{''}$ -Ions auf die zeitliche Hydrolyse ein außerordentlicher. Bereits der vorherige Zusatz von $1/160000$ Äqu. K_2SO_4 pro Liter bewirkt deutlich nachweisbare Änderungen im anfänglichen Verlauf der Leitfähigkeitskurven. Zusätze bis ungefähr $1/3000$ bis $1/2000$ äqu. beschleunigen die zeitliche Hydrolyse, ohne daß Trübung eintritt, stärkere bewirken Opaleszenz, Trübung und endlich Fällung. Von einer »Verzögerung« ist natürlich in diesen Lösungen nicht mehr die Rede, die zeitliche Hydrolyse setzt sofort stark nach dem Verdünnen ein und ist bereits in der ersten Minute zu einem großen Teil abgelaufen.

Ich bemerke, daß die Größenordnung des geringsten studierten Zusatzes von K_2SO_4 ungefähr die gleiche ist wie die der Elektrolytzusätze, welche bereits den Farbenumschlag der hochdispersen roten Goldsollösungen in Blau bewirken, ohne daß Fällung eintritt. Ferner möchte ich darauf hinweisen, daß diese katalytische Wirkung der $\text{SO}_4^{''}$ -Ions unter Umständen direkt zur Bestimmung kleiner Mengen dieses Ions dienen kann. Diese Methode ist natürlich auch auf andere zwei- oder höherwertige Anionen anwendbar und kann, was Empfindlichkeit betrifft, vollkommen konkurrieren mit der H- und OH' -Katalyse bei der Esterverseifung.

Neben den Werten der experimentell ermittelten spezifischen Leitvermögen $\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ sind in den mitgeteilten Versuchen noch angeführt die Werte für das Äquivalentleitvermögen des FeCl_3 allein, berechnet unter der Voraussetzung, daß sich das Gesamtleitvermögen der $\text{FeCl}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung additiv zusammensetzt aus dem unverändert bleibenden Leitvermögen des K_2SO_4 und dem sich im Verlaufe der Hydrolyse ändernden des FeCl_3 , also

$$\lambda(\text{II}) = \frac{\kappa_{25} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} - \kappa'_{25}}{\eta} .$$

Der Umstand nun, daß die Schlußwerte der $\lambda(\text{II})$ unverhältnismäßig klein werden mit wachsendem K_2SO_4 -Zusatz, brachte mich auf den Gedanken, daß diese ganze Rechnungsweise kaum auch nur annähernden Wert besitzt. Die Ursache

dafür dürfte wohl die sein, daß es gar nicht statthaft ist, vom Gesamtleitvermögen das des K_2SO_4 abzuziehen; denn es wurde ja schon anderweitig gefunden, daß gerade die fällend wirkenden Ionen aus der Lösung weitgehend durch Adsorption entfernt werden. In der Tat bekommt man bei den Versuchen 1 bis 8 mit der $1/800$ n. $FeCl_3$ -Lösung und bei den Versuchen 1 bis 9 mit der $1/400$ n. $FeCl_3$ -Lösung einander viel näher liegende Werte für das Äquivalentleitvermögen des $FeCl_3$ allein, wenn man

$$\lambda(l) = \frac{\kappa_{25} - \kappa_{H_2O}}{\eta}$$

bildet, wie folgende kleine Zusammenstellung aus den früheren Tabellen zeigt:

VersuchNr.	Versuchsdauer in Minuten	λ_{800} (l)	VersuchNr.	Versuchsdauer in Minuten	λ_{400} (l)
1	3860	409·9	1	11493	397·3
2	5720	409·3	2	14150	398·0
3	6790	403·9	3	12930	395·8
4	7130	402·5	4	9824	393·0
5	8170	395·4	5	8640	382·7
6	5340	398·7	6	11780	378·9
7	7191	408·0	7	11555	382·9
8	5580	409·7	8	11530	391·0
			9	11460	412·4

Daß also zum Schluß das Leitvermögen der mit K_2SO_4 versetzten Lösungen das der reinen $FeCl_3$ -Lösung nicht erreicht, mag wohl zu einem großen Teile dem angeführten Umstand zuzuschreiben sein. Übrigens habe ich dafür noch eine Stütze in anderen Experimenten gefunden.

Wie gezeigt wurde, ist eine verdünnte Eisenchloridlösung nach Ablauf der zeitlichen Hydrolyse nichts anderes als ein

Eisenhydroxydsol, welches, wie seine Leitfähigkeit beweist, noch die äquivalente Menge freie Säure enthält. Wenn man jetzt — nach Ablauf der zeitlichen Hydrolyse — dieses Sol mit Sulfation in irgendeiner Form versetzt, so nimmt natürlicherweise die Leitfähigkeit um einen gewissen Betrag zu. Bald aber trübt sich die Lösung und es findet Ausflockung statt. Dabei bleibt aber die Leitfähigkeit nicht konstant, sondern nimmt ab, d. h. es verschwindet Elektrolyt aus der Lösung. Einige Beispiele sollen dieses Verhalten illustrieren.

Die $\frac{1}{400}$ -n. Eisenchloridlösung 1 hatte, wie aus den früheren Tabellen ersichtlich, nach 11.493 Minuten eine spezifische Leitfähigkeit $\kappa = 0.0009933$. Nun wurde $1 \text{ cm}^3 0.4$ äqu.-n. H_2SO_4 auf 400 cm^3 Lösung zugesetzt, so daß die Lösung 0.001 n. an Schwefelsäure wurde. Das Leitvermögen stieg um 0.0003582 (statt rund um 0.000400 , wie dieser Konzentration entsprechen sollte!), aber diese Zunahme wurde im Verlauf der Zeit immer kleiner; sie betrug:

nach 100 Minuten	0.0003493
» 1040	»	3359
» 4000	»	3269
» 6920	»	3209

und nach 8250 Minuten nur mehr 0.0003187 , wobei immer noch kein Gleichgewicht eingetreten war.

Die $\frac{1}{800}$ n. Eisenchloridlösung *b* hatte zum Schluß nach 11.175 Minuten ein $\kappa = 0.0005045$. Zusatz von 28 mg LiSO_4 zu 400 cm^3 der Lösung, welche dadurch auch zirka $\frac{1}{800}$ n. an Sulfat wurde, bewirkte ein Ansteigen der Leitfähigkeit um 0.000094 . Es trat bald Ausflockung ein, wobei gleichzeitig dieser Zuwachs kleiner wurde; er betrug

nach 1486 Minuten	0.0000905
und » 4336	»	nur mehr 0.000088 ,

wobei wiederum noch kein Gleichgewicht eingetreten war.

Daß wirklich das $\text{SO}_4^{''}$ -Ion die Fällung bewirkt, zeigte folgender Versuch: Die $\frac{1}{1000}$ n. Eisenchloridlösung *a* zeigte zum Schluß, wie früher mitgeteilt, $\kappa = 0.000247$. Zusatz von

18 $\frac{1}{2}$ mg festes KCl, wodurch die Lösung auch $\frac{1}{1600}$ n. an KCl wurde, bewirkte ein Ansteigen der Leitfähigkeit um 0·000081. Dieser Wert blieb 3100 Minuten hindurch konstant und es trat weder Trübung noch Ausflockung ein. Auch ein weiterer gleicher Zusatz von KCl bewirkte keine Fällung und der Zuwachs der Leitfähigkeit von 0·000088 blieb wieder konstant. Dagegen trat sofort Ausflockung ein, als nunmehr 1 cm³ 0·4 n. H₂SO₄ zu den 400 cm³ Lösung gegeben wurde. Gleichzeitig verringerte sich der dadurch bewirkte neuerliche Zuwachs der Leitfähigkeit von 0·000390 auf 0·000381 innerhalb 6200 Minuten. Natürlich ist diese Verringerung bedeutend kleiner als bei der $\frac{1}{400}$ n. Lösung, die als erstes Beispiel angeführt wurde, weil ja nur der vierte Teil an adsorbierendem Hydroxyd vorhanden ist.

Zum Schluß sei noch als viertes Beispiel die $\frac{1}{400}$ n. Eisenchloridlösung *c* angeführt, welche noch vor vollständigem Ablauf der zeitlichen Hydrolyse nach 2818 Minuten und bei einem Stande von $\alpha = 0·000915$ mit so viel K₂SO₄ versetzt wurde, daß die Lösung auch $\frac{1}{400}$ n. an K₂SO₄ wurde. Einerseits müßte die weitergehende zeitliche Hydrolyse ein weiteres Ansteigen der Leitfähigkeit zur Folge haben, andererseits die die Fällung begleitende oder verursachende Adsorption aber eine Verringerung von α bewirken. In Wirklichkeit ist die Geschwindigkeit des zweiten Vorganges größer, so daß anfangs während der Ausflockung die Leitfähigkeit abnimmt, während sie später wieder eine Zunahme erfährt, wie folgende Zahlen zeigen:

Zeit nach dem Zusatz (Minuten).....1	14	44	64	1057	2457	3922	9867
Zuwachs von α0·000233	224	221	219	238	257	267	292

Die bisherigen Versuche mit Eisenchloridlösungen — um noch einmal zu rekapitulieren — haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

Durch vorherigen Zusatz eines für Eisenhydroxydsole dispersitätsvermindernden Anions — studiert wurde SO₄'' durch Anwendung von K₂SO₄ — werden die bekannten »Verzögerungserscheinungen« bei Beginn der zeitlichen Hydrolyse

abgekürzt oder zum Verschwinden gebracht, also die zeitliche Hydrolyse beschleunigt. Dagegen bleiben die Schlußwerte der Leitfähigkeit unter den Werten für die reinen FeCl_3 -Lösungen ohne Zusatz. Die dafür gegebene Erklärung, daß dieser Umstand durch die Adsorption des fällend wirkenden Ions bedingt ist, findet eine Stütze darin, daß umgekehrt der Zusatz von $\text{SO}_4^{''}$ zu Eisenchloridlösungen nach Ablauf der zeitlichen Hydrolyse eine Ausflockung der entstandenen kolloiden Eisenhydroxydlösung bedingt, unter gleichzeitigem Abnehmen der Gesamtleitfähigkeit.

Es erübrigt nunmehr noch die Mitteilung einiger Experimente, welche die Schutzwirkung der Gelatine auch bei FeCl_3 -Lösungen dartun sollen.

Versuch I.

Lösung: $\frac{1}{400}$ äqu.-n. Eisenchlorid, 1% Gelatine, $\kappa'_{25} = 0.000031$.

t (Minuten)	κ_{25}	$\kappa_{25} - \kappa'_{25}$
1	0.0002253	0.000194
45	2253	—
210	2255	—
1338	2263	195
7200	2300	199

Wie man sieht, verändert eine mit 1% Gelatine versetzte $\frac{1}{400}$ n. FeCl_3 -Lösung im Vergleich zur rein wässrigen ihr Leitvermögen nur minimal. Auch geht die Farbe nicht zum Schluß in Braun über, sondern die Lösung bleibt ständig klar gelb.

Da ich, wie schon einmal erwähnt, gefunden, daß in so starker Gelatinelösung das Leitvermögen der Säure an und für sich stark verkleinert ist im Vergleich zur rein wässrigen Säurelösung, so habe ich bei folgendem Versuch mit einem kleinen Gelatinezusatz diese Verringerung des Leitvermögens experimentell bestimmt und dann in Rechnung gezogen.

Versuch II.

Lösung: $\frac{1}{400}$ äqu.-n. Eisenchlorid, $\frac{1}{10}$ ‰ Gelatine, $\kappa'_{25} = 0.0000065$.

t (Minuten)	κ_{25}	$\kappa_{25} - \kappa'_{25}$	Bemerkungen
1	0.0004581	0.0004516	
2	4609	4544	
3	4631	4566	
4	4648	4583	
5	4661	4596	
17	4725	4660	
30	4759	4694	
69	4810	4745	
110	4855	4790	
980	5401	5336	
4240	6399	6334	
11525	6971	6906	
18775	7156	7091	
21200	7186	7121	Lösung klar, kein Niederschlag.

Zum Vergleich dazu wurde nun die Leitfähigkeit einer $\frac{1}{400}$ n. Salzsäure in derselben $\frac{1}{10}$ ‰-Gelatinelösung bestimmt und gefunden:

$$\kappa_{25} = 0.0008090, \quad \kappa_{25} - \kappa'_{25} = 0.0008025,$$

während bekanntlich in rein wässriger Lösung

$$\kappa_{25} = \text{zirka } 0.001000$$

beträgt.

Es ist somit die Leitfähigkeit der $\frac{1}{400}$ n. HCl in $\frac{1}{10}$ ‰ Gelatinelösung nur rund 80 ‰ von der in rein wässriger Lösung. Infolgedessen müssen auch die Leitfähigkeitszunahmen bei der zeitlichen Hydrolyse der FeCl_3 -Lösung, die mit $\frac{1}{10}$ ‰ Gelatine versetzt ist, eo ipso hinter den Leitfähigkeitszunahmen in rein wässriger Lösung zurückbleiben. Wie aber folgende Nebeneinanderstellung zeigt, sind die wirklich beobachteten

Zunahmen unverhältnismäßig kleiner, als daß sie durch diesen Umstand allein bedingt sein könnten.

Das Leitvermögen der $\frac{1}{400}$ n. FeCl_3 -Lösung nimmt zu

in der rein wässerigen Lösung (1):

von 0·000519

nach	30 Minuten	um 0·000075 = (15 0/0)	} der überhaupt möglichen Zunahme
>	110	>	226 = (46 0/0)	
>	980	>	376 = (77 0/0)	
>	zirka 4200	>	432 = (88 0/0)	
>	> 11000	>	473 = (97 0/0)	
>	∞	>	490 = (100 0/0)	

in der $\frac{1}{10}$ 0/0-Gelatinelösung:

von 0·000452

nach	30 Minuten	um 0·000018 = (5 0/0)	} der überhaupt möglichen Zunahme
>	110	>	28 = (8 0/0)	
>	980	>	82 = (23 0/0)	
>	zirka 4200	>	182 = (52 0/0)	
>	> 11000	>	239 = (68 0/0)	
>	∞	>	351 = (100 0/0)	

Somit ist die verhältnismäßige Zunahme der Leitfähigkeit in der Gelatinelösung nach 30 Minuten nur der dritte Teil, nach 110 Minuten gar nur der sechste Teil und nach 980 Minuten noch immer weniger als der dritte Teil der entsprechenden Zunahme in derselben Zeit beim parallelen Versuch mit der rein wässerigen Lösung, ein Umstand, der sich ungezwungen wohl nur durch die Schutzwirkung der Gelatine erklären läßt.

Zum Schluß will ich noch einen dritten Versuch mitteilen, der die Schutzwirkung der Gelatine dartut in einem Falle, wo die Lösung neben dem FeCl_3 noch K_2SO_4 enthält.

Versuch III.

Lösung: $\frac{1}{400}$ äqu.-n. Eisenchlorid + 0·004 äqu.-n. K_2SO_4 .

0·5 0/0 Gelatine, $\kappa_{25}^I = 14\cdot6 \times 10^{-6}$, $\kappa_{25}^{II} = 0\cdot000567$ (Leitfähigkeit von Gelatine + K_2SO_4).

t (Minuten)	κ_{25} (Gesamtleitvermögen)	Bemerkungen
1	} 0·0007305	Lösung klar, gelb, kein Niederschlag.
38		
1020		
2858		
	7314	
	7327	

Während der 2858 Minuten Versuchsdauer ist also das Leitvermögen nur um $2 \cdot 2 \times 10^{-6}$ gestiegen, während in dem ungefähr analogen Versuch $10 \frac{1}{400} \text{FeCl}_3 + \frac{1}{400} \text{K}_2\text{SO}_4$ in rein wässriger Lösung das Leitvermögen in der Zeit von 2535 Minuten um 293×10^{-6} ansteigt. Ich habe nun gefunden, daß in derselben $0 \cdot 5\%$ Gelatinelösung das Leitvermögen einer $\frac{1}{400}$ n. HCl nur etwa 30% von dem in reinem Wasser beträgt ($\kappa = 0 \cdot 000304$ gegen rund $0 \cdot 001000$). Man kann also bei dem Gelatineversuch auch nur eine Leitfähigkeitszunahme von rund 100×10^{-6} erwarten. Wenn sie statt dessen in Wirklichkeit nur den 50. Teil beträgt, so kann man dies wieder wohl nur der Schutzwirkung der Gelatine zuschreiben.

Eingehendere Versuche, auch mit Kieselsäure als Schutzkolloid, sind in Aussicht genommen.

Versuche mit Eisenacetat.

Nachdem der Einfluß fremder Elektrolyte bei der zeitlichen Hydrolyse des Eisenchlorids sichergestellt war, erschienen die schwankenden Resultate, die früher mit den Acetaten erhalten wurden, in einem anderen Lichte. Bei den Acetaten, die durch doppelte Umsetzung erhalten werden, ist ja dieser Einfluß niemals auszuschalten. Dagegen fällt er weg, wenn man die Acetate durch Auflösen des gut ausgewaschenen Hydroxyds in Essigsäure darstellt, wobei man allerdings im allgemeinen Lösungen erhält, die Base und Säure nicht genau im selben Verhältnis enthalten.

Durch Fällung von Eisenchlorid mit Ammoniak dargestelltes Eisenhydroxyd wurde so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser die Leitfähigkeit $2 - 3 \times 10^{-6}$ zeigte, dann in Essigsäure aufgelöst, die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Es entstand eine klare, braunrote Eisenacetatlösung, welche an Eisen $1 \cdot 034$, an Essigsäure ungefähr $1 \cdot 37$ n. war. Von dieser Lösung wurden 2 cm^3 , respektive 5 cm^3 auf 400 cm^3 verdünnt und in diesen Lösungen die zeitliche Hydrolyse verfolgt. Folgende zwei Tabellen geben die Resultate wieder.

Lösung A (enthält 2 cm³ der Stammlösung).

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 2.0 \times 10^{-6}.$$

<i>t</i> (Minuten)	$x_{25} - x_{\text{H}_2\text{O}}$	Bemerkungen
1/2	0.0001007	Ein Kontrollversuch unter gleichen Umständen gab nahezu vollkommen gleiche Resultate.
1	1028	
2	1041	
3	1048	
4	1050	
5	1053	
13	1063	
23	1068	
33	1071	
1014	1099	
2304	1119	
3774	1151	
6759	1199	
11064	1220	
17124	1229	Die Lösung bleibt klar bis zum Schluß, es tritt weder Trübung noch Fällung auf.
24300	1233	

Lösung B (enthält 5 cm³ der Stammlösung).

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 2.0 \times 10^{-6}.$$

<i>t</i> (Minuten)	$x_{25} - x_{\text{H}_2\text{O}}$	Bemerkungen
1/2	0.0001579	Die Lösung bleibt klar braun bis zum Schluß. Keine Trübung und Fällung.
1	1587	
4	1616	
6	1632	
10	1644	
20	1661	
60	1686	
270	1713	
1590	1765	
3210	1843	
14640	1974	

Wären die beiden Lösungen vollständig hydrolysiert, so würde

$$A \ 0.00685\text{-n.},$$

$$B \ 0.0177\text{-n.}$$

an Essigsäure sein und es müßte ihnen ein spezifisches Leitvermögen

$$\kappa_A = 0.000131$$

$$\kappa_B = 0.000210$$

zukommen (berechnet nach Kohlrausch-Holborn).

Wie man aus obigen beiden Tabellen sieht, ist also das Leitvermögen der beiden Lösungen *A* und *B* noch kleiner, als dem Gehalt an Essigsäure entspricht, und nähert sich erst im Verlauf der auftretenden zeitlichen Hydrolyse den angegebenen Werten von κ_A und κ_B . Durch diesen Vorgang zerfällt also nicht etwa in Lösung vorhandenes stark dissoziiertes Eisenacetat in freie Säure und Base, sonst müßten sich die Werte der spezifischen Leitfähigkeiten von oben herunter dem für die freie Säure nähern. Für die von mir gegebene Erklärung der zeitlichen Hydrolyse aber bilden diese Ergebnisse eine schöne Bestätigung, es verläuft eben dieser Vorgang in derselben Weise wie beim Eisenchlorid.

Bei der Ausflockung der beiden Lösungen zum Schluß des Versuches durch Zusatz von Sulfation findet sich wieder die schon bei den Eisenchloridlösungen gefundene Erscheinung, daß die Zunahme der Leitfähigkeit, welche durch den Zusatz bewirkt wird, mit der Zeit zurückgeht. So bewirkte ein Zusatz von $1 \text{ cm}^3 \ 0.4$ äqu.-n. K_2SO_4 -Lösung zur Lösung *A* ein Ansteigen der Leitfähigkeit um 116×10^{-6} (statt rund 150×10^{-6} !), ein Zuwachs, der sich nach 1100 Minuten auf 113×10^{-6} verringerte. Stärkere Wirkung brachte natürlich der Zusatz von $1 \text{ cm}^3 \ 0.4$ äqu.-n. H_2SO_4 zur Lösung *B* hervor, hier erfuhr das Leitvermögen einen Zuwachs von 130×10^{-6} , welcher nach 1610 Minuten auf 118×10^{-6} zurückging.

Ich konnte also in Eisenacetatlösungen ein Abnehmen der Leitfähigkeit nur dann konstatieren, wenn durch Elektrolytzusatz Fällung eintritt, hervorgerufen durch Adsorption an das

ausfallende Hydroxyd. Ob unter Umständen außer dem fällenden Elektrolyt auch die eigene abgespaltene Säure der Lösung, sei es durch Adsorption, sei es durch Bildung basischer Salze, entzogen wird, bleibt späteren Versuchen überlassen.

Notiz.

G. Carrara und G. R. Vespignani (*Gazz. chim. ital.*, *30*, 35 [1900]; Ref. v. Abegg, *Z. f. physik. Chem.*, *36*, 103 [1901]) finden auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen und der katalytischen Wirkung auf Methylacetat als Hydrolysegrad in $\frac{1}{50}$ n. Lösung folgende Werte:

	100x
FeCl_3	29·5
$\text{FeCl}_3 + \text{Fe}(\text{OH})_3$	13·5
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	22·3
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}(\text{OH})_3$...	0·9!!
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	2·6
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Al}(\text{OH})_3$...	0·67

Im Referat darüber bemerkt Abegg: Bemerkenswert ist die schon von Ley (*30*, 193) und Bruner (*32*, 133) konstatierte Tatsache, daß Sulfate weniger als Chloride hydrolysiert sein können; auch ist der Zusatz von freier Base von erheblich verschiedener Wirkung.

Nun haben meine Versuche gerade die außerordentliche Wirkung des $\text{SO}_4^{//}$ auf die Hydrolyse gezeigt, die in Zusammenhang steht mit der von Freundlich konstatierten Tatsache, daß gerade die fällenden Ionen stark adsorbiert werden. Es kann also sehr wohl das Sulfat weiter hydrolysiert sein als das Chlorid; da aber die abgespaltene H_2SO_4 stärker adsorbiert wird als HCl , so ist scheinbar zu wenig H^+ in der Lösung vorhanden, wie die Katalyse ergibt. Auch der große Einfluß des zugesetzten $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ist verständlich, es wird dann eben noch mehr H_2SO_4 adsorbiert, die dann für die Katalyse zum Fehlen kommen.

Zusammenfassung.

I. Nach einer kurzen Übersicht über die bisherigen Theorien der zeitlichen Hydrolyse wird eine neue Erklärung

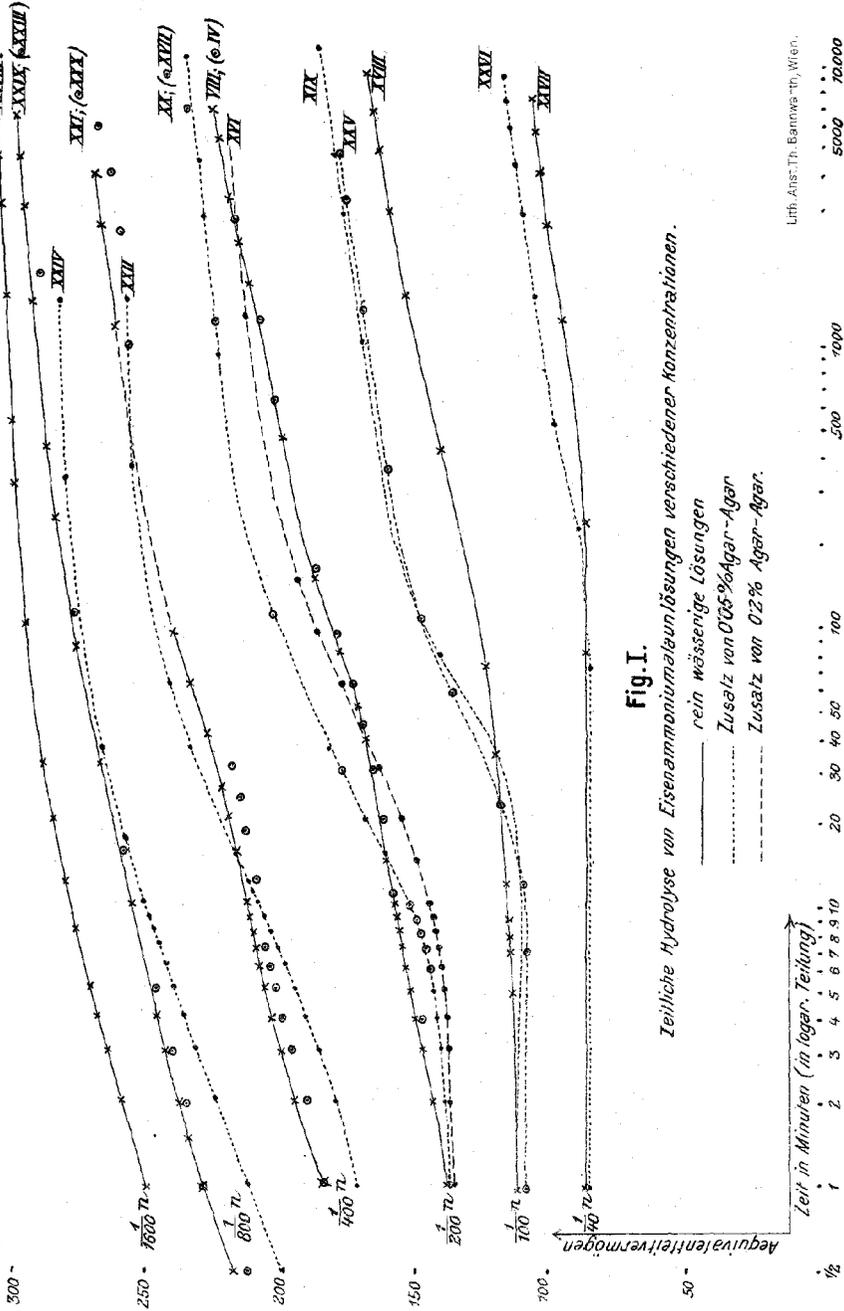
dieses Vorganges für die Lösungen solcher Salze gegeben, bei denen das eine Hydrolysenprodukt in kolloider Form auftritt. Die Änderung des elektrischen Leitvermögens solcher Lösungen mit der Zeit soll bedingt sein durch die Dispersitätsänderung des Kolloids und der damit sich ebenfalls ändernden Adsorption des anderen Hydrolysenproduktes.

2. Zur Prüfung obiger Theorie werden Versuche mit Eisenammoniumalaun und Eisenchlorid mitgeteilt, welche zeigen, daß einerseits Zusatz von Schutzkolloiden, welche bekanntlich Änderungen der Dispersitätsgrades verzögern, auch die zeitliche Hydrolyse verlangsamen, andererseits vorheriger Zusatz eines »fällenden« Ions — studiert wurde SO_4'' — die zeitliche Hydrolyse beschleunigen. Dagegen hat Ausflockung des Kolloids durch SO_4'' nach Ablauf der zeitlichen Hydrolyse ein allmähliches Abnehmen der elektrischen Leitfähigkeit zur Folge, eine Erscheinung, die in Analogie mit anderen Kolloidfällungen durch die Adsorption des fällenden Elektrolyten erklärt wird.

3. Es wurde gezeigt, daß infolge der Empfindlichkeit der »Sulfatwirkung« die Verfolgung der zeitlichen Hydrolyse des Eisenchlorids unter Umständen einen Weg darbietet zum Nachweis außerordentlich kleiner Mengen dieses Ions sowie voraussichtlich auch anderer mehrwertiger Anionen.

4. Es wurde gezeigt, daß Versuche mit Eisenacetat als einem Salz mit schwacher Säure ebenfalls im Einklang mit der gegebenen Erklärung der zeitlichen Hydrolyse stehen.

Zum Schlusse fühle ich mich verpflichtet, Herrn Prof. Rothmund für das Interesse an dieser Untersuchung und die Förderung meiner Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.



Lith. Anst. Th. Barmw. u. Wren.

Fig. I.
 Teilliche Hydrolyse von Eisenammoniumsulfatlösungen verschiedener Konzentrationen.
 — rein wässrige Lösungen
 Zusatz von 0.05% Agar-Agar
 - - - - Zusatz von 0.2% Agar-Agar.

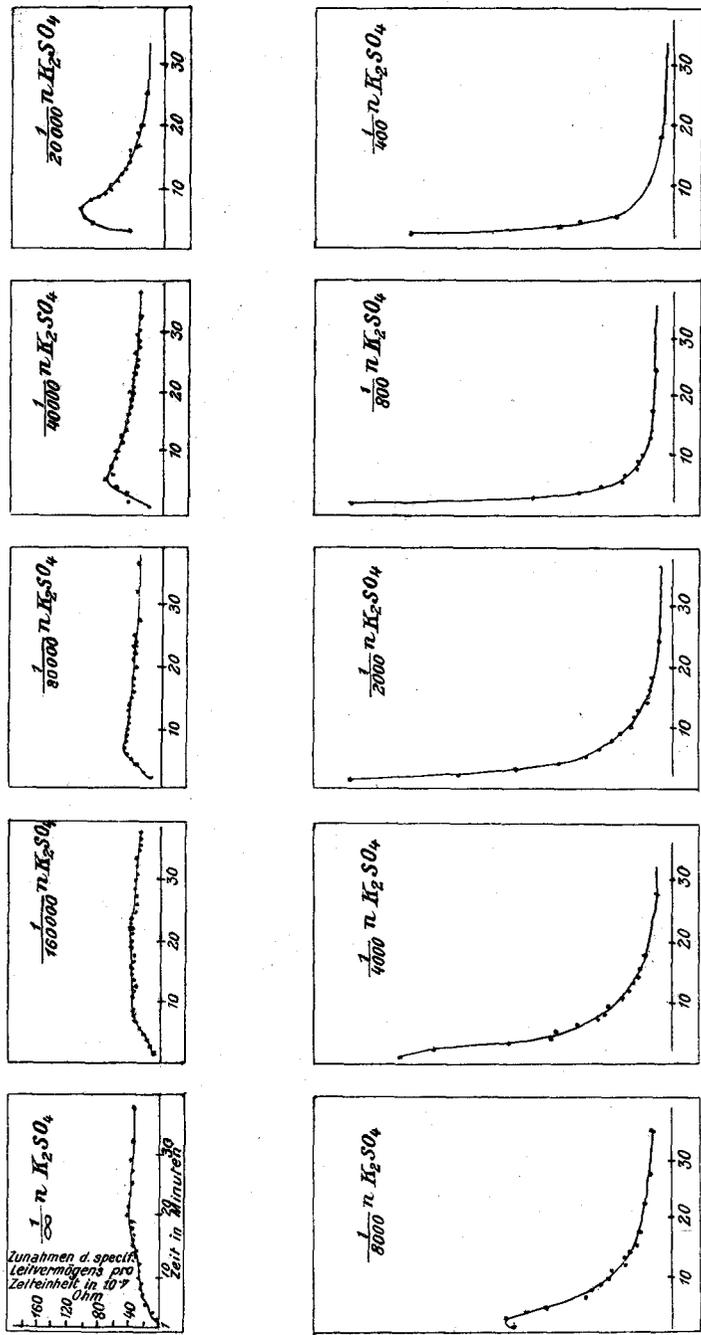
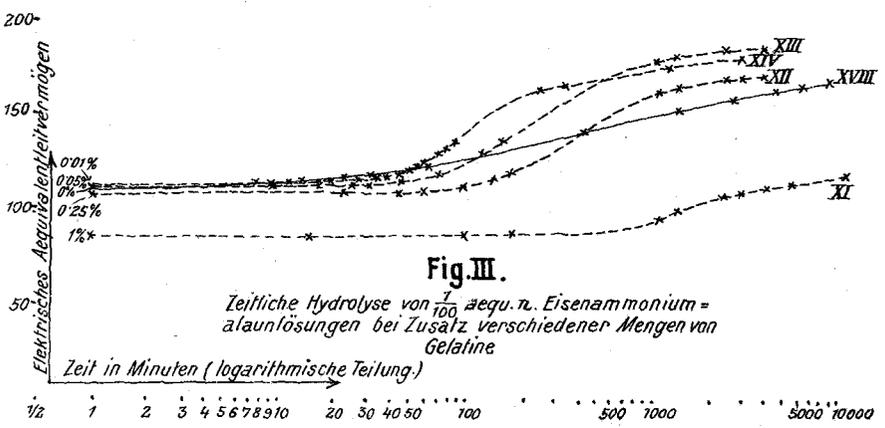
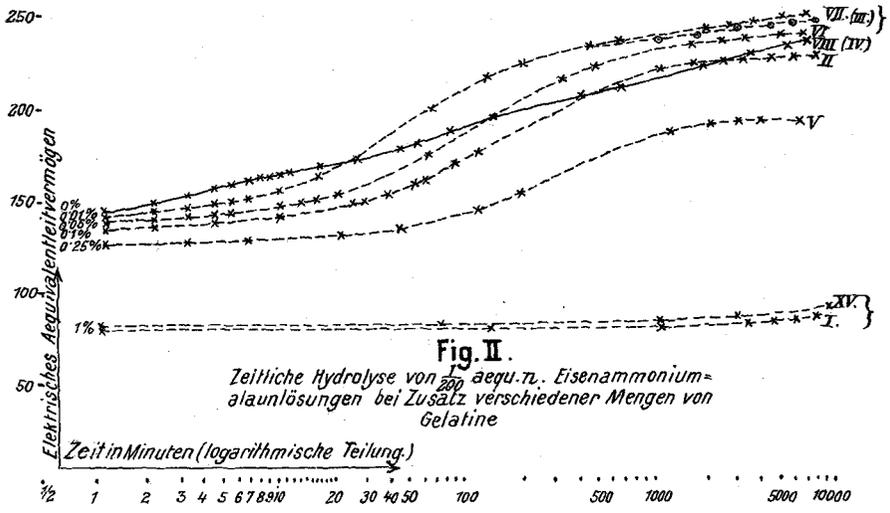


Fig. VII. Leitfähigkeitsänderungen pro Zeiteinheit einer $\frac{1}{400}$ aequiv. - $n FeCl_3$ - Lösung bei verschiedenen K_2SO_4 - Konzentrationen.

Lith. Anst. Th. Bannwarth, Wien.



Lith. Anst. Th. Bannwarth, Wien.

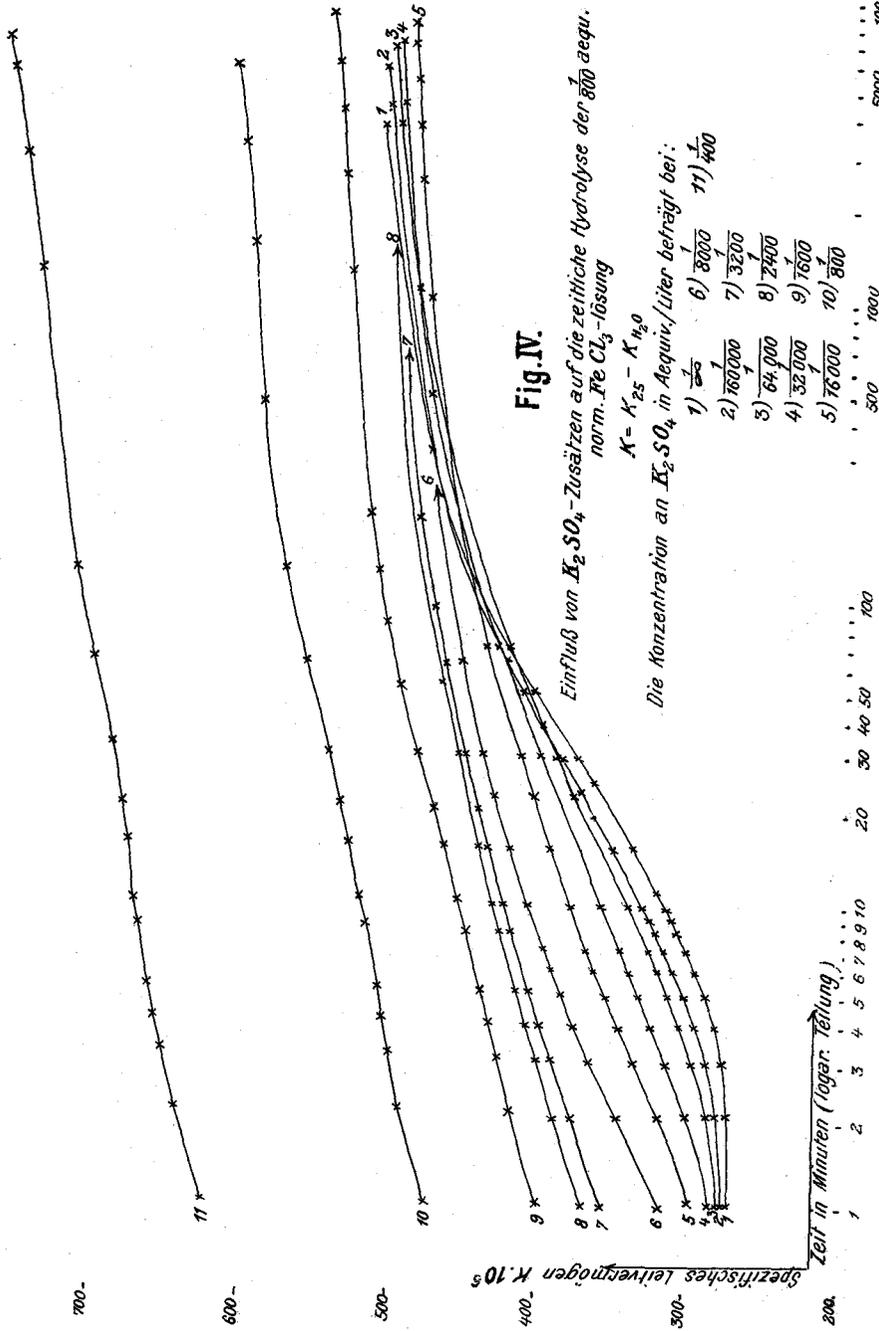


Fig. IV.

Einfluß von K_2SO_4 -Zusätzen auf die zeitliche Hydrolyse der $\frac{1}{800}$ aegu. norm. $FeCl_3$ -Lösung

$$K = K_{25} - K_{1/2,0}$$

Die Konzentration an K_2SO_4 in Aequiv./Liter beträgt bei:

- 1) $\frac{1}{800}$
- 2) $\frac{1}{760000}$
- 3) $\frac{1}{64000}$
- 4) $\frac{1}{32000}$
- 5) $\frac{1}{76000}$
- 6) $\frac{1}{8000}$
- 7) $\frac{1}{3200}$
- 8) $\frac{1}{2400}$
- 9) $\frac{1}{1600}$
- 10) $\frac{1}{800}$
- 11) $\frac{1}{400}$

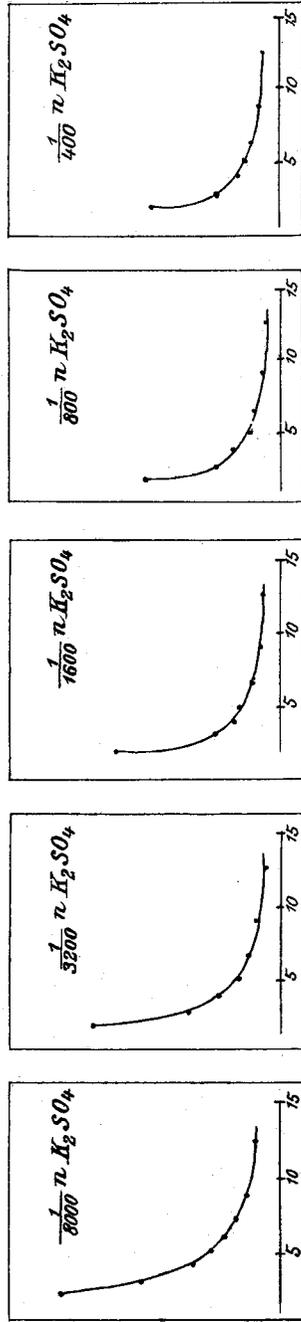
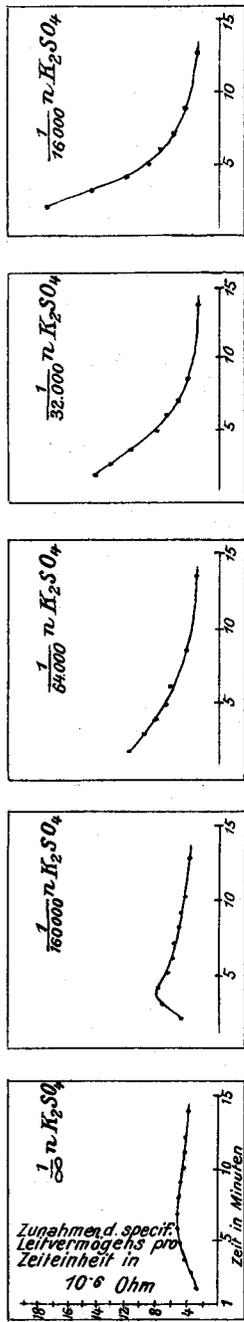


Fig. V.

Leitfähigkeitsänderungen pro Zeiteinheit einer $\frac{1}{800}$ sequiv.-n. $FeCl_3$ -Lösung bei verschiedenen K_2SO_4 -konzentrationen.

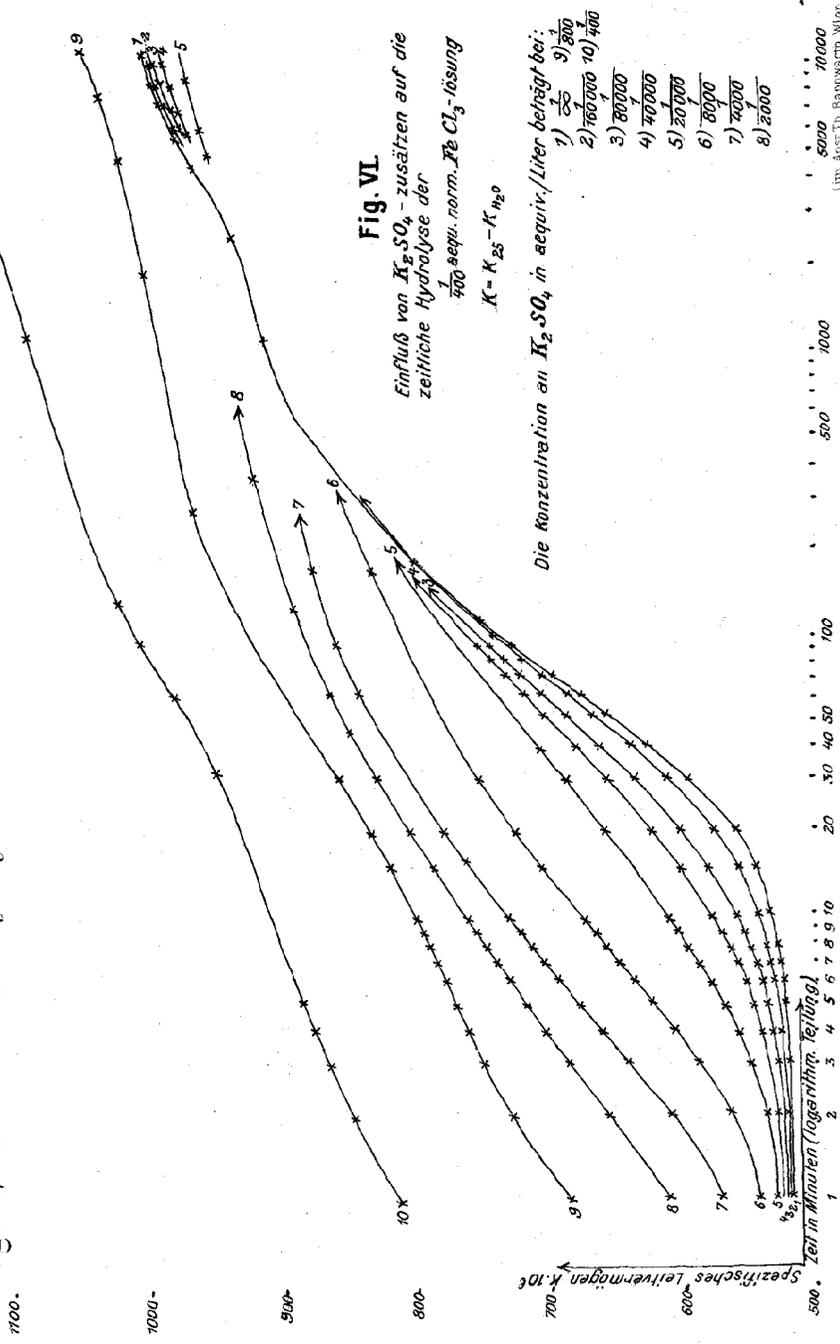


Fig. VI.

Einfluß von K_2SO_4 -zusätzen auf die zeitliche Hydrolyse der $\frac{1}{400}$ sequ. norm. $FeCl_3$ -lösung

$$K = K_{25} - K_{120}$$

Die Konzentration an K_2SO_4 in aequiv./Liter beträgt bei:

- 1) $\frac{1}{25}$ $\frac{1}{300}$
- 2) $\frac{1}{100000}$ $\frac{1}{400}$
- 3) $\frac{1}{200000}$
- 4) $\frac{1}{400000}$
- 5) $\frac{1}{2000000}$
- 6) $\frac{1}{80000}$
- 7) $\frac{1}{40000}$
- 8) $\frac{1}{20000}$