

Über die Überführungszahl des Ferroions in Ferrochloridlösungen

Von

A. Stepniczka-Marinković

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Innsbruck

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1915)

Zu den zweiwertigen Metallen, über deren Überführungszahl noch wenig bekannt ist, gehört vor allem das Eisen in der Ferrostufe. Szalagyi hat das Ferrosulfat untersucht.¹ Weil aber im allgemeinen die Chloride hinsichtlich der Überführungszahlen besser erforscht sind, also mehr Vergleichsmöglichkeiten vorliegen, schien es zweckmäßig, die Überführungszahlen des Ferrochlorids zu bestimmen. Die zu diesem Zwecke hergestellten Ferrochloridlösungen hatten verschiedene Konzentrationen, jedoch waren sie jedesmal so beschaffen, daß Salzsäure im Überschuß vorhanden war, und zwar hauptsächlich aus zwei Gründen:

Erstens, weil sich das neutrale Ferrochlorid in wässriger Lösung rasch oxydiert und dadurch trübt und zweitens, weil die saure Reaktion der Ferrochloridlösung auf hydrolytische Spaltung der Lösung des reinen Ferrochlorids hindeutet und man daher eine Teilnahme der entstandenen freien Salzsäure

¹ Dissertation, Budapest, 1908. Die Abhandlung selbst war mir trotz vieler Bemühungen nicht zugänglich. Der Zahlenwert Szalagyi's findet sich in den Tables annuelles de Constantes et Données numeriques. Vol. I (1910), p. 479.

an der Stromleitung annehmen muß. Beide Umstände werden unschädlich gemacht, wenn man die Überföhrungszahl des Ferroions von vornherein in Gegenwart eines bekannten Überschlusses von Salzsäure bestimmt. Ähnliche Fälle, d. h. Bestimmung der Überföhrungszahlen des Na in NaCl, des Ba in BaCl₂ jeweils in Gegenwart von verschiedenen Mengen von HCl hat Hopfgartner¹ untersucht. Es werden dabei sowohl die H-Ionen wie auch die anderen Kationen übergeföhrt. Die Ausführung der Versuche geschah ganz ähnlich wie in der Arbeit von Hopfgartner.

Bezeichnet man die Zahl der im Voltameter (Coulometer) ausgeschiedenen Äquivalente mit A , die Anzahl der vom Strom während des Versuches zur Kathode geföhrtten Äquivalente des ersten Kations H⁺ mit M_1 , die des zweiten Kations Fe mit M_2 , ferner die Überföhrungszahl des Wasserstoffes in einer reinen HCl-Lösung von derselben Konzentration, wie sie in der Mischung enthalten ist, mit $1-n_1$ und die Überföhrungszahl des zweiten Kations in einer reinen Lösung seines Chlorids von gleicher Konzentration mit $1-n_2$, so läßt sich A darstellen² als die Summe von zwei Größen A_1 und A_2 .

$$A = A_1 + A_2, \quad (1)$$

die die Eigenschaft haben, daß

$$\frac{M_1}{A_1} = 1 - n_1, \quad (2a)$$

$$\frac{M_2}{A_2} = 1 - n_2 \quad (2b)$$

ist. In Worten: In einer wässerigen Lösung, die zwei Chloride zugleich enthält, bewahrt jedes die Überföhrungszahl, die es für sich allein in Wasser zu gleicher Konzentration gelöst besäße. Nun ist die Überföhrungszahl $1-n_1$ des H in Salzsäure für verschiedene Konzentrationen ziemlich gut bekannt.

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 25 (1898), p. 119, und Zeitschr. für Elektrochemie, 4, 445.

² Vgl. Zeitschr. für Elektrochemie, 4, 449.

Die besten Daten sind in den Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Bernstein-Roth, 4. Aufl., p. 1122, zusammengestellt. Für Zwischenwerte der Konzentration wurden die zugehörigen Überführungszahlen durch ein graphisches Interpolationsverfahren ermittelt. Zu diesem Zweck wurden die Logarithmen der Konzentrationen (bei einem Konzentrationsintervall die der Mittelwerte) als Abszissen, die Überführungszahlen für Zimmertemperatur als Ordinaten in ein Koordinatensystem eingetragen. Als Kurve schien sich mit hinreichender Genauigkeit im berücksichtigten Konzentrationsintervall eine Gerade zu ergeben (vgl. Fig. 1).

M_1 und M_2 ergaben sich durch die Analyse der Anodenflüssigkeit vor und nach dem Versuche, A wird im Voltmeter

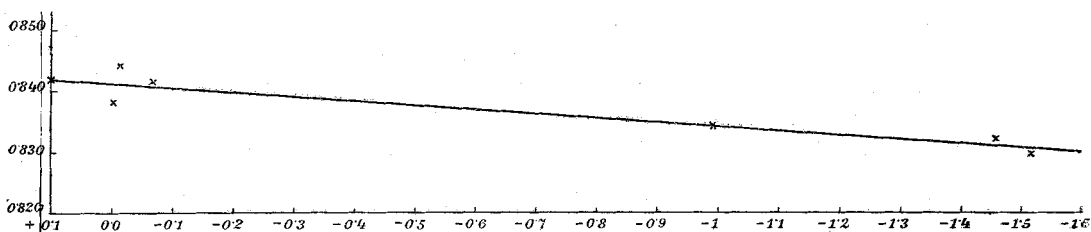


Fig. 1.

(Coulometer) bestimmt. Man kann also aus $2a$ A_1 berechnen. Dann ist $A_2 = A - A_1$ und damit ist $1 - n_2$ die Überführungszahl des anderen Kations, in unserem Fall des Eisens nach $2b$ bestimmt.

Es ist also analytisch die Menge des weggeführten Wasserstoffes und Eisens zu ermitteln, verhältnismäßig kleine Zahlenwerte, die als Differenzen je zweier ziemlich großer Zahlen, der Konzentration der Flüssigkeit vor und nach dem Versuch gefunden werden, ein für die erreichbare Genauigkeit nicht gerade günstiger Umstand.

Ist also schon die Genauigkeit der meisten in einfachen Lösungen bestimmten Überführungszahlen nicht sehr groß, so wird man an die in derartigen Gemischen erzielbare noch weniger hohe Anforderungen stellen dürfen. Es wurde erstrebt, durch eine größere Zahl von Versuchen wenigstens gesicherte Mittelwerte zu erhalten.

Zur Ausführung der Versuche wurde der Apparat, wie ihn Hopfgartner¹ beschrieb, benutzt. Eine Änderung erfuhr er nur insofern, als statt des Anodengefäßes ein U-Rohr von zirka 60 cm³ Rauminhalt benutzt wurde, in dessen kürzeren Schenkel die Anode mittels eines Korkes eingepaßt wurde. Als Anode wurde amalgamiertes Cadmium verwendet.

Die Bestimmung des Chlors geschah nach der Volhard'schen Methode in salpetersaurer Lösung mit $\frac{1}{20}$ normalen Silbernitrat- und Rhodanammolösungen. Die Eisenbestimmung geschah auf jodometrischem Wege, da beim Einfüllen und Herausnehmen der Lösungen geringe Oxydation wohl nicht zu vermeiden war und daher die Titration mit KMnO_4 nicht genau genug erschien, auch der Gehalt der Lösungen an Chlorion Komplikationen bedingt hätte. In den zu bestimmenden Lösungen wurde das Fe durch einen geringen Überschuß von chlorsaurem Kali oxydiert, erwärmt und hierauf mit überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in konzentrierter Salzsäure aufgenommen, in Fläschchen gefüllt, mit Jodkalium versetzt und zur Verdrängung der Luft doppelkohlen-saures Natron dazugegeben, jedoch nur in solchen Mengen, daß die Flüssigkeit noch sauer reagierte. Nach zwei- bis dreistündigem Stehen wurde das ausgeschiedene Jod mittels $\frac{1}{20}$ normaler Thiosulfatlösung und Stärkelösung als Indikator titriert. Die nach einiger Zeit eintretende Nachbläuung wurde jeweils durch kleine Thiosulfatzusätze beseitigt. Bei den ersten Versuchen der verschiedenen Konzentrationen wurde ein Silbervoltmeter eingeschaltet, um durch das ausgeschiedene Silber die an der Anode entladene Äquivalente zu berechnen. Es wurde nun gefunden, daß das tatsächlich anodisch in Lösung gegangene Cd zwar nicht gleich war der aus den Angaben des Silbervoltmeters berechneten Menge, daß aber doch ein bestimmtes Verhältnis zwischen beiden bestand, so daß man später ohne Silbervoltmeter arbeiten und die Zahl der entladene Äquivalente direkt aus dem Gewichtsverlust der Anode berechnen konnte. Die Beziehung zwischen Silbermenge und gelöstem Cadmium ist in den Tabellen 1, 2, 3 für die verschiedenen Konzentrationen niedergelegt. Es ergibt sich daraus, daß bei der höchsten untersuchten Konzentration im Durchschnitt 2⁰/₁₀ vom Anodenverlust abzuziehen sind, um die Äquivalentzahl des Voltmeters zu erhalten, bei der mittleren 3·6⁰/₁₀ und bei der niedrigsten abgerundet 1⁰/₁₀. Um aber eine annähernde Kontrolle über den Fortschritt des Versuches zu haben, wurde statt des Silbervoltmeters ein Knallgasvoltmeter eingeschaltet, seine Angaben aber nicht zur endgültigen Berechnung der Versuche benutzt.

¹ L. c.

Tabelle 1.

Äquivalente Ag	Anoden- verlust	Differenz	Prozent in bezug auf Cd	Mittel
0·01242	0·01288	-0·00046	-3·6	-2·1%
0·01191	0·01219	-0·00028	-2·3	
0·01204	0·01217	-0·00013	-1·1	
0·01110	0·01132	-0·00022	-2·0	
0·01215	0·01233	-0·00018	-1·5	
0·01191	0·01215	-0·00024	-2·0	

Tabelle 2.

Äquivalente Ag	Anoden- verlust	Differenz	Prozent in bezug auf Cd	Mittel
0·00707	0·00730	-0·00023	-3·02	-3·6%
0·00656	0·00696	-0·00040	-5·75	
0·00558	0·00573	-0·00015	-2·62	
0·00949	0·00961	-0·00012	-1·25	
0·00988	0·01009	-0·00021	-2·08	
0·00648	0·00696	-0·00048	-6·90	

Tabelle 3.

Äquivalente Ag	Anoden- verlust	Differenz	Prozent in bezug auf Cd	Mittel
0·00451	0·00448	+0·00003	+0·67	-0·85%
0 00602	0·00601	+0·00001	+0·17	
0·00451	0·00472	-0·00021	-4·45	
0·00573	0·00594	-0·00021	-3·54	
0·00436	0·00418	+0·00018	+4·31	
0·00630	0·00648	-0·00018	-2·78	
0·00708	0·00708	0	0	
0·00652	0·00669	-0·00017	-2·54	
0·00823	0·00804	+0·00019	+2·36	
0·00602	0·00618	-0·00016	-2·59	

Die möglichen Analysenfehler sind von ausschlaggebendem Einfluß auf die Überführungszahl. Eine zufällige Änderung des gefundenen Eisengehaltes z. B. der Anodenflüssigkeit um ein Tausendstel bewirkt schon eine Verschiebung des Wertes der Überführungszahl um rund 0.7% . Ähnlich, wenn auch etwas weniger stark, wirkt eine Veränderung des Wertes für das Chlor in der Anodenflüssigkeit. Fallen zufällig alle diese möglichen analytischen Fehler in die gleiche Richtung, so können ziemlich voneinander abweichende Werte der Überführungszahlen herauskommen. Nun ist die Eisenbestimmung wegen der Nachbläuung von vornherein mit einer etwas größeren Unsicherheit behaftet als die Chlorbestimmung. Abweichungen des Mittelwertes mehrerer zusammengehöriger Analysen von den Einzelwerten um 1.5, in einigen Fällen auch $\frac{1}{2000}$ waren nicht immer zu vermeiden.

Demgegenüber gehen Unsicherheiten in der Bestimmung der durchgeflossenen Elektrizitätsmenge am Coulometer nicht in vergrößertem Betrag in die Überführungszahl ein, so daß das nach einigen Versuchen mit dem Silbervoltmeter angewendete Verfahren, das elektrochemische Äquivalent aus dem Gewichtsverlust der Anode zu bestimmen, keine größere Unsicherheit in das Resultat bringt, als schon aus analytischen Gründen daran haftet.

Für jede der drei untersuchten Konzentrationen des Ferrosalzes wurden zwölf Versuche ausgeführt, um den daraus gewonnenen Mittelwert nach Möglichkeit zu sichern. (Siehe die Tabellen 4, 5 und 6.)

Für das Ferroion in der Lösung der mittleren Konzentration von 0.988 Äquivalenten in 1000 g wurde die Zahl 0.300 ± 0.003 , für das in der Lösung von der mittleren Konzentration 0.494 die Zahl 0.326 ± 0.005 und endlich für das in der Lösung von der mittleren Konzentration 0.172 die Zahl 0.375 ± 0.006 als Überführungszahl gefunden.

Vergleicht man nun die aus diesen drei Zahlen sich ergebenden Überführungszahlen des Chlors in FeCl_2 mit anderen bisher gefundenen Überführungszahlen für dieses Ion in Lösungen von Chloriden zweiwertiger Metalle bei ähnlicher Konzentration und ausgeführt bei Zimmertemperatur, so scheinen sich die neuen Zahlen, so weit man dies bei dem spärlichen Material beurteilen kann, ziemlich gut einzuordnen (vgl. Tabelle 7).

Tabelle 4.
Konzentration vom Mittelwert 0·988.

Dauer in Minuten	Temperatur	Die Lösung vor dem Versuch enthält in Äquivalenten in 100 Teilen			An der Anode entladene Äquivalente	wog	Die Anodenflüssigkeit nach dem Versuch enthält				Mittelschicht enthält Cl-Äqui- valente	Überführungszahl
		Cl	Fe	H			in Äquivalenten			in Gramm		
							Cl	Fe	H			
266	20°	0·11645	0·11236	0·00409	0·00775	48·869	0·06172	0·05225	0·00172	0·445	0·11674	0·270
372	18·5°	0·11112	0·10498	0·00614	0·01165	48·910	0·06052	0·04776	0·00111	0·668	0·11146	0·286
300	17·7	0·11112	0·10498	0·00614	0·01139	48·882	0·06041	0·04767	0·00135	0·653	0·11130	0·295
312	21·3	0·10945	0·09033	0·01912	0·01207	50·886	0·06075	0·04289	0·00579	0·692	0·10951	0·307
263	19·0	0·10945	0·09033	0·01912	0·01454	47·349	0·05703	0·03992	0·00257	0·834	0·10950	0·277
356	20·1	0·10924	0·09226	0·01698	0·01534	48·077	0·05798	0·04078	0·00186	0·880	0·10912	0·319
290	16·2	0·11286	0·09888	0·01398	0·01801	44·372	0·05495	0·04047	0·00147	0·746	—	0·337
264	15·9	0·11247	0·09774	0·01473	0·01205	44·609	0·05492	0·04091	0·00196	0·691	0·11255	0·280
279	15·9	0·11247	0·09774	0·01473	0·01294	46·061	0·05677	0·04206	0·00207	0·725	0·11212	0·295
345	15·8	0·11771	0·09879	0·01892	0·01242	47·798	0·06088	0·04423	0·00423	0·724	0·11788	0·312
245	16·7	0·11771	0·09879	0·01892	0·01191	47·615	0·06049	0·04467	0·00391	0·685	—	0·258
250	16·3	0·11587	0·09834	0·01753	0·01110	47·462	0·05934	0·04333	0·00491	0·636	0·11606	0·363

Mittelwert = 0·300 mit mittlerem Fehler = $\pm 0\cdot003$.

Tabelle 5.
Konzentration vom Mittelwert 0·494.

Dauer in Minuten	Temperatur	Die Lösung vor dem Versuch enthält in Äquivalenten in 100 Teilen			An der Anode entladene Äquivalente	Die Anodenflüssigkeit nach dem Versuch				Mittelschicht enthält Cl-Äqui- valente	Überführungszahl	
		wog		enthält		in Äquivalenten		in Gramm				
		Cl	Fe	H		Cl	Fe		H			Cd
156	21·8°	0·06577	0·04908	0·01669	0·00603	39·307	0·02785	0·01834	0·00348	0·339	—	0·314
187	22·5	0·06577	0·04908	0·01669	0·00796	40·776	0·02925	0·01883	0·00246	0·404	0·06578	0·321
244	20	0·06711	0·04862	0·01849	0·00847	54·859	0·03960	0·02533	0·00580	0·494	0·06712	0·318
181	18·6	0·06955	0·05110	0·01845	0·00822	40·285	0·03048	0·01926	0·00300	0·479	0·06932	0·343
206	16·7	0·06955	0·05110	0·01845	0·00836	41·960	0·03187	0·02015	0·00336	0·488	0·06957	0·310
182	15·8	0·06912	0·05124	0·01788	0·00763	43·721	0·03263	0·02110	0·00390	0·445	0·06920	0·341
192	16·6	0·06912	0·05124	0·01788	0·00818	40·839	0·03094	0·01963	0·00313	0·477	0·06922	0·296
388	16	0·05856	0·04665	0·01191	0·00989	42·081	0·02832	0·01775	0·00068	0·556	0·05856	0·328
204	17·9	0·05856	0·04665	0·01191	0·00707	42·444	0·02751	0·01846	0·00198	0·410	0·05856	0·324
189	15·5	0·05856	0·04665	0·01191	0·00656	46·757	0·02986	0·02060	0·00270	0·391	0·05852	0·313
260	14·2	0·06271	0·05057	0·01214	0·01024	58·171	0·04025	0·02733	0·00268	0·576	9·06277	0·343
233	15·3	0·06271	0·05057	0·01214	0·00988	62·938	0·04314	0·02962	0·00364	0·567	0·06255	0·360

Mittelwert = 0·326 mit mittlerem Fehler = $\pm 0·005$.

Tabelle 6.
Konzentration vom Mittelwert 0.172.

Dauer in Minuten	Temperatur	Die Lösung vor dem Versuch enthält in Äquivalenten in 100 Teilen			An der Anode entladene Äquivalente	wog	Die Anodenflüssigkeit nach dem Versuch enthält				Mittelschicht enthält Cl-Äqui- valente	Überführungszahl
		Cl	Fe	H			in Äquivalenten			in Gramm		
							Cl	Fe	H			
193	16.2°	0.02936	0.01644	0.01292	0.00567	57.551	0.01819	0.00899	0.00353	0.322	0.02943	0.390
238	15.9	0.02936	0.01644	0.01292	0.00630	61.105	0.01953	0.00949	0.00374	0.357	0.02943	0.350
229	16.5	0.02942	0.01658	0.01284	0.00610	60.672	0.01934	0.00947	0.00377	0.346	0.02941	0.393
247	15.9	0.02942	0.01658	0.01284	0.00581	58.232	0.01859	0.00911	0.00367	0.330	0.02939	0.366
220	17.4	0.02942	0.01658	0.01284	0.00610	54.856	0.01757	0.00858	0.00289	0.346	0.02948	0.375
236	16.3	0.02986	0.01738	0.01248	0.00590	60.706	0.01956	0.00994	0.00372	0.335	0.02987	0.410
257	17.6	0.02986	0.01738	0.01248	0.00641	57.565	0.01881	0.00935	0.00305	0.364	0.02983	0.379
231	18.1	0.02953	0.01719	0.01234	0.00618	58.975	0.01900	0.00961	0.00321	0.351	0.02952	0.336
253	17.2	0.02729	0.01524	0.01205	0.00608	58.633	0.01747	0.00841	0.00298	0.345	0.02721	0.376
169	14.0	0.03316	0.01884	0.01432	0.00451	59.989	0.02100	0.01089	0.00560	0.265	0.03328	0.367
192	15.3	0.03316	0.01884	0.01432	0.00573	62.504	0.02218	0.01119	0.00526	0.334	0.03320	0.377
184	15.1	0.03316	0.01884	0.01432	0.00436	55.327	0.01939	0.01000	0.00503	0.245	0.03305	0.389

Mittelwert = 0.375 mit mittlerem Fehler = ± 0.006 .

Tabelle 7.

	Äquivalente im Liter	n/Cl		Äquivalente im Liter	n/Cl
FeCl ₂	0·988	0·700	CaCl ₂	0·25	0·608 ¹
	0·494	0·674		0·1	0·595 ¹
	0·172	0·625	BaCl ₂	0·3	0·584 ¹
CuCl ₂	0·005	0·595 ¹		0·2	0·583 ¹
CoCl ₂	0·005	0·596 ¹	0·8	0·617 ⁴	
CdCl ₂	0·14—0·006	0·568 ¹	0·5	0·611 ⁴	
	0·13—0·0017	0·570 ²	0·2	0·592 ⁴	
ZnCl ₂	0·01—0·0026	0·603 ³	0·1	0·580 ⁴	
MnCl ₂	0·05	0·613 ¹	0·4	0·558 ⁵	
MgCl ₂	0·05	0·615 ¹	0·2	0·585 ⁵	

¹ Bein, Zeitschr. für phys. Chemie, Bd. 27, p. 1.
² Goldhaber und Bukschnewski, Zeitschr. für phys. Chemie, Bd. 37, p. 673.
³ Kümmel, Wiedemann's Annalen, Bd. 64, p. 655.
⁴ Hopfgartner, Zeitschr. für phys. Chemie, Bd. 25, p. 115.
⁵ Noyes, Zeitschr. für phys. Chemie, Bd. 36, p. 63.

Trägt man die drei experimentell gefundenen Überführungszahlen des Ferroions in FeCl₂ als Ordinaten, die Konzentrationen als Abszissen auf und verbindet die drei gegebenen Punkte, so erhält man eine gekrümmte Linie, die verlängert die Ordinatenachse in einem Punkte, der ungefähr bei 0·414 liegt, schneiden würde, d. h. einer Lösung, die die Konzentration = 0, also unendliche Verdünnung besäße, würde ungefähr die Überführungszahl = 0·414 des Ferroions entsprechen (vgl. Fig. 2).

Berechnet man nach der Formel

$$1 - n = \frac{u}{u + v}$$

die Beweglichkeit des Ferroions aus der Überführungszahl 0·375 bei der Konzentration 0·172 und der Überführungszahl 0·414 bei unendlicher Verdünnung, ergibt sich der Wert $u = 39$ bei der Überführungszahl 0·375 und $u = 46$ bei der Überführungszahl 0·414. Die Ionen Zn, Cu, Cd besitzen nach

Kohlrausch¹ bei unendlicher Verdünnung und 18° die gleiche Beweglichkeit $u = 46$, die Ionen Sr, Ca haben $u = 51$, Ba $u = 55$. Berechnet man aus der Überführungszahl des Ferroions in Ferrosulfatlösung $= 0.302$, die Szalagyi gefunden hat, die Beweglichkeit unter Benutzung des Wertes 68 für des SO_4 -Ion, so ergibt sich $u = 29$.

Nach Riesenfeld und Reinhold² läßt sich die Hydratation des Anions A und die des Kations K aus der Beweg-

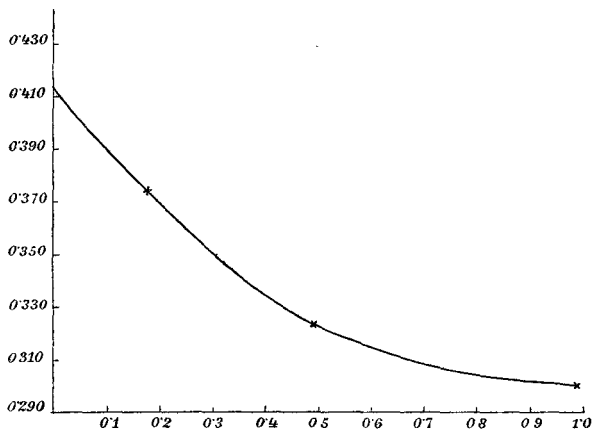


Fig. 2.

lichkeit der Ionen und aus der Änderung der Überführungszahl mit der Verdünnung berechnen, und zwar nach der Formel

$$A = x \frac{u_K^2}{v_A(u_K - v_A)} \quad K = x \frac{u_K^2}{u_K(u_K - v_A)} \quad (1)$$

x ist uns gegeben durch die Gleichung

$$u_a = w_a - \frac{x}{a}, \quad (2)$$

¹ Landolt-Bernstein-Roth, Tabellen, p. 1124.

² Zeitschr. für phys. Chemie, Bd. 66, p. 672.

wobei a die Anzahl der Mole Wasser angibt, in welchen ein Äquivalent des Elektrolyts gelöst ist, in unserem Falle also

$$a = \frac{989 \cdot 08}{18 \times 0 \cdot 172} = 319 \cdot 6.$$

n_a = Überführungszahl des Anions, hier = $0 \cdot 625$.

w_a = wahre Überführungszahl, identisch mit der bei unendlicher Verdünnung, hier = $0 \cdot 586$.

Also ist nach der Formel 2

$$x = -12 \cdot 46.$$

Mit den gegebenen Zahlen läßt sich also berechnen, daß

$$A = -12 \cdot 46 \frac{46^2}{65 \cdot 5(46 - 65 \cdot 5)} = 20 \cdot 6,$$

$$K = -12 \cdot 46 \frac{65 \cdot 5^2}{46(46 - 65 \cdot 5)} = 59 \cdot 6,$$

d. h., daß auf ein Mol Chlorion rund 21 Mole Wasser und auf ein Äquivalent Ferroion 60 Mole Wasser kommen. Riesenfeld findet die Hydratation des Chlorions im Mittel aus neun Bestimmungen ebenfalls zu 21, die Hydratation des Kations beim $\text{Cd} = 61$, $\text{Cu} = 57$ Mole Wasser. Dies sind Werte, mit denen die oben für FeCl_2 -Lösungen berechneten gut übereinstimmen.

Das Ergebnis dieser Arbeit ist also die Bestimmung der Überführungszahlen des Eisens in Ferrochloridlösungen, und zwar bei der mittleren Konzentration von $0 \cdot 988$ Äquivalent in $1000 \text{ g} = 0 \cdot 300 \pm 0 \cdot 003$, bei der mittleren Konzentration von $0 \cdot 494$ Äquivalenten in $1000 \text{ g} = 0 \cdot 326 \pm 0 \cdot 005$ und bei der mittleren Konzentration von $0 \cdot 172$ Äquivalenten in $1000 \text{ g} = 0 \cdot 375 \pm 0 \cdot 006$.

Die Überführungszahl bei unendlicher Verdünnung würde sich durch graphische Extrapolation zu $0 \cdot 414$ ergeben. Die Beweglichkeit des Ferroions bei der Konzentration $0 \cdot 172$ wäre demnach $u = 39$, bei unendlicher Verdünnung $u = 46$. Aus diesen Zahlen folgt nach Riesenfeld und Reinhold

eine Hydratation des Chlorions zu 21 Molen Wasser, des Ferroions zu 60 Molen.

Zum Schlusse möchte ich noch Herrn Prof. Dr. Karl Hopfgartner, der mir vorliegende Arbeit angeraten hat und mir jederzeit mit seinem Rat hilfreich zur Seite stand, meinen ergebensten Dank aussprechen.
