Zur Kenntnis der Adsorption, I. Chemische Hysteresis der Stärke.

Von Adam Rakowski (Moskau).

(Eingegangen am 18. Juni 1911)

Die Erscheinung der chemischen Hysteresis besteht darin, daß die Kurven der Wässerung und Entwässerung ein und desselben Präparats eines kolloiden Stoffes in „festem“ Zustande (Gel) nicht zusammenfallen. Die chemische Hysteresis ist von J. M. van Bemmelen bei den Hydroxyden des Kupfers und Eisens und bei der Kieselerde¹⁾ entdeckt worden. Wenn wir auf der Abszissenachse die Wassermenge (in Proz. oder Molen) im Gel, auf der Ordinate den Druck des Wasserdampfes im umgebenden Gasmittel eintragen, so erhalten wir für ein jedes Gelpräparat (der von J. M. van Bemmelen untersuchten Substanzen) drei Kurven der Dampfspannung: die Kurve der primären Entwässerung, die Kurve der Wässerung und die Kurve der nachfolgenden Entwässerung. Auf jeder von diesen drei Kurven ist die Bewegung nur in einer Richtung möglich; der Uebergang von einer Kurve auf die andere ist, abgesehen von zwei gemeinsamen Punkten — den Spitzen des Zyklus — vermittels einer Reihe von Zwischenkurven möglich; die letzteren sind reversibel, und die Bewegung auf denselben kann nach beiden Richtungen erfolgen. Das Eisenhydroxyd stellt den allgemeinsten, von J. M. van Bemmelen untersuchten Fall dar, hier fällt die Kurve der Wässerung in ihrer ganzen Ausdehnung nicht mit der Kurve der Entwässerung zusammen; besonders charakteristisch für die Kurven der Entwässerung beider Hydrosole ist der fast horizontale Verlauf des mittleren Teils.

Die Erscheinungen der chemischen Hysteresis sind, soviel mir bekannt ist, außer von J. M. van Bemmelen bis jetzt von keinem näher untersucht worden. Die Frage, ob die chemische Hysteresis auch dann gilt, sobald praktisch ein vollkommenes Gleichgewicht²⁾ erreicht ist, ob die chemische Hysteresis eine

allgemeine oder ausschließliche Eigenschaft der Gele bildet, erfordert zu ihrer Lösung eine ganze Reihe von Versuchen mit verschiedenen kolloiden Körpern; ich habe mir vorgenommen, die organischen Kolloide zu bearbeiten und habe zunächst fünf verschiedene Stärkearten untersucht; die Versuche mit drei von diesen — nämlich der Weizenstärke, dem Arrowroot St. Vincent und der Kartoffelstärke — sind abgeschlossen, und die Resultate werden in vorliegender Abhandlung mitgeteilt. Die Versuche mit Reisstärke und mit dem Bermuda-Arrowroot werden noch fortgesetzt, um einige spezielle Fragen hinsichtlich des Charakters der Zwischenkurven zu lösen; die betreffenden Resultate werden in nächster Zeit veröffentlicht werden.

Die Stärke wurde einer sorgfältigen Reinigung mit Wasser, Alkohol, Aether und wieder mit Alkohol und Wasser unterworfen. Der Aschegehalt in allen Stärkearten betrug weniger als 0,1 Proz., von Stickstoff sind in der Kartoffelstärke und dem Arrowroot nur Spuren (bedeutend weniger als 0,1 Proz.), in der Reis- und Weizenstärke um 0,1 Proz.

Zur Erreichung eines abgeschlossenen Raumes mit einem bestimmten Wasserdampfdruck bediente ich mich des Exsikkators, der mit ca. 400 ccm H_2SO_4 -Lösung gefüllt wurde. Nach den Daten von Regnault³⁾ berechnete ich die Zusammensetzung der Lösung, die die gewünschte Dampfspannung ergeben mußte, nach den Tabellen von Domke⁴⁾ fand ich das entsprechende spezifische Gewicht; das letztere wurde zuerst durch Aräometer und schließlich durch Pyknometer mit einer Genauigkeit bis zur vierten Dezimalstelle bestimmt. Von Zeit zu Zeit wurde das spezifische Gewicht kontrolliert⁵⁾. Um einen mit Wasserdampf ge-

¹⁾ J. M. van Bemmelen, Die Absorption (Dresden 1910).

²⁾ Das volle Gleichgewicht zwischen dem Wasserdampf und dem Wassergehalt im Gel (der Kieselerde) wurde in den Versuchen von J. M. van Bemmelen äußerst langsam (in 1—2 Jahren) erreicht; er begnügte sich mit einem annähernden Gleichgewicht, indem er den Prozeß als beendet ansah, sobald der tägliche Wasserverlust im SiO_2 -Gel nicht 0,01 Mol. Wasser überschritt, was bei $SiO_2 \cdot 2H_2O$ ca. 0,18 Proz. ausmacht (J. M. van Bemmelen ib. 203).

³⁾ Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen (3. Aufl. 1905), S. 166.

⁴⁾ Desgl., S. 326.

⁵⁾ Die Daten von Regnault schließen mit einer 24proz. H_2SO_4 -Lösung, zur Bestimmung der Dampfspannung einer ca. 10proz. H_2SO_4 -Lösung muß man schon seine Zuflucht zur Interpolation nehmen oder zur graphischen Methode ein Gebiet, wo die Spannungskurve eine verhältnismäßig scharfe Krümmung bildet, weshalb beide Arten der Berechnung ungenau sind und verschiedene Werte ergeben; der Unterschied zwischen den durch Interpolation und auf graphischem Wege erhaltenen Werte erreicht 0,5 mm. Ich habe

sättigten Raum zu erhalten, benutzte ich statt Wasser eine einprozentige H_2SO_4 -Lösung; die Abnahme der Dampfspannung ist in diesem Falle sehr gering, und man kann annehmen, daß man einen praktisch mit Wasserdampf gesättigten Raum hat⁶⁾.

Der Verlauf der Arbeit war folgender: Die Stärke wurde mit Wasser übergossen, nach einer Stunde dasselbe abgesaugt, die nasse Stärke zwischen Filtrierpapier abgepreßt und darauf in einem Mörtel zerrieben, um das „mechanisch“ anhaftende Wasser⁷⁾ zu verteilen; einen Teil der Stärke (2–10 g bei verschiedenen Versuchen) brachte ich auf einem Gläschen in einen Exsikkator mit einer einprozentigen H_2SO_4 -Lösung — der übrige Teil desselben Präparats diente zur Wasserbestimmung⁸⁾. Da die Versuche ohne Unterbrechung im Laufe von einigen Jahren in mehreren Exsikkatoren geführt wurden, so konnte von keinem Thermostat die Rede sein. Die Exsikkatoren wurden in einem Schrank untergebracht und die Zimmertemperatur gemessen, im Durchschnitt betrug dieselbe 19° . Im Laufe von 4 Jahren fiel sie nur einmal bis 15° und ca. zweimal stieg sie auf 22° , im übrigen schwankte sie zwischen 18 und 20° . Wir werden weiter sehen, daß die Temperatur praktisch von keinem Einfluß auf die Resultate derartiger Versuche ist. Schon die ersten Versuche zeigten mir, daß man bei der Stärke ein praktisch vollständiges Gleichgewicht nach 1 bis 2 Monaten (bei 19°) erreicht. Häufig war es nicht möglich, ein konstantes Gewicht zu erhalten, die Schwankungen betrugen 3–5 mg. In den meisten Fällen hielt ich die Stärke im Exsikkator, bis das Gewicht im Laufe von mehreren (5–7) Tagen sich nicht änderte oder die Aenderung (in 3–4 Tagen) 0,01 Proz. nicht überstieg. Das beobachtete Gleichgewicht in der Stärke ist praktisch vollständig, es ist aber nicht bewiesen, daß bei denselben Bedingungen

mich des auf graphischem Wege erhaltenen Wertes bedient (11,4 Proz. H_2SO_4 -Lösung, 15,5 mm Druck). Mit Ausnahme dieser Lösung geben alle übrigen graphisch sowohl als auch durch Interpolation vollkommen übereinstimmende Werte (der Unterschied ist gewöhnlich geringer als 0,1 mm).

⁶⁾ Landolt-Börnstein, desgl. S. 167.

⁷⁾ Ausgehend von der Theorie (der Thermodynamik irreversibler Prozesse) von P. Duhem könnte man annehmen, daß im gegebenen Falle wir es nicht mit (buchstäblich) „mechanisch“ anhaftendem Wasser zu tun haben. Auf diese Frage komme ich noch in einer späteren Abhandlung zurück.

⁸⁾ Nach Beendigung der Versuche wurde die Menge der absolut trockenen Stärke direkt auf dem Gläschen bestimmt.

der Prozeß nicht äußerst langsam Jahre hindurch dauert.

Sobald die Stärke im Exsikkator Nr. 1 über einer einprozentigen H_2SO_4 -Lösung ein konstantes Gewicht erreichte, brachte ich sie in den Exsikkator Nr. 2 mit einem Wasserdampfdruck von 15,5 mm⁹⁾, und aus dem letzteren der Reihe nach in Exsikkatoren mit einem Druck von 12,65 → 11,0 → 9,0 → 6,95 → 5,07 → 3,0 → 2,0 → 0,7 → 0,0 mm. War die Stärke schließlich über der H_2SO_4 vom spezifischen Gewicht 1,84 (0,0 mm) entwässert, so brachte ich dieselbe der Reihe nach in Exsikkatoren mit zunehmendem Druck bis zum ersten, darauf wieder in umgekehrter Reihenfolge und endlich zum vierten Mal bis zum ersten Exsikkator; im Durchschnitt passierte also ein jedes Präparat viermal die Exsikkatoren, in seltenen Fällen fünfmal und zur Lösung spezieller Fragen zweimal.

Für die Weizenstärke habe ich folgende in der Tabelle I angeführten Werte erhalten und die Resultate in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Tabelle I
Weizenstärke.

Wasserdampfdruck in mm	Wassergehalt in Proz.			
16,4	27 ←			
15,5	22,9	20,6	17,7	16
12,65	17,7	15,5	16	16
11	15,9	13,7	12,2	11,3
9	14	12,1	—	12,4
6,95	12,2	10,4	—	—
5,07	(9,1)	8,5	—	8,6
3	7,7	—	7,8	—
2	6,2	5,3	6,1	5,9
0,7	3,6	2,6	—	—
0	0	—	—	0

Im Vergleich mit den Kurven von J. M. van Bemmelen sind die von mir erhaltenen einfacher (ohne eine horizontale Mitte). Die Divergenz der Kurven ist bedeutend geringer, als bei den anorganischen Kolloiden — bei der Weizenstärke beträgt dieselbe 2–3 Proz.; die Fehler beim Experiment übersteigen, meiner Meinung nach, nicht 0,5 Proz. Vergleicht man die beiden Kolonnen (+) und die beiden (†), so sehen wir, daß die Divergenz der Kurven der Wässerung und Entwässerung nicht durch die Aenderung der Stärke mit der Zeit erklärt werden kann. Zwischen dem Erhalten der entsprechenden Zahlen zweier syn-

⁹⁾ Dieser Wert ist ungenau; vgl. früher.

Fig. 1

onymer Kolumnen sind ca. 2 Jahre vergangen, wir finden aber eine vollkommene Uebereinstimmung zwischen den beiden Kolumnenpaaren.

Die Kurven der Wässerung und Entwässerung fallen nur in zwei Punkten zusammen, welche dem Null- und dem Maximaldruck entsprechen; eine jede der Kurven ist irreversibel; die Zwischenkurven, z. B. a_2 , c_2 , sind reversibel.

Tabelle II
Arrowroot St. Vincent.

mm	Wassergehalt in Proz.		
16,4	28,5		
15,5	24,2	(24,5)	
12,65	18,9	16,6	18,6
11	17	14,6	16,7
9	15,1	13	—
6,95	13,2	11,1	13
5,07	10,9	9,1	—
3	8,5	7	—
2	6,7	5,7	6,8
0,7	3,3	2,8	—
0	0	0	0

Die Kurven des Arrowroot St. Vincent sind vollkommen analog den Kurven der Weizenstärke. Für die Kartoffelstärke (Präparat Nr. 1) habe ich ein komplizierteres Bild gefunden. Beim anfänglichen Entwässern habe ich den Wassergehalt nicht bis auf 0 gebracht, sondern bedeutend früher die Stärke in den Exsikkatoren weiter nach oben gebracht, und wiederum beim höchsten Punkt habe ich nicht eine vollständige Sättigung der Stärke mit Wasser (33 Proz.)

abgewartet, sondern dieselbe weiter nach unten zu in die Exsikkatoren gebracht. Beim abermaligen Entwässern und Wässern habe ich mich überzeugt, daß auch die Kartoffelstärke vollkommen entwässert werden kann, und daß beide Kurven einen gemeinsamen höchsten Punkt haben. Allem Anschein nach hat sich jene Tatsache, daß ich beim anfänglichen Entwässern und Wässern nicht ein vollständiges Gleichgewicht in den äußersten Punkten erreicht habe, im Nichtübereinstimmen der beiden synonymen Kolumnen + und † (Fig. 2) geäußert.

Beim gegebenen Präparat der Kartoffelstärke wurden drei Zwischenkurven b c erhalten, welche vollkommen analog den Kurven der Weizenstärke waren. Ich habe noch zwei Präparate der Kartoffelstärke untersucht, welche zu verschiedenen Zeiten und aus verschiedenen Gegenden akquiriert worden waren. Das Präparat II, welches im ersten Exsikkator (Wasser) ein Gleichgewicht erreicht hatte, enthielt im Exsikkator mit einem Druck von 6,95 mm 14,72 Proz. Wasser, bei gleichem Druck enthal-

Tabelle III
Kartoffelstärke.

mm	Wassergehalt in Proz.			
16,4	33	30,4		33
15,5	29,1			
12,65	22,05	18,4	21,3	17,9
11	19,75			
9	17,5	13,8	16,9	13,3
6,95	15			
5,07	12,2	9,4	11,3	9
3	9,1			
2	7	5,7	6,6	6,7
0,7	3,2		2,8	5,2
0	0	1,4	0	2,3

Fig. 2

hielt das Präparat I 15 Proz., das Präparat III 14,5 Proz. Wasser. Nach dem Trocknen über H_2SO_4 vom spezifischen Gewicht 1,84 waren im Präparat II im Exsikkator mit einem Druck von 6,95 mm 11,35 Proz. Wasser. Beide Punkte liegen zwischen zwei synonymen Kurven, welche für das Präparat I erhalten wurden.

Zur Lösung der Frage, ob die Kurven + und - tatsächlich im höchsten Punkt zusammenreffen, wurden von mir besondere Versuche (Präparate I und III) angestellt, wobei ich folgende Resultate erhielt:

1. Feuchte Stärke I enthielt über einer einprozentigen H_2SO_4 -Lösung nach Erreichung des Gleichgewichts 32,6 Proz. Wasser; 2. feuchte Stärke III 33 Proz.; 3. lufttrockene Stärke III 33 Proz.; 4. absolut trockene Stärke III 32,85 Proz.; 5. absolut trockene Stärke I 32,9 Proz.

Das Präparat III der Kartoffelstärke brachte ich abwechselnd in einen Exsikkator mit höchstem und mit niedrigstem Dampfdruck. Die erhal-

tenen Daten sind durch die punktierten Kurven in Fig. 2 dargestellt; sie beweisen nochmals die Irreversibilität der Hauptkurven und die Existenz der Hysteresis.

Nachdem das Präparat I der Kartoffelstärke viermal die Exsikkatoren passiert hatte, trocknete ich dasselbe von neuem und hielt es im Laufe von 6 Stunden bei 100° ; nach dem Abkühlen brachte ich es in einigen Exsikkatoren nach oben und unten, darauf unterwarf ich es 6 Stunden lang einer Temperatur von 120° , brachte es wieder in die Exsikkatoren, erwärmte es von neuem auf 137°

(5 Stunden lang) und ließ es durch die Exsikkatoren passieren (Tabelle IV, Fig. 3).

Für einige Kurven gibt es nur vier Punkte, aber auch diese vier Punkte genügen, um die Lage der Kurve zu bestimmen. Es war unmöglich, die Stärke durch eine größere Anzahl von Exsikkatoren zu führen, da allein ca. 3 Jahre notwendig waren, um nur die Daten der Tabelle IV zu erhalten. Wie man aus Fig. 3 ersieht, verschiebt das vorhergehende Erwärmen der Stärke alle Kurven nach links, wobei eine besonders starke Verschiebung der Temperaturen wahrgenommen wird, welche höher als 100° sind. Die Kurve der Wässerung (punktiert) der vorher auf 137° erwärmten Stärke zeigt eine neue Erscheinung — sie ist im Verhältnis zur Kurve der Wässerung der auf 120° erwärmten Stärke nach rechts verschoben. Die letzte Kurve auf Fig. 3 erscheint als äußerste Grenze der Verschiebung der Kurven. Aus den Versuchen von Solomon¹⁰⁾ wissen wir, daß 120°

Tabelle IV

Kartoffelstärke. Der Einfluß eines vorhergehenden Erwärms. Die Temperatur in den Exsikkatoren beträgt 19° .

mm	Wassergehalt in Proz.			
16,4	33	32,65	38	35,3
12,65	21,3	17,9	17,2	16,5
9	16,9	13,1	15,5	9,5
6,95	11,3	9	12,1	6,5
5,07	6,6	4,2	5,7	3,1
2				
0				
	[190°]	[100°]	[120°]	[137°]

Fig. 3

einen Grenzwert der Temperatur bildet, bei welcher die Stärke, ohne sich sichtbar zu verändern, alles Wasser zu verlieren imstande ist.

Bei allen geschilderten Experimenten betrug die Temperatur in den Exsikkatoren 19°. Trotz der fortwährenden Temperaturschwankungen bis zu 2°, dazwischen auch noch größerer, ergaben die Punkte gleichmäßig verlaufende Kurven, ohne daß man die Schwankungen wahrnehmen konnte. Zur endgültigen Feststellung des Temperatureinflusses auf das Gleichgewicht zwischen Stärke und Wasser führte ich die Kartoffelstärke II durch mehrere Exsikkatoren in beiden Richtungen bei einer Temperatur von 30° (in den Exsikkatoren). Zu diesem Zweck bediente ich mich einer Abteilung des Laboratoriumskellers, in welcher sich der Kessel für die Wasserheizung befand. Obgleich hier die Temperaturschwankungen bedeutend waren,

¹⁰⁾ Solomon, Journ. f. prakt. Chem. 28, 90 (1883). Hier ist eine Methode angegeben, den Wassergehalt der Stärke zu bestimmen.

erhielt ich doch im Resultat eine gleichmäßige Kurve.

Tabelle V

Kartoffelstärke. Temperatur 30°

mm	Wassergehalt in Proz.
24,25	21,9
17,75	17,2
14	14,5
9,9	12
6	8,9
4	6,75
0	0
	9,25
	7
	5,6

Das Gewicht des Gläschens mit der Stärke, welche im Exsikkator bei 30° mit einem Druck

von 9,9 mm das Gleichgewicht erreicht hatte, betrug 18,012 g; dieser Exsikkator wurde mit der Stärke in einen Raum von 19° gebracht, und nach zwei Monaten wog das Gläschen mit der Stärke 18,013 g. Die Temperatur hat also ohne Zweifel keinen Einfluß auf das Gleichgewicht eines derartig komplizierten Systems, wie die wässrige Stärke und die durch ein Gasmittel von ihm getrennte Schwefelsäurelösung, mit anderen Worten — die Temperaturkoeffizienten der Dampfspannung des Wassers in der Stärke und des Wassers in den Schwefelsäurelösungen kommen einander sehr nahe. Um diese Annahme zu beweisen, habe ich folgende Berechnung gemacht. Da das Präparat II der Kartoffelstärke, für welches die Daten bei 30° erhalten wurden, bei 19° in einigen Exsikkatoren Punkte ergab, welche zwischen zwei synonymen Spalten der Tabelle III lagen, so nahm ich für die Berechnung das Mittel dieser beiden Spalten:

Tabelle VI

Dampfspannung mm	Wassergehalt in Proz. bei 19°		Spannung bei 30°		Differenz zwischen den Rubriken 4 und 5	n m	$\frac{n - 15,4}{m}$
	in der Stärke m	in der H ₂ SO ₄ -Lösung n	der Stärke (m)	der H ₂ SO ₄ -Lösung (n)			
2	6,8	34,8	4,05	3,84	+ 0,21	5,12	2,85
3	8,1	40	5,5	5,95	- 0,45	4,76	2,93
4	10	43,9	7,4	7,95	- 0,55	4,39	2,85
5	11,6	46,7	9,4	9,88	- 0,48	4,03	2,70
6	13	49,7	11,5	11,77	- 0,27	3,82	2,64
7	14,4	53	13,8	13,72	+ 0,08	3,68	2,61
8	15,8	56,3	15,8	15,67	+ 0,13	3,57	2,59
9	17,2	59,05	17,75	17,46	+ 0,29	3,43	2,53
10	18,4	61,8	19,4	19,26	+ 0,24	3,36	2,52
11	19,7	65	21,2	21,09	+ 0,11	3,30	2,52
12	20,9	68,7	22,9	22,96	- 0,06	3,29	2,55
12,65	21,7	71,5	24	24,22	- 0,22	3,30	2,59
16,4	33	100	—	—	—	3,03	2,56

bei 12,65 mm 21,7 Proz. Wasser

"	9	"	17,2	"	"
"	5,07	"	11,7	"	"
"	2	"	6,8	"	"
"	0,7	"	3	"	"

Aus diesen Daten wollen wir durch Interpolation den Wassergehalt in den Stärkearten berechnen, deren Dampfspannung = 2, 3, 4 usw. mm ist. Aus den gegebenen Daten von Regnault berechnen wir den Wassergehalt in den H_2SO_4 -Lösungen, welche dieselbe Dampfspannung besitzen (Rubrik 2 und 3 der Tabelle VI).

Berechnen wir aus der Tabelle V die Dampfspannung bei 30° für Stärkearten, welche die in der Rubrik 2 angegebene Wassermenge enthalten, so erhalten wir die Werte der Rubrik 4, und berechnen wir nach den Daten von Regnault die Dampfspannung bei 30° der H_2SO_4 -Lösungen, welche die in der Rubrik 3 angeführte Wassermenge enthalten, so erhalten wir die Rubrik 5. Die einzelnen Werte in den Rubriken 4 und 5 kommen einander sehr nahe, der größte Unterschied ist bei geringem Druck, das teilweise dadurch zu erklären ist, daß hier die Kurven der Dampfspannung, sowohl der H_2SO_4 -Lösungen als auch der Stärke, eine Knickung erleiden, und infolgedessen die Interpolation größere Fehler ergibt. Die Resultate der Berechnung bestätigen die angeführte Annahme, daß die Temperaturkoeffizienten der Dampfspannung des Wassers in den H_2SO_4 -Lösungen und in der Stärke einander sehr nahe kommen. In dieser Approximation der erwähnten Koeffizienten haben wir die erste Analogie zwischen der Wasserlösung in der Schwefelsäure und in der Stärke.

In der vorletzten Rubrik der Tabelle VI sind die Quotienten aus der Division der Zahlen der dritten Rubrik durch die Zahlen der zweiten Rubrik angeführt; diese Quotienten zeigen, wieviel Prozent Wasser in den H_2SO_4 -Lösungen

dieselbe Dampfspannung besitzen, wie ein Prozent Wasser in der bestimmten Stärke. Der charakteristische „Gang“ der Zahlen der vorletzten Rubrik weist auf die Möglichkeit hin, eine Konstante zu erhalten, sobald wir, von dem Dividendus eine gewisse Zahl subtrahieren. In der letzten Rubrik finden wir die Quotienten für den Fall, wenn man von den Zahlen der dritten Rubrik 15,4, d. h. die Zahl, die den Prozentgehalt des Wassers im Hydrat $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ angibt, abzieht. Zieht man die Fehler des Versuchs und der Berechnung mit Hilfe der Interpolation in Betracht, so müssen wir die Werte der letzten Rubrik praktisch als konstant bezeichnen (die Schwankungen betragen 2,93 bis 2,52). Der ungezwungene „Gang der Konstante“ zu Anfang hängt aller Wahrscheinlichkeit nach von der Dissoziation des Hydrats $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ab. Die angeführten Berechnungen zeigen, daß die ersten 15 bis 16 Proz. (bei 19°) Wasser sich mit der Schwefelsäure mit einer Gewalt verbinden, die sich wesentlich von der unterscheidet, mit der die übrigen Wasserprocente sich verbinden; diese letzteren Procente benehmen sich ebenso wie auch das Wasser in der Stärke, d. h. in den Adsorptionsverbindungen. Hier finden wir die zweite Analogie zwischen den Gelen und den gewöhnlichen Lösungen. Wenn eine funktionelle Abhängigkeit zwischen der Wassermenge in der Stärke und der Dampfspannung gefunden wäre, so müßte dieselbe Abhängigkeit auch für die H_2SO_4 -Lösungen Geltung haben.

Zum Schluß halte ich es für meine Pflicht, hiermit dem Direktor des chemischen Laboratoriums des Finanzministeriums, Herrn Privatdozent A. Doroschewski, meinen Dank für die liebenswürdige Erlaubnis, die vorliegende Arbeit im genannten Laboratorium ausführen zu dürfen, auszusprechen.

Moskau, Mai 1911.

Studien über das Gleichgewicht im System $\text{ZnSO}_4 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$.

Von S. Tschumanoff.

(Eingegangen den 14. Oktober 1911)

(Aus dem Laboratorium der allgemeinen Chemie der Berg- und Hütten-Hochschule in Jekaterinoslaw.)

Es wurden acht Kolben von 250 ccm Inhalt, jeder mit 12 ccm einer $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -Lösung, die 0,00206 Mole Zinksulfat enthielt, versehen. Dann wurden die Kolben aus einer Bürette mit einer titrierten KOH-Lösung in allmählich zunehmender Konzentration versetzt, bis zur

Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt und unter häufigem Schütteln während zehn Tagen stehen gelassen.

Parallel wurde eine Reihe derselben Versuche zur Kontrolle angesetzt.