

Über zeitliche Hydrolyse

(II. Mitteilung)

von

Carl L. Wagner.

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Deutschen Universität Prag.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1913.)

Einleitung.

In der ersten Mitteilung (Monatshefte für Chemie, 34, 95) habe ich die Ansicht ausgesprochen, daß die zeitliche Änderung des elektrischen Leitvermögens verdünnter Salzlösungen, bei denen das eine Hydrolysenprodukt in kolloider Form auftritt, bedingt sein soll durch die Änderung der Dispersität der kolloiden Phase und die damit sich ebenfalls ändernde Adsorption des anderen Hydrolysenproduktes. Wird z. B. eine konzentrierte Ferrichloridlösung verdünnt, so bilden sich durch Hydrolyse kolloides, und zwar hochdisperses Ferrihydroxyd und Salzsäure. Ersteres besitzt zu Beginn eine außerordentlich große Oberflächenentwicklung und adsorbiert daher weitgehend die abgespaltene Salzsäure — Folge davon ein anfänglich geringes elektrisches Leitvermögen. Wenn nun mit der Zeit die Zahl der kolloiden Teilchen, somit auch die Oberfläche der kolloiden Phase abnimmt, so findet damit in gleichem Tempo Abnahme der adsorbierten Säure und Zunahme der freien Säure in der Lösung statt — Folge davon ein allmähliches Ansteigen der elektrischen Leitfähigkeit.

Ich habe nun gezeigt, daß in Übereinstimmung mit dieser Ansicht die zeitliche Hydrolyse durch die Gegenwart eines Schutzkolloids gehemmt, durch Gegenwart fallender Ionen ($\text{SO}_4^{//}$) beschleunigt wird. Ferner habe ich die optische (ultramikroskopische) Untersuchung des Vorganges in Aussicht gestellt.

»Hier sollte sich nämlich durch einfache Teilchenzählung direkt nachweisen lassen, ob die gegebene Erklärung der Erscheinung richtig ist oder nicht. Im ersten Falle müßte sich zeigen, daß anfänglich sehr viele kleine Teilchen vorhanden sind (eventuell nur durch diffuse Aufhellung des Gesichtsfeldes zu konstatierende Amikronen), welche sich im Verlauf der Hydrolyse zu größeren vereinigen, während gleichzeitig ihre Zahl abnimmt. Ist das nicht der Fall, sondern würden sich im Verlauf des Vorganges immer neue Teilchen bilden oder auch bei konstant bleibender Anzahl der Teilchen ihre Größe zunehmen (analog dem Wachsen eines Krystalls), dann wäre die gegebene Erklärung verfehlt.«

Die seither mit dem Ultramikroskop angestellten Beobachtungen bestätigen nun in der Tat die Richtigkeit der gegebenen Erklärung.

Methode.

Mir stand die bekannte Zeiß'sche Dunkelfeldbeleuchtung (Spaltultramikroskop) nach Siedentopf und Zsigmondy zur Verfügung. Als Lichtquelle diente eine selbstregulierende Projektionsbogenlampe, die mit 15 bis 20 Ampère betrieben wurde. Die Lösungen wurden in der mit Trichter und Ablauf versehenen Küvette nach Biltz untersucht. Als Beleuchtungsobjektiv wurde stets das Mikroskopobjektiv Aa , als Beobachtungsobjektiv die achromatische Wasserimmersion D^* , als Beobachtungsookular, wo nichts anderes bemerkt, das Huygenssche Okular 4 mit Netzteilung verwendet. Diese bestand aus 6×3 Quadraten, deren Seitenlänge (in Kombination mit Objektiv D^* bei nicht ausgezogenem Tubus) zu $9\frac{2}{3} \mu$ bestimmt wurde. Die Trommel des Präzisionsspaltknopfes wurde bei allen Beobachtungen auf denselben Teilstrich 2·5 eingestellt. Durch Drehung desselben um 90° wurde bei dieser Stellung die Spaltbreite gleich der Seitenlänge eines Quadrates der Netzteilung,

also ebenfalls gleich $9\frac{2}{3} \mu$ gefunden. Das ganze, durch die Netzteilung abgegrenzte Volumen ergibt sich somit zu $18 \times (9\frac{2}{3})^3 \mu^3 = 16259 \mu^3$ oder rund $163 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3$.

Zur Justierung und scharfen Einstellung wurde eine kolloide Goldlösung verwendet. Die Küvette wurde dann mit destilliertem Wasser so oft ausgespült, bis sich im Gesichtsfeld keine leuchtenden Teilchen mehr zeigten. Dann wurde die zu untersuchende Lösung, welche zeitliche Hydrolyse zeigte, eingegossen. Als solche wurden im Anschluß an meine früheren Leitfähigkeitsversuche Eisenchloridlösungen angewendet, die ich durch geeignetes Verdünnen der äquivalent-normalen Lösung herstellte. Die Zimmertemperatur war, wo nichts anderes bemerkt, gleich der früher für die Leitfähigkeitsuntersuchung gewählten Thermostatentemperatur von 25° C . Bei raschem Arbeiten konnte bereits eine halbe Minute nach der Herstellung der Lösung mit den Beobachtungen im Ultramikroskop begonnen werden.

Versuche mit Eisenchloridlösungen.

Die mit reinen Eisenchloridlösungen ($\frac{1}{400}$ normal und $\frac{1}{800}$ normal) angestellten Experimente führten zu keinem Ziel. Diese Lösungen sind sofort nach ihrer Herstellung nahezu farblos, sie werden allmählich gelb, dann dunkler, zum Schlusse zeigen sie die bekannte braune Färbung der Eisenhydroxydsole. Sie bleiben völlig klar. Ihr Leitvermögen steigt mit der Zeit bis zu dem Werte, den die äquivalente Menge Salzsäure besitzt; der Zerfall wird also vollständig. Die während des Prozesses zunehmende Vertiefung des Farbtones läßt auf eine Vergrößerung der Teilchen schließen; wie diese aber vonstatten geht, darüber gibt das Ultramikroskop keine Auskunft. Anfangs ist überhaupt nichts zu sehen, das Gesichtsfeld bleibt völlig dunkel. Nach ungefähr 2000 bis 3000 Minuten, einer Zeit, in welcher die zeitliche Hydrolyse bereits nahezu vollständig abgelaufen, zeigt sich mit dem schwachen Zeiß'schen Okular 1 eine Aufhellung in Form eines grauen Streifens durch das Gesichtsfeld, die mit Okular 4 nur dann schwach bemerkbar war, wenn sich das Auge längere Zeit an die Dunkelheit gewöhnt hat. Von einer Auflösung in einzelne Teilchen ist

keine Spur. Es ergibt sich somit, daß reine Eisenchloridlösungen selbst nach Ablauf der zeitlichen Hydrolyse immer noch außerordentlich hochdisperse Eisenhydroxydsole vorstellen, die nur Amikronen enthalten.¹

Um in ein Gebiet zu kommen, das ultramikroskopisch auflösbar ist, wurden nunmehr Lösungen von Eisenchlorid unter Zusatz von Sulfation studiert, der ja, wie früher gezeigt wurde, eine Verschärfung des Tempos der zeitlichen Hydrolyse bewirkt. In der Tat bestätigte hier der optische Befund völlig das erwartete Bild. Setzt man nämlich einer verdünnten Eisenchloridlösung von allem Anfang an z. B. Kaliumsulfat zu, so sieht man im Ultramikroskop der Reihe nach folgende Erscheinungen:

Sofort nach dem Eingießen der frisch hergestellten Lösung ist das Gesichtsfeld zunächst völlig dunkel. Nach kürzerer oder längerer Zeit findet Aufhellung statt; ein immer heller werdender Streifen tritt im Gesichtsfeld hervor. Bald löst sich dieser Streifen auf in eine Unzahl sehr kleiner Teilchen mit äußerst lebhafter Brown'scher Bewegung zunächst auf hellem Grunde, später mit zunehmender Auflösung auf dunklem Grunde. Es sind also nach einiger Zeit die Amikronen in Submikronen übergegangen. Ihre zunächst große Zahl vermindert sich im Verlauf der Zeit, die Verminderung der Zahl ist begleitet von einer Zunahme ihrer Größe, indem teils größere Individuen entstehen, teils mehrere kleine Teilchen zu größeren, anfangs aus zwei bis vier, später aus mehr Teilchen bestehenden Komplexen sich zusammenschließen. Die Brown'sche Bewegung wird langsamer und zum Schluß schwimmen nur noch einige träge Inseln im Gesichtsfelde, die Lösung ist ausgeflockt. Dieser ganze Prozeß, welcher also in einer Abnahme der Teilchenzahl zugunsten ihrer Größe besteht, somit von einer Verkleinerung der Oberfläche der dispersen Phase begleitet ist, kann je nach den Konzentrationsverhältnissen, wie aus den folgenden Versuchen I bis VI hervorgeht, in einigen Minuten oder erst nach Stunden völlig ablaufen.

¹ Es ist nicht unmöglich, daß bei Anwendung des zirka zehnmals stärkeren Sonnenlichtes als Lichtquelle doch vielleicht Auflösung stattfindet.

I. So dauert der beschriebene Prozeß bei einer Lösung, welche an $\text{FeCl}_3 \dots \frac{1}{400}$ und an $\text{K}_2\text{SO}_4 \dots \frac{1}{2000}$ äquivalent-normal ist, sehr lange Zeit, wie folgende Tabelle zeigt:

1 Minute:	Gesichtsfeld dunkel.
7 Minuten:	Beginnende diffuse Aufhellung.
30 »	Schwache, aber deutlich sichtbare Aufhellung.
90 »	Starke Aufhellung, vereinzelt kleine Teilchen sichtbar.
200 »	Sehr starke Aufhellung, Auflösung des hellen Streifens im Gesichtsfeld in Submikronen.
Zirka 1000 »	Die in der Küvette (über Nacht) verbliebene Lösung zeigt eine Unzahl vieler kleiner Teilchen mit lebhafter Brown'scher Bewegung.

Die Zimmertemperatur betrug bei diesem orientierenden Versuch, der vorzeitig abgebrochen wurde, anfangs 22 bis 23° C. und war über Nacht noch viel tiefer heruntergegangen. Die Hydrolyse war daher nicht soweit fortgeschritten wie bei der Hauptmenge der Lösung, die bei 25° im Thermostaten gehalten wurde. Wurde die Küvette mit dieser Lösung beschickt, so zeigte sich, daß die Zahl der Teilchen eine weit geringere war und schon größere Individuen und Komplexe aufgetreten waren.

II. Die doppelte Menge von Sulfatzusatz (Lösung an $\text{FeCl}_3 \dots \frac{1}{400}$ und an $\text{K}_2\text{SO}_4 \dots \frac{1}{1000}$ äquivalent-normal) bewirkt, daß sich der Prozeß viel rascher abspielt als im vorigen Versuch:

1 Minute:	Gesichtsfeld dunkel.
2 Minuten:	Beginnende Aufhellung.
6 »	Beginnende Auflösung, bereits die ersten Submikronen sichtbar.
25 »	Sehr viele kleine Teilchen mit lebhafter Brown'scher Bewegung.
60 bis 90 »	Auflösung vollständig, die Teilchen hell auf dunklem Grund.

- 240 Minuten: Zahl der Teilchen hat abgenommen, die kleineren bewegen sich immer noch sehr lebhaft, daneben sind bereits größere Teilchen und vereinzelt Komplexe sichtbar.
- 1140 » Die über Nacht in der Küvette verbliebene Lösung ist ausgeflockt.

Die Zimmertemperatur betrug bei diesem Versuch die ersten 4 Stunden 25° und war über Nacht auf 20° gesunken.

III. Noch stärkerer Sulfatzusatz (Lösung an $\text{FeCl}_3 \dots \frac{1}{400}$, an $\text{K}_2\text{SO}_4 \dots \frac{1}{800}$ äquivalent-normal) bewirkt eine weitere Beschleunigung des Prozesses (Zimmertemperatur 25°).

- 1 Minute: Gesichtsfeld dunkel.
- 2 Minuten: Beginnende Aufhellung.
- $3\frac{1}{2}$ » Beginnende Auflösung.
- 6 » Das Gesichtsfeld wimmelt von sehr kleinen Teilchen mit lebhafter Bewegung.
- 10 » Auflösung wird vollständig, Unzahl kleiner Teilchen auf dunklem Grund.
- 23 » Die Zahl der Teilchen hat abgenommen.
- 40 » Zahl der Teilchen nimmt weiter ab, schätzungsweise gegen 100 in dem von der Netzteilung abgegrenzten Volumen.
- 60 » Weitere Abnahme der Teilchenzahl, Auftreten größerer Teilchen.
- 90 » Zahl der Teilchen gegen 50.
- 195 » Zahl der Teilchen 30 bis 20, darunter bereits trägere Komplexe.
- 225 » Nur noch einige träge Komplexe im Gesichtsfeld vorhanden (15 bis 10). Kurz darauf ist die Lösung vollständig ausgeflockt.

IV. Geringere Eisenchloridkonzentration hat weitere Beschleunigung des Prozesses zur Folge (Lösung an FeCl_3 und $\text{K}_2\text{SO}_4 \dots \frac{1}{800}$ äquivalent-normal, Zimmertemperatur 25°):

- $\frac{1}{2}$ Minute: Gesichtsfeld dunkel.
- 1 » Erste Spur einer Aufhellung.
- $1\frac{1}{2}$ » Deutliche Aufhellung.

- 3 Minuten: Auflösung noch nicht vollständig, viele kleine Submikronen.
- 5 » Auflösung vollständig, Gesichtsfeld erfüllt von einer großen Zahl sehr kleiner Teilchen mit lebhafter Brown'scher Bewegung.
- 10 » Zahl der Teilchen immer noch sehr groß; über 100.
- 15 » Zahl der Teilchen hat abgenommen; schätzungsweise gegen 100.
- 22 » 60 bis 80 Teilchen.
- 30 » 50 bis 60 Teilchen, darunter einige Komplexe.
- 42 » Höchstens 50 Teilchen, Zahl der Komplexe wächst.
- 60 » 30 bis 40 Teilchen.
- 120 » Höchstens 30 Teilchen.
- 150 » Ungefähr 20 Teilchen, fast nur größere Komplexe.
- 220 » 10 größere Komplexe, sehr träge Bewegung.

V. Selbe Lösung wie im vorigen Versuch zur Kontrolle (an FeCl_3 und K_2SO_4 je $\frac{1}{800}$ äquivalent-normal, Zimmertemperatur 25°):

- $\frac{1}{2}$ Minute: Gesichtsfeld dunkel.
- 1 » Aufhellung.
- 2 Minuten: Auflösung in viele kleine Teilchen.
- 3 » Auflösung wohl vollständig, lebhaft Brown'sche Bewegung der kleinen Teilchen.
- 10 » Zahl der Teilchen hat bereits abgenommen, aber immer noch über 100.
- 15 » Schätzungsweise an 100 Teilchen, darunter schon größere.
- 20 » Gegen 90 Teilchen.
- 25 » 70 bis 80 Teilchen, noch keine Komplexe.
- 32 » Höchstens 70 Teilchen, Zahl der größeren wächst.
- 45 » Ungefähr 50 Teilchen.
- 70 » Ungefähr 40 Teilchen, bereits vereinzelte Komplexe.

Hier mußte der Versuch abgebrochen werden.

VI. Wird die Eisenchloridkonzentration im Vergleich zum vorigen Versuch auf die Hälfte herabgesetzt (Lösung an $\text{FeCl}_3 \dots \dots \frac{1}{1600}$ - und an $\text{K}_2\text{SO}_4 \dots \dots \frac{1}{800}$ äquivalent-normal, Zimmertemperatur 25°), so spielt sich der Prozeß in 25 Minuten ab.

- 1 Minute: Bereits Aufhellung und beginnende Auflösung.
- 2 Minuten: Sicher über 100 sehr kleine Teilchen mit lebhafter Bewegung.
- 3 » Auflösung wohl vollständig, Zahl der Teilchen gegen 100.
- 5 » Teilchenzahl wird kleiner, bereits größere Teilchen sichtbar.
- 7 » Gegen 80 Teilchen.
- 8 » Noch keine Komplexe sichtbar.
- 10 » Gegen 50 Teilchen.
- 12 » Auftreten der ersten Komplexe.
- 13 » 30 bis 40 Teilchen.
- 15 » 20 bis 30 Teilchen.
- 17 » Nicht mehr als 25 Teilchen, die größeren Komplexe zeigen nur träge Bewegung.
- 18 » 20 Teilchen.
- 19 » Zirka 15 Teilchen, fast ausschließlich Komplexe.
- 21 » 10 bis 12 Teilchen.
- 25 » Höchstens 10 Teilchen, nur träge Komplexe.

Da bei den letzten vier Versuchen III bis VI der Prozeß der zeitlichen Hydrolyse im ultramikroskopischen Gebiet langsam genug verlief, daß innerhalb eines gewissen Intervalls eine numerische Schätzung der Teilchenzahl möglich war, so habe ich versucht, die aus der Abnahme der Teilchenzahl folgende allmähliche Verkleinerung der Oberfläche in diesem Gebiet zu berechnen und in Vergleich zu setzen mit der aus den früheren Leitfähigkeitsmessungen bestimmbaren Abnahme der adsorbierten Säure. Macht man in Ermangelung besserer Voraussetzungen die sicher nur in grober Annäherung mögliche Annahme, daß die disperse Phase während der zeitlichen Hydrolyse ihr Volumen nicht ändert und die Teilchen beim Wachsen ihre geometrische Ähnlichkeit wahren (kugelförmige Teilchen

müßten also Kugeln bleiben, würfelförmige Teilchen Würfeln bleiben etc.), so ergibt eine einfache elementare Überlegung die Beziehung

$$O : o = N : \sqrt[3]{N^2 n},$$

wobei O und o die den Teilchenzahlen N und n entsprechenden Oberflächen der dispersen Phase bedeuten. Die Menge der adsorbierten Säure kann wohl, da es sich doch um sehr verdünnte ($1/400$ bis $1/1600$ normale) Lösungen handelt, in Anbetracht der ohnehin nicht großen Genauigkeit unbedenklich im Leitfähigkeitsmaß ausgedrückt und gleich der Differenz des jeweiligen und des schließlichen Leitvermögens gesetzt werden. Der genaue Schlußwert war wohl nicht bestimmt worden (der langen Zeit wegen, die zur schließlichen Einstellung des Gleichgewichtes nötig gewesen wäre), er dürfte aber von dem wirklich zuletzt gemessenen Werte als unterer Grenze nicht so viel verschieden sein, als daß dadurch ein grober Fehler in die Rechnung hereinkäme, da in den studierten Fällen das Leitvermögen sich zum Schlusse selbst nach Tagen nur mehr minimal änderte. In den folgenden Tabellen wurde für die Rechnung als Anfangspunkt stets die Zeit angenommen, zu welcher die Zahl der Teilchen sich zu $N = 100$ ergab und die Oberfläche O zu dieser Zeit ebenfalls gleich 100 gesetzt.

Versuch III.

($1/400$ normales $\text{FeCl}_3 + 1/800$ normales K_2SO_4)

Zeit in Minuten t	Zahl der Teilchen n	Oberfläche o_t	Leit- vermögen $k_t \cdot 10^{-6}$ *)	Adsorbierte Salzsäure $k_t \cdot 10^{-6}$	$\frac{o_{45}}{o_t}$	$\frac{\bar{k}_{45}}{\bar{k}_t}$
45	100 (= N)	100 (= O)	690	158		
90	50	79.3	730	118	1.26	1.34
190	30—20	67—58.4	765	83	1.49—1.71	1.90
225	15—10	53.1—46.4	770	78	1.88—2.16	2.03
.....					
11460			848 (Schluß)			

*) Durch graphische Interpolation aus den Werten II: $k_{25} - k_{\text{H}_2\text{O}} - k'_{25}$ des Versuches 9 der ersten Mitteilung (Monatsh. 34, 157) erhalten.

Die Indizes bei den Werten o_t , k_t , \bar{k}_t bedeuten die Zeit, die seit Beginn verstrichen.

Versuch IV.

($\frac{1}{800}$ normales $\text{FeCl}_3 + \frac{1}{800}$ normales K_2SO_4)

t	n	o_t	$k_t \cdot 10^{-6} *$	$\bar{k}_t \cdot 10^{-6}$	$\frac{o_{15}}{o_t}$	$\frac{\bar{k}_{25}}{\bar{k}_t}$
15	100	100	346	83	—	—
22	80—60	92·8—84·2	355	74	1·08—1·19	1·12
30	60—40	84·2—73·6	362	67	1·19—1·36	1·24
60	40—30	73·6—67·0	377	52	1·36—1·5	1·59
120	30 max.	67 max.	392	37	1·5 max.	2·24
150	20	58·4	394	35	1·71	2·37
220	10	46·4	398	31	2·16	2·68
⋮			⋮			
5730			429 (Schluß)			

*) Entnommen den Werten II: $k_{25} - k_{\text{H}_2\text{O}} - k'_{25}$ des Versuches 10 der ersten Mitteilung (Monatsh. 34, 143).

Versuch V.

($\frac{1}{800}$ normales $\text{FeCl}_3 + \frac{1}{800}$ normales K_2SO_4 , Kontrolle.)

t	n	o_t	$k_t \cdot 10^{-6} *$	$\bar{k}_t \cdot 10^{-6}$	$\frac{o_{15}}{o_t}$	$\frac{\bar{k}_{15}}{\bar{k}_t}$
15	100	100	346	83	—	—
20	90	96·5	354	75	1·04	1·11
25	80	92·8	358	71	1·08	1·17
32	70	88·7	362	67	1·13	1·24
45	50	79·3	370	59	1·26	1·41
70	40	73·6	381	48	1·36	1·73
⋮			⋮			
5730			429 (Schluß)			

*) Vergleiche vorigen Versuch.

Versuch VI.

(1/1600 normales FeCl₃+1/800 normales K₂SO₄.)

t	n	o_t	$k_t \cdot 10^{-6} *$	$\bar{k}_t \cdot 10^{-6}$	$\frac{o_3}{o_t}$	$\frac{\bar{k}_3}{\bar{k}_t}$
3	100	100	169.9	41.3	—	—
7	80	92.8	177.5	33.7	1.08	1.23
10	50	79.3	180.8	30.4	1.26	1.36
13	40—30	73.6—67.0	183.7	27.5	1.36—1.49	1.50
15	30 max.	67 max.	185.1	26.1	1.49	1.58
17	25	63	185.8	25.4	1.59	1.63
18	20	58.4	—	—	1.71	—
19	15	53.1	187.2	24.0	1.88	1.72
21	12	49.3	188.4	22.8	2.03	1.76
25	10	46.4	190.2	21.0	2.16	1.97
5700			211.2 (Schluß)			

*) Direkt durch einen Parallelversuch in analoger Weise bestimmt wie bei den übrigen Lösungen; es betrug $k_{\text{H}_2\text{O}} \dots 0.0000017$, k'_{25} (das K₂SO₄ allein) $\dots 0.0001827$.

Die Übereinstimmung der beiden letzten Kolonnen in diesen vier Tabellen muß als sehr befriedigend angesehen werden, wenn man einerseits die Unsicherheit der für die Rechnung gemachten Voraussetzungen, andererseits die Schwierigkeit bei der Teilchenzählung und die nur angenäherte Bestimmung des Schlußwertes der Leitfähigkeit in Betracht zieht. So ist insbesondere die Zeit von 5730 Minuten bei Versuch IV und V sicher viel zu kurz, als daß das dabei gefundene Leitvermögen von $429 \cdot 10^{-6}$ schon den Schlußwert für eingetretenes Gleichgewicht vorstellen könnte, da bei dem hierfür in Betracht kommenden Leitfähigkeitsversuch 10 der ersten Mitteilung (34, 157) in Analogie mit den andern ähnlichen Versuchen noch ein Ansteigen des Endwertes um wenigstens eine Einheit der fünften Dezimale vorausszusehen ist. In der Tat findet man für einen nur um 2% höheren Wert der Gesamtleitfähigkeit, nämlich $k_{25} - k_{\text{H}_2\text{O}} = 626$ statt $612 \cdot 10^{-6}$, also $k_{25} - k_{\text{H}_2\text{O}} - k'_{25} = 443$ statt $429 \cdot 10^{-6}$ eine viel bessere Übereinstimmung zwischen den Verhältnissen $\frac{o_{15}}{o_t}$ und $\frac{\bar{k}_{15}}{\bar{k}_t}$, wie folgende Übersicht zeigt:

Versuch 4.

$\bar{k}_t \cdot 10^{-6}$	$\frac{o_{15}}{o_t}$	$\frac{\bar{k}_{15}}{\bar{k}_t}$
97	—	—
88	1.08—1.19	1.10
81	1.19—1.36	1.20
66	1.36—1.5	1.47
51	1.5 max.	1.90
49	1.71	1.98
45	2.16	2.16

Versuch 5.

$\bar{k}_t \cdot 10^{-6}$	$\frac{o_{15}}{o_t}$	$\frac{\bar{k}_{15}}{\bar{k}_t}$
97	—	—
89	1.04	1.09
85	1.08	1.14
81	1.13	1.20
73	1.26	1.33
62	1.36	1.56

Versuche mit Zirkonnitratlösungen.

Im Anschluß an diese mit Eisenchlorid angestellten Experimente möchte ich bemerken, daß auch die Lösungen eines anderen Salzes, nämlich des Zirkonnitrates¹ im Ultramikroskop qualitativ genau dieselben Erscheinungen zeigen wie die des Eisenchlorids. Auch hier bleiben reine verdünnte Lösungen trotz weit fortschreitender zeitlicher Hydrolyse so hoch dispers, daß im Ultramikroskop nur mehr oder minder starke Aufhellung des Gesichtsfeldes, aber keine Auflösung stattfindet, während Lösungen mit Sulfatzusatz nach kürzerer oder längerer Zeit aufgelöst werden und im Verlauf der zeitlichen Hydrolyse eine fortschreitende Abnahme der anfangs großen Teilchenzahl unter gleichzeitigem Größerwerden derselben zeigen. Die zahlenmäßige Auswertung der Beobachtungen unterblieb wegen der Unsicherheit in der Bestimmung des Schlußwertes des elektrischen Leitvermögens. Ich teile im folgenden die Leitfähigkeitsmessungen an einigen studierten Lösungen mit, welche in analoger Weise wie beim Eisenchlorid durch Verdünnung einer $1/1$ äquivalent-normalen $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ -Lösung erhalten worden waren. Diese wurde in der Weise hergestellt, daß aus einer bestimmten Menge einer aus Zirkonnitrat (Kahlbaum) bereiteten, klaren, konzentrierten Lösung von bekanntem Gehalt an Zirkon das Hydroxyd mit Ammoniak gefällt, gewaschen und in der berech-

¹ Daß Zirkonsalze zeitliche Hydrolyse zeigen, hat, wie ich glaube, als erster Ruer am Zikonsulfat konstatiert (Zeitschr. f. anorg. Chem., 46, p. 455).

neten Menge Salpetersäure gelöst wurde. Die Lösung erfolgte glatt ohne zurückbleibende Trübung und eine quantitative Bestimmung als ZrO_2 — dieses, als nicht durch andere Erden in größerer Menge verunreinigt, vorausgesetzt — ergab 0.999 statt 1.000.

In den folgenden Tabellen bedeutet:

1000 μ die Äquivalentkonzentration $\left(\frac{\text{Zr}(\text{NO}_3)_4}{4} \right)$ pro Liter,

t die Zeit in Minuten,

k_{25} das spezifische Leitvermögen bei 25°,

$k_{\text{H}_2\text{O}}$ das in Abzug gebrachte Leitvermögen des Wassers,

$\lambda_{\frac{1}{1000\eta}}$ das Äquivalentleitvermögen.

Versuch 1: 1000 $\eta = 1/4000$.
 $k_{\text{H}_2\text{O}} = 1.4 \times 10^{-6}$.

t (Minuten)	$k_{25} - k_{\text{H}_2\text{O}}$	λ_{4000}
1	0.0000861	344 $\frac{1}{2}$
2	876	350 $\frac{1}{2}$
3	885	354
4	891	356 $\frac{1}{2}$
5	897	359
7	906	362 $\frac{1}{2}$
10	918	367
15	929	371 $\frac{1}{2}$
20	935	374
30	942	377
50	952	381
100	963	385
500	979	391 $\frac{1}{2}$
1460	986	394 $\frac{1}{2}$
3000	988	395
4400	991	396 $\frac{1}{2}$
6060	} 992	397
10430		

Versuch 2: 1000 $\eta = 1/1600$.
 $k_{\text{H}_2\text{O}} = 1.4 \times 10^{-6}$.

t (Minuten)	$k_{25} - k_{\text{H}_2\text{O}}$	λ_{1600}
1	0.0002013	322.1
2	2042	326.7
3	2055	328.8
4	2063	330.1
5	2071	331.4
7	2084	333.4
10	2098	335.7
15	2117	338.7
20	2136	341.0
30	2153	344.5
50	2183	349.3
100	2211	353.8
500	2291	366.6
1410	2346	375.4
3000	2365	378.4
4400	2370	379.2
6000	2377	380.3
10380	2382	381.1
14360	2384	381.4

Versuch 3: $1000 \eta = 1/800$.

$$k_{\text{H}_2\text{O}} = 1.4 \times 10^{-6}.$$

t (Minuten)	$k_{25} - k_{\text{H}_2\text{O}}$	λ_{800}
1	0.0003950	316.0
2	3966	317.3
3	3977	318.2
4	3988	319.0
5	4000	320.0
7	4019	321.5
10	4040	323.2
15	4070	325.6
20	4091	327.3
30	4120	329.6
50	4151	332.1
100	4189	335.2
300	4276	342.1
1095	4486	358.9
2600	4577	366.2
4000	4610	368.8
5700	4643	371.4
10065	4656	372.5
14050	4664	373.1

Versuch 4: $1000 \eta = 1/400$.

$$k_{\text{H}_2\text{O}} = 1.4 \times 10^{-6}.$$

t (Minuten)	$k_{25} - k_{\text{H}_2\text{O}}$	λ_{400}
1	0.000768	307.2
2	7711	308.4
3	7732	309.3
4	7747	309.9
5	7762	310.5
7	7786	311.4
10	7815	312.6
15	7858	314.3
20	7890	315.6
30	7934	317.4
50	7982	319.3
100	8019	320.8
200	8042	321.7
1035	8262	330.5
2600	8520	340.8
4000	8641	345.6
5760	8747	349.9
10020	8859	354.4
13980	8917	356.7
23010	8979	359.2
29880	9076	362.7

Versuch 5: $1000 \eta = 1/200$.

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

t (Minuten)	$k_{25} - k_{\text{H}_2\text{O}}$	λ_{200}
1	0.001479	295.8
2	1487	297.3
3	1490	298.0
4	1492	298.3
5	1493	298.6
7	1495	299.0
10	1499	299.8
15	1504	300.8
20	1506	301.2
30	1510	302.9
60	1519	303.8
250	1536	307.2
1780	1559	311.8
5840	1595	319.0
25830	1647	329.4

Bemerkungen zu Versuch 1 bis 5 (Fig. 1). Ohne Abzug der Eigenleitfähigkeit des Wassers erhöhen sich die Werte für λ_{4000} um 5·6, λ_{1600} um 2·2, λ_{800} um 1·1, λ_{400} um 0·6,

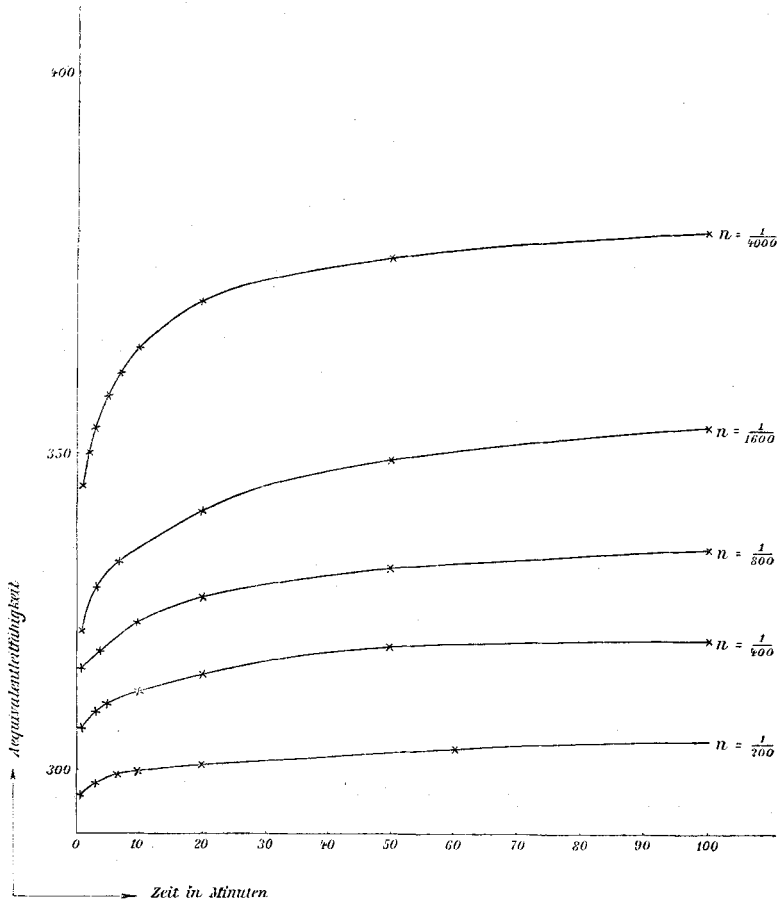


Fig. 1.

Äquivalentleitfähigkeiten verdünnter Zirkonnitratlösungen zu Beginn der zeitlichen Hydrolyse

$$n = \text{Äquivalente } \frac{\text{Zr}(\text{NO}_3)_4}{4} \text{ pro Liter.}$$

λ_{200} um 0·3. Die studierten Lösungen bleiben wasserhell und wie die ihnen entsprechenden Eisenchloridlösungen völlig klar und ohne jede Trübung. Sie zeigen im Ultramikroskop das

oben beschriebene Verhalten, geben aber schön den Tyndall-effekt. Während jedoch die Eisenchloridlösungen bis zur Konzentration $1/200$ herunter vollständig in Eisenhydroxyd und Salzsäure zerfallen sind, scheint dies bei den Zirkonnitratlösungen nicht der Fall zu sein.

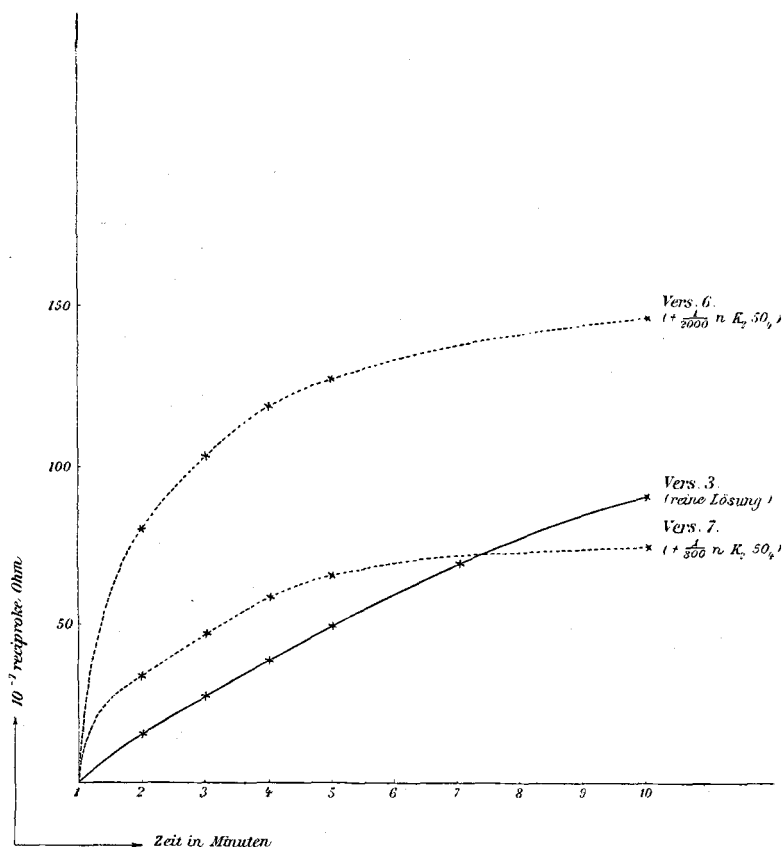


Fig. 2.

Einfluß von Kaliumsulfatzusatz auf die zeitliche Hydrolyse einer $1/800$ äquivalent-normalen Zirkonnitratlösung; Zunahme des spezifischen Leitvermögens vom Schluß der ersten Minute an.

lösungen nicht der Fall zu sein. Nur die $1/4000$ äquivalent-normale Lösung weist zum Schluß die Leitfähigkeit der äquivalenten Menge Salzsäure auf, die übrigen bleiben hinter diesem Werte umso erheblicher zurück, je konzentrierter sie sind. Der naheliegende Grund ist wohl der, daß bei den letzteren das hydrolytische Gleichgewicht: Salz + Wasser \rightleftharpoons Base + Säure mit

zunehmender Konzentration bereits merkbar nach links rückt entsprechend der stärkeren Basizität des Zirkons gegenüber der des Eisens. Aber sicher kann man das nicht behaupten, weil immerhin die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß die Zeit noch viel zu kurz gewählt wurde und daß bei noch längerer Versuchsdauer (also nach Monaten) doch nahezu vollständiger Zerfall eintritt. Die Umkehrung des Experimentes, Auflösung von $\text{Zr}(\text{OH})_4$ in verdünnter Salzsäure, dürfte ebenfalls nicht leicht zu einem einwandfreien Resultate führen, da man wegen des Bodenkörpers (α - oder β -Zirkonsäure, Alterungserscheinungen) nicht leicht eine Entscheidung treffen könnte. Bemerkenswert ist ferner für die Zirkonnitratlösungen, daß anscheinend die bei den Eisenchloridlösungen so schön ausgeprägten »Verzögerungserscheinungen« (siehe erste Mitteilung) fehlen. Wenn solche überhaupt vorhanden sind, so können sie nur sehr kurze Zeit (einige Sekunden) dauern, denn die zeitliche Hydrolyse ist schon nach der ersten Minute im vollen Gange.

Zusatz von Kaliumsulfat zu Zirkonnitratlösungen bewirkt wie beim Eisenchlorid von Beginn an eine Verschärfung des Tempos der zeitlichen Hydrolyse. Gleichzeitig tritt mit der Zeit Trübung und Fällung auf. Es seien hier zwei mit $1/800$ äquivalent-normalen Lösungen angestellte Versuche 6 und 7 (Fig. 2) mitgeteilt.

Versuch 6.

$$1/800 \text{ n. } \frac{\text{Zr}(\text{NO}_3)_4}{4} + 1/2000 \text{ n. } \frac{\text{K}_2\text{SO}_4}{2}.$$

$$k_{\text{H}_2\text{O}} = 1.4 \times 10^{-6}.$$

$$k_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 74.0 \times 10^{-6}.$$

Versuch 7.

$$1/800 \text{ n. } \frac{\text{Zr}(\text{NO}_3)_4}{4} + 1/800 \text{ n. } \frac{\text{K}_2\text{SO}_4}{2}.$$

$$k_{\text{H}_2\text{O}} = 1.4 \times 10^{-6}.$$

$$k_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 184 \times 10^{-6}.$$

t (Minuten)	k (Gesamtleitv.) $- k_{\text{H}_2\text{O}}$
1	0.0004432
2	4513
3	4536
4	4551
5	4559
10	4577
20	4590
50	4600
7470	4604
14400	4628

t (Minuten)	k (Gesamtleitv.) $- k_{\text{H}_2\text{O}}$
1	0.0005461
2	5495
3	5508
4	5520
5	5526
10	5535
50	5554
120	5561
7560	5573
14400	5589

Wie man aus den beiden Tabellen oder besser aus Fig. 2 ersieht, verläuft die zeitliche Hydrolyse in rascherem Tempo, und zwar bei dem kleineren Sulfatzusatz noch zum großen Teil in dem dem Experiment zugänglichen Zeitgebiet, während sie bei dem stärkeren Sulfatzusatz bereits in der ersten Minute zum größten Teil abgelaufen ist, so daß nunmehr das Endstück der Leitfähigkeitskurve zur Messung kommt. Lösung 6 bleibt in den ersten 3 Stunden völlig klar, beginnt dann schwach zu opaleszieren und ist erst nach 24 bis 48 Stunden ausgeflockt, während Lösung 7 bereits nach wenigen Minuten sich milchig trübt und noch am ersten Tage Niederschlagsbildung zeigt.

Zusammenfassung.

1. Die Verfolgung der zeitlichen Hydrolyse von Eisenchloridlösungen im Ultramikroskop liefert eine Bestätigung der in der ersten Mitteilung ausgesprochenen und in der Einleitung zu dieser zweiten Mitteilung kurz rekapitulierten Ansicht über das Wesen dieses Prozesses.

2. Die ebenfalls zeitliche Hydrolyse aufweisenden Zirkonitratlösungen verhalten sich, was Leitfähigkeit, Empfindlichkeit gegen Sulfatzusatz und optisches Verhalten anlangt, den Eisenchloridlösungen analog.
