



|                  |  |
|------------------|--|
| Title            | Beitrag zur Physikalischen Chemie der Chromgerbung                                 |
| Author(s)        | SAWAYAMA, Satoshi  |
| Citation         | Journal of the Faculty of Agriculture, Hokkaido Imperial University, 31(2), 19-164 |
| Issue Date       | 1931-08-05   |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/12683">https://hdl.handle.net/2115/12683</a>  |
| Type             | departmental bulletin paper  |
| File Information | 31(2)_p19-164.pdf  |



# BEITRAG ZUR PHYSIKALISCHEN CHEMIE DER CHROMGERBUNG

Von

**Satoshi Sawayama**

## INHALTS-VERZEICHNIS

|   | Seite |
|---|-------|
| Einleitung ... ..   | 20    |
| Experimenteller Teil ... ..   | 30    |
| I. Ausflockung ... ..   | 30    |
| 1) Einfluss des Erwärmens der Chromsalzlösung auf die Ausflockungszahl ... .. | 30    |
| 2) Einfluss der Basizität auf die Ausflockungszahl ... ..                     | 30    |
| 3) Einfluss der Reduktions-Mittel auf die Ausflockungszahl ... ..             | 31    |
| II. Dialyse ... ..  | 32    |
| III. Diffusion ... ..   | 33    |
| IV. Beeinflussung der pH-Werte ... ..   | 34    |
| 1) Einfluss der Reduktions-Mittels auf die pH-Werte ... ..                    | 34    |
| 2) Einfluss der Neutralsalze auf die pH-Werte ... ..                          | 34    |
| V. Adsorption ... ..  | 35    |
| Theoretische Schlussfolgerungen ... ..  | 39    |
| I. Ausflockung ... ..   | 39    |
| II. Dialyse ... ..  | 42    |
| III. Diffusion ... ..   | 44    |
| IV. Einfluss der Reduktions-Mittel auf die pH-Werte ... ..                    | 45    |
| V. Einfluss der Neutralsalze auf die pH-Werte ... ..                          | 45    |
| VI. Adsorption ... ..   | 46    |
| 1) Einfluss des Erwärmens der Chromalaun-Lösung auf die Adsorption ... ..     | 46    |
| 2) Einfluss der Konzentration auf die Adsorption ... ..                       | 46    |
| 3) Einfluss der Zeit auf die Adsorption ... ..                                | 47    |
| 4) Einfluss der Basizität auf die Adsorption ... ..                           | 48    |

|  | Seite |
|--|-------|
| 5) Einfluss der Neutralsalze auf die Adsorption ... ..                           | 50    |
| 6) Einfluss des Reduktionsmittels auf die Adsorption ... ..                      | 51    |
| 7) Einfluss der Neutralsalze-Konzentration auf die Adsorption ...                | 52    |
| Literaturverzeichnis... ..   | 55    |
| Tabellen und Diagramme ... ..  | 62    |
| I. Ausflockungszahl ... ..   | 62    |
| II. Dialyse ... ..   | 64    |
| III. Diffusion ... ..  | 75    |
| IV. Beeinflussung der pH-Werte ... ..  | 79    |
| V. Adsorption ... ..   | 82    |
| 1) Die drei Arten der Adsorption-Kurven ... ..                                   | 82    |
| 2) Einfluss der Konzentration auf die Adsorption ... ..                          | 90    |
| 3) Einfluss des Erwärmens der Chromalaun-Lösung auf die Adsorption ... ..        | 93    |
| 4) Einfluss der Zeit auf die Adsorption ... ..                                   | 94    |
| 5) Einfluss der Basizität auf die Adsorption ... ..                              | 103   |
| 6) Einfluss des Reduktionsmittels auf die Adsorption ... ..                      | 111   |
| 7) Einfluss der Neutralsalze-Konzentration auf die Adsorptionsgleichungen ... .. | 140   |
| 8) Einfluss neutraler Salze auf die Adsorption ... ..                            | 153   |
| 9) Einfluss der Salzkonzentration auf die Adsorption... ..                       | 157   |

## Einleitung

Die Einwirkung der Metallsalze auf Gelatine bzw. auf die tierische Haut besitzt technisches und wissenschaftliches Interesse, sind doch Photochemie und Gerbereichemie zum grossen Teil auf dieses Verhalten aufgebaut.

Die für die Gerberei wichtige Lederhaut (Corium) besteht, chemisch aus Hautsubstanz, Fett, Mineralsalzen und Wasser. Erstere besteht wiederum aus mehreren Eiweissstoffen und zwar macht Kollagen mit ca. 33% den Hauptbestandteil aus. Wesentlich geringer sind jene Bausteine, welche als Elastin, Coriin, Albumin und Globulin mit zusammen etwa 1% vorhanden sind. Das Kollagen (leimgebundene Substanz) setzt die Bindegewebsfasern (Fibrillen) der Lederhaut zusammen, während das Coriin die interfibrillare Substanz ausmacht, die auch noch aus Albumin und Globulin zu bestehen scheint, Dagegen findet man das Elastin nur als Substanz der elastischen Fasern. Eine Trennung dieser Substanzen in der tierischen Rohhaut nahm Mc. LAUGHLIN<sup>(13)(32)</sup> vor.

Aus dieser Trennungsmethodeerkennt man ohneweiteres, dass das

Kälken (Äschern) der Haut deren Überführung in die Blösse ein Produkt ergibt, das hauptsächlich nur mehr aus Kollagen und Elastin besteht. Behandelt man also die Blösse mit verdünnter Essigsäure, so quillt das Kollagen auf, das Elastin bleibt aber unverändert und lässt sich basisch färben. Das Elastin enthält somit nur ganz kleine Mengen an basischen Diaminosäuren.

Als interessanteste Eigenschaften des Kollagens seien seine Löslichkeit in Metallaminlösungen<sup>(8)</sup> und sein Unverändertbleiben durch Trypsin hervorgehoben.

Wird Kollagen mit siedendem Wasser behandelt, so geht es in Glutin über<sup>(11)</sup>, was aber auf keine strukturchemische Umwandlung zurückzuführen sein dürfte, da Gelatine Kollagen fast gleiches Säurebindungs-Vermögen aufweisen nach GRASSER: 42 g HCl für 839 g trockene Hautfaser<sup>(14)</sup>: auch der isoelektr. Punkt weist bei beiden dieselbe Grösse  $\text{pH} = 5,5$  auf<sup>(12)</sup>. Wird Glutin schliesslich der Hydrolyse unterworfen, so entsteht hierbei eine Anzahl von Aminosäuren, insbesondere Glykokoll, Glutaminsäure, Arginin, Prolin, Leucin, Lysin und Alanin, welche als niedrigste Bausteine organischer Herkunft für das Eiweissmolekül charakteristisch sind.

Wir kennen heute das Verhalten aller Metalle und vieler Metalloide gegenüber den Eiweissstoffen tierischer Substanzen<sup>(15)</sup> und sind wir derart in der Lage, z. B. die Salze aller Metalle in verschiedene Gruppen, je nach ihren gerbenden Eigenschaften, einzuteilen<sup>(16)</sup>. Diese Gruppierung zeigt uns, dass nur die Metalle Cäsium, Vanadium, Chrom, Uran und Platin in dem Sinne echte Gerbwirkung aufzuweisen vermögen, dass die damit behandelte tierische Haut bei der sog. Kochprobe<sup>(9)</sup> weder eine gelatinierbare Flüssigkeit noch eine durch Tannin fällbare Lösung ergeben.

Die Ergebnisse der Gerbungen mit diesen Salzen charakterisieren sich ferner noch dadurch, dass sie auch noch andere phys.-chem. Eigenschaften aufweisen, welche wesentlich verschieden vom jenen der tierischen Haut sind; es möge hier nur auf den Durchgerbungsgrad, ermittelt mit Hilfe der sog. Indigotine-Probe<sup>(16)</sup>, auf die Schrumpfungstemperatur<sup>(17)</sup> und auf ähnliche physikalische Methode hingewiesen sein<sup>(12)</sup>.

Alle metallischen Gerbungen unterscheiden sich aber ganz besonders von den organischen Gerbungen dadurch, dass sie einerseits Leder mit hohem Aschegehalt, andererseits mit äusserst niedrigem Auswaschverlust<sup>(7)</sup> ergeben; ersterer ist mit den adsorbierten und zum

Teil chemisch gebundenen anorgan. Gerbstoffen identisch, letzterer mit einer völligen chem. Bindung bezw. Koagulierung aller Eiweisssubstanzen wesensgleich. Die so grosse Affinität der Metallsalze gegenüber den Eiweissstoffen und deren Abbauprodukten ist uns aus dem Verhalten der letzteren gegenüber zahlreichen Metallsalzen<sup>(31)</sup>, insbesondere aber aus jenem zu den sog. komplexen Säuren<sup>(68)</sup> (z. B. Phosphorwolframsäure) bekannt; wir kennen aber auch ähnliche Komplexsalze der Aminosäuren neben Doppelverbindungen mit Neutralsalzen<sup>(42)</sup>, welche ihrerseits wieder mit den tautomeren Stoffen im Zusammenhang stehen<sup>(4)</sup>.

Ein sehr charakteristisches Verhalten zeigen aber auch noch die Cer-<sup>(40)</sup> und Eisensalze<sup>(28)</sup> und beruhen darauf mannigfaltige wissenschaftl. Versuche und technische Ergebnisse. Für die vorliegende Arbeit ist aber besonders das Verhalten der Chromsalze zur tierischen Haut von Interesse.

Es ist längst bekannt, dass sowohl Chromsäure als auch Chromsalze äusserst energisch auf die Eiweissstoffe der tierische Haut einzuwirken vermögen<sup>(29)</sup>. Bringen wir Chromsäure z. B. auf Gelatine zur Wirkung, so tritt Oxydation der organ. Substanz unter Reduktion der Chromsäure zu Chromsalzen ein; letztere verbinden sich hernach mit den intakten Teilen der Gelatine, es entsteht Chromgelatine mit einem Gehalt von ca. 22%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>(9)</sup>, sie ist wasserunlöslich und selbst gegen kochendes Wasser unempfindlich, es liegt also eine Art chromgare Hautsubstanz vor. Ähnlich verhält sich die tierische Haut<sup>(46)</sup>, nur werden hier wesentlich geringere  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Mengen aufgenommen, der Hauptsache nach tritt nur eine Adsorption auf, die sich von jener anderer Säuren kaum unterscheidet. Durch Auswaschen mit Wasser kann hier vielmehr die ganze adsorbierte Chromsäure restlos wieder aus der Haut ausgewaschen werden, es liegt also ein rein physikalischer, reversibler Prozess vor. Unterlässt man aber das Auswaschen und trocknet die behandelte Haut auf, so resultiert eine harte, spröde Masse, die mit der Ledersubstanz keine Ähnlichkeit aufweist. Ähnlich verhalten sich auch Gemische aus Chromaten und Chromsäure bezw. Bichromate<sup>(52)</sup>, auch bei anderen Bichromaten, deren kathodische Bestandteile an und für sich gerbende Eigenschaften zeigen, konnte Ähnliches ermittelt werden<sup>(17)</sup>.

Wesentlich anders verhalten sich aber Chromsalze, indem diese echte Gerbwirkung aufweisen; es kann z. B. mit Chromalaun bereits eine Gerbwirkung gegenüber Gelatine zur Geltung kommen, wenn vom ersteren 2% zur Bindung gelangen; als Maximum konnte andererseits

eine Menge von 21% festgestellt werden. Bei diesem Gerbvorgang werden  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{SO}_4$  im stöchiometrischen Verhältnisse aufgenommen, behandelt man aber diese Chromgelatine mit siedendem Wasser, so wird ihr mehr Säure als Chromoxyd entzogen, erstere wirkt quellend auf die Gelatine und tritt hierdurch eine teilweise Lösung derselben unter relativer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Anhäufung ein. Nimmt man aber an Stelle kochenden Wassers eine Lösung einer äquivalenten Alkalimenge, so tritt eine solche Veränderung nicht ein, die Gelatine bleibt ungequollen und sie weist einen höheren Chromoxyd-Gehalt auf. Dieses Verhalten des Alkali zur Chromgerbung ist identisch mit dem in der praktischen Chromgerbung üblichen Entsäuerungsprozess<sup>(38)</sup>.

Vergleichende Versuche ergaben die Tatsache, dass bei der Gerbung der tierischen Haut mit Chromsalzen relativ mehr Säure als Base aus neutralen Chromsalzen, hingegen mehr Base als Säure aus basischen Salzen aufgenommen wird.

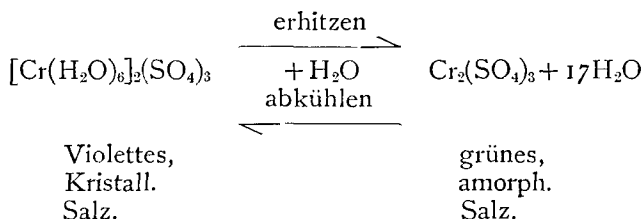
Da also der echte Chromgerbprozess nur mit Hilfe von Chromsalzen durchgeführt werden kann und diese wieder eine bestimmte Basizität<sup>(18)</sup> aufweisen müssen, wird sich der eigentliche Gerbprozess auf zwei Arten durchführen lassen und zwar einerseits dadurch, dass man die tierische Haut gleich mit einer basischen Chromsalzlösung behandelt (Einbad-Verfahren) oder dass man die Haut erst mit Chromsäure imprägniert und letztere hierauf in der Haut zu Chromsalz reduziert (Zweibad-Verfahren).

Auch das allgemein übliche Verfahren der Einbad-Gerbung kann aber wieder auf verschiedene Art sein gerbendes Chromsalz gewinnen, indem man entweder das saure Chromsalz durch Alkali genügend basisch macht oder indem man eine Chromsäure-Lösung reduziert, wodurch basische Chromsalze erhalten werden.

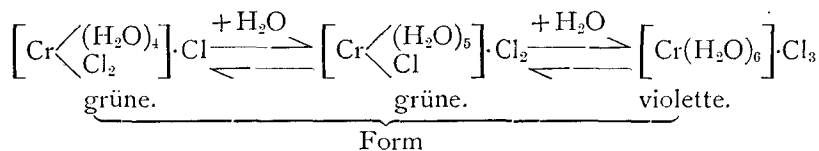
Der erstgenannte Prozess des Alkalisigmachens verläuft wieder ganz verschieden, je nachdem, welche Temperatur die zu neutralisierende Lösung aufweist, wie lange die Lösung erhitzt worden war und wie alt sie ist. Diese Einflüsse wurden zuerst von MEUNIER<sup>(35)</sup> untersucht, entsprechend abgeändert wurden sie kürzlich von GRASSER<sup>(40)</sup> und HIROSE und neuerlich in der vorliegenden Arbeit überprüft. Genannte Autoren konnten übereinstimmend feststellen dass steigende Temperaturen einer anzunehmernden Chromalaunlösung abnehmende Karbonatmengen benötigen und erklärt sich dieses Verhalten daraus, dass die in Lösung bleibende Kohlendioxyd-Menge bei höherer Temperatur gering ist und dass bei höherer Temperatur eine viel weitgehendere Hydrolyse

eintritt, wodurch höher basische Salze mit grosser Neigung zur Polymerisation entstehen; beides bedingt aber eine erhöhte Ausflockung<sup>(50)</sup>.

Diese Erscheinung findet schliesslich noch durch folgende Gleichungen ihre Erklärung:



Bei dem Chlorid bestehen dagegen drei Stufen, die sich folgendermassen bilden:



Bezüglich des Einflusses des Alters konnte festgestellt werden, dass ein steigendes Lagerungs-Alter der Lösungen eine Verminderung der erforderlichen Sodamenge zur Folge hat.

Es handelt sich also auch in diesem Falle um einen hydrolytischen Vorgang, der von der Zeit beeinflusst wird. Eine Umkehr der Hydrolyse ist dagegen um so geringer und um so langsamer, je länger die Chromsalzlösung vorher auf erhöhte Temperatur gehalten wurde.

Das verschiedenartige Verhalten der Chromsalze bei den vorgenannten Einflüssen einerseits, der Einfluss des Anions andererseits, kann seine Erklärung finden, wenn man die Ausflockung näher untersucht. Charakteristisch für die letztere ist es, dass die Gegenwart von Neutralsalzen die Ausflockung stets beeinflusst<sup>(69)</sup>; die Sulfate schieben die Ausflockung-Grenze immer stärker hinaus als die Chloride.

Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Neutralsalz auf die durch Hydrolyse entstehende Säure wirkt, so dass die Acidität der Lösung verringert, das Hydrolysen-Gleichgewicht aber gestört und dadurch eine neue Säurebildung verursacht wird<sup>(58)</sup>.

Für die Praxis der Chromgerbung ist es wesentlich, dass die vor

dem Gerbprozess einsetzende Pickelung, d. i. eine Behandlung der Haut mit Säure-Salz-Gemisch, die Chromsalzlösungen eine solche mit höher Ausflockungs-Zahl verwandelt. Während des Gerbprozesses tritt aber eine Diffusion der Pickelsäure in die Chromsalzlösung ein, die Ausflockungs-Zahl der Chrombrühe vergrößert sich also. Ganz allgemein kann über diese verschiedene Verhalten<sup>(59)</sup> gesagt werden:

Sulfate und Chloride verändern die Basizität der Chromsalzlösungen nicht; erstere erhöhen aber die Ausflockungs-Zahl bei Chromsulfat und erniedrigen sie bei Chromchlorid, Chloride erhöhen dagegen die Ausflockungs-Zahl nur wenig.

Der pH-wert wird vom Sulfat erhöht, vom Chlorid aber erniedrigt. Das Altern und das Erwärmen der Chromsalz-Lösungen hat aber stets eine Erniedrigung der Ausflockungs-Zahl und der pH-Werte zur Folge.

Ferner ist es bekannt, dass alle Reduktions-Mittel die Basizität und die Ausflockungs-Zahl beeinflussen, auch dann, wenn sie bei ihrer Oxydation nicht in saure Stoffe übergeführt werden. Dass Basizität und Verdünnungsgrad einer Chromsalzlösung auf die Ausnutzbarkeit der letzteren, auf die Basizitäts-Änderung und auf den Verlauf der Gerbung von wesentlichem Einfluss sind, ist ebenfalls bekannt<sup>(5)(60)</sup>.

Die meisten Reduktionsmittel führen die Chromate in sog. komplexe Salze über<sup>(21)(55)(67)</sup>, d. s. solche Salze, die das Kation in wässriger Lösung nicht dissoziiert enthalten. Aus Bichromat und Oxalsäure entsteht z. B. derart ein Natrium-Dioxalato-Diaquo-Chromiat<sup>(25)</sup> von der Zusammensetzung  $\text{Na} \cdot [(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr} \cdot (\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ ; die meisten organischen Säuren rufen eine ähnliche Komplexsalz-Bildung hervor. Auch die praktisch häufig in Verwendung stehenden Sulfit- bzw. Thiosulfate verursachen die Bildung solcher Komplexsalze und zeigt sich dies u. a. auch dadurch, dass die Ausflockungs-Zahl der Chromsalze mit steigenden Sulfit-Zusätzen ebenfalls grösser wird; gleichzeitig verursachen solche Zusätze auch eine Änderung der pH-Werte<sup>(66)</sup>.

Die bisherigen Erklärungen bezogen sich ausschliesslich auf chemische Tatsachen; diese chemischen Prozesse können aber erst sekundär auftreten, wenn die bei der Berührung der Gerbstofflösung mit der Haut bzw. der Gelatine einsetzenden physikalischen und physikalisch-chemischen Vorgänge stattgefunden haben. Es ist daher zum Verständnis des Gerbprozesses erforderlich, dass wir zuerst auf diese physikalisch-chemischen Prozesse etwas näher eingehen, von denen vor allem die Adsorption besprochen werden soll.

Bekanntlich beruht die Adsorption auf Grenzflächen-Erscheinungen, deren Gesetzmässigkeit durch die Formeln von

$$\text{FREUNDLICH: } x/m = KC^{\frac{1}{n}}$$

$$\text{LAGERGREN: } dx/dz = K(X_{\infty} - X)$$

zum Ausdrucke kommen oder wohl auch graphisch in den Adsorptions-Isothermen dargestellt werden können. Die logarithmierte Formel nach Freundlich ( $\log m/x = \log K + 1/n \log C$ ) führt zur Gleichung der Geraden, was für die Beurteilung eines Vorganges in Bezug auf seine Einreihung zu den Adsorptions-Erscheinungen wichtig ist: durch Differenzieren wird Lagergren's Gleichung lauten:

$-d(X_{\infty} - X)/X_{\infty} - X = Kdz$ ; diese logarithmiert:  $-\log(X_{\infty} - X) = KZ + A$ ,  $A + KZ + \log C = 0$  weil  $\log(X_{\infty} - X) = \log C$  (was der Gleichung einer Geraden entspricht). Es sind aber auch zahlreiche Adsorptions-Vorgänge, besonders solche in konzentrierteren Lösungen bekannt, deren logarithmierte Gleichung bei der graphischen Darstellung eine zur Abscissenachse leicht gekrümmte Linie ergeben, während andererseits manche Vorgänge, die nicht als reine Oberflächenerscheinungen aufzufassen sind, das Bild einer solchen Adsorptions-Isotherme vortäuschen. In solchen Fällen können also genannte Gesetze keine sichere Unterscheidung zwischen Adsorption und anderen Vorgängen bieten und muss man z. B. den Temperatur-Einfluss heranziehen, der im allgemeinen wohl chemische Vorgänge, nicht aber die Adsorption positiv beeinflusst.

Eine besondere Charakteristik der Adsorptions-Erscheinungen ist deren Umkehrbarkeit, indem sich das Gleichgewicht von beiden Seiten einstellt und der adsorbierte Stoff sich durch Waschen wieder entfernen lässt.

Nach HABER<sup>(27)</sup> und MICHAELIS<sup>(34)</sup> liegt der Adsorption insofern ein chemischer Vorgang zugrunde, als man bei den Oberflächen-Molekülen noch freie Restvalenzen annehmen kann, welche das Adsorbendum anziehen. Hiermit lässt sich auch die Sonderstellung der Kohle erklären, die ebenso leicht positive wie negative, aktive wie inaktive, ionisierte und nicht ionisierte Stoffe bindet, was wieder aus dem chemischen Verhalten des Kohlenstoffes und seiner Stellung im periodischen System hervorgeht. Auch PFEIFFER<sup>(44)</sup> schliesst sich der rein chemischen Auffassung an, indem er die Adsorptions-Bindung unter die grosse Gruppe der Molekülverbindungen einordnet; hierher gehört

ferner die Salzadsorption durch Proteine wie auch die Bindung von Neutralsalzen an erstere.

Wichtig für die Erklärung der Adsorption ist auch nach MICHAELIS und RONA<sup>(36)</sup> das Verhalten der Salze gegenüber adsorbierenden Stoffen; es werden nämlich jene Salze verschiedener Anionen bei gleichem Kation am besten adsorbiert, die in wässriger Lösung am wenigsten hydratisiert sind; es konnten derart folgende zwei Reihen aufgestellt werden:

|     |     |    |       |                 |
|-----|-----|----|-------|-----------------|
| CNS | J   | Br | Cl    | SO <sub>4</sub> |
| Al  | Ca; | Mg | Na, K |                 |

Der Einfluss der Salze bei der Adsorption bzw. Gerbung wurde schon eingehend untersucht und konnte allseits die Verzögerung des Eindringens der Chromsalze und die Änderung des Quellungs-Zustandes der Haut festgestellt werden. Durch den Zusatz eines Neutralsalzes zu einer Chromsalzlösung wird der osmotische Druck der letzteren erhöht und dadurch ein vermehrtes Eindringen von Säure in die Haut verursacht<sup>(6)</sup>. Dadurch wird wieder das Hydrolysen-Gleichgewicht der Chromsalzlösung gestört und ein basischeres Chromsalz mit geringerer Diffusions-Geschwindigkeit gebildet. Dieselben Befunde konnten auch PROCTER<sup>(49)</sup>, WILSON<sup>(70)</sup> und GALLUN<sup>(71)</sup> ermitteln.

#### Diffusions-Vorgänge

Tritt die Hautoberfläche mit der gerbenden Flüssigkeit in Berührung, so stellt sich als erster physikalischer Prozess die Adsorption ein; ihr folgt die Diffusion, welche nach unserem heutigen Wissen den wesentlichsten Anteil zu Beginn der Gerbung hat. Diese Diffusions-Erscheinungen sind natürlich auch dann ganz ähnliche, wenn an Stelle der Haut Gelatinegallerte tritt.

Es ist daher die letztere dazu berufen, ein genaueres Studium dieser Prozesse durchzuführen. Die Gerbung kann wohl ausser als technischer Prozess vor allem als eine ziemlich allgemeine Naturerscheinung aufgefasst werden, indem lebende und tote tierische und pflanzliche Organismen durch die sog. Adstringentien weitgehendst physiologisch beeinflusst werden. Alle diese Gerbvorgänge können wir als kolloid-chemische Prozesse betrachten und komplizieren sich diese in unserem Falle dadurch, dass die Struktur des vorliegenden Gels, die Gelatine nicht homogen ist, sie enthält ja sogar in Lösung zweierlei Kollogen-Abbauprodukte, die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Gelatine<sup>(66)</sup>. Es kann derart mit

Recht die Gelatinegallerete als Micellarverband angesehen werden<sup>(41)</sup>. Als besondere Eigentümlichkeit dies Verbandes kann jene angesehen werden, dass die Quellung bzw. Entquellung der Gallerten Bewegungs-Erscheinungen hervorrufen. Letztere verursachen aber wieder optische Wirkungen, die mannigfache Bilder erzeugen; diese können mikroskopisch (z. B. rhythmische Ringbildung) oder ultramikroskopisch erkannt werden. Solche Versuche wurden zuerst von MÖLLER<sup>(37)</sup> in grösserem Massstabe ausgeführt, indem mineralische, pflanzliche und chemische Gerbmittel Anwendung fanden; Alkohol und Tannin verursachten z. B. regelmässige Schichtungs-Flockungen, die zu der Liesegang'schen Schichtenbildung in engster Beziehung stehen. Während aber bei der Liesegang'schen Schichtung zufolge der Wechselwirkung der diffundierenden Salze mit jenen der Gallerte unlösliche Verbindungen entstehen, tritt bei der Verwendung von Gerbstofflösungen infolge von Depeptisation bei der Diffusion in der Gallerte eine Abscheidung der unlöslichen Verbindungen ein. Gemeinsam haben aber beide Erscheinungen, das bei der Liesegang'schen Schichtenbildung das vorausdiffundierende saure Salz dieselbe Wirkung wie der vorausseilende saure Peptisator in den Gerbstofflösungen ausübt, d. h. es wird eine Torsion der Fibrillen bewirkt. Nach Verbrauch des sauren Salzes tritt nun ein Ruhestand der Gallerte ein, eine weitere Erregung findet aber erst nach dem Freiwerden neuer Mengen des Peptisators statt. Dieser Vorgang kann sich nun periodisch abwechselnd schichtenweise je nach den vorhandenen Spannungs-Verhältnissen in der Gallerte oder wohl auch erst im Ruhezustand der letzteren einheitlich regeln; diese Verschiedenheit verursacht wohl hauptsächlich die meist nur zufällig eintretende Schichtenbildung. Letztere kann in Gallertflächen gerade- oder krummlinig bzw. spiralig oder auch strahlenförmig verlaufen.

Charakteristisch war die rhythmische Fibrillenbildung dann, wenn basische Chromsalze von höher Gerbintensität zur Anwendung kamen, indem der netzartige Verlaufs der Fibrillen in der Gallerte deutlich erkennbar war<sup>(38)</sup>. Aber auch Wärme bzw. das Eintrocknen von Gelatine-Gallerten verursacht charakteristische Rillen mit rhythmischer Einstellung. Alle diese geometrischen Formenbildungen führt MOELLER<sup>(39)</sup> auf die Gegenwart von  $\alpha$ - und  $\beta$ - Gelatine zurück, indem nur erstere zur Strukturbildung fähig ist, letztere aber als strukturlose, homogene Masse betrachtet wird, welche die Zwischenräume der zu Micellarverbänden zusammengeschlossenen Fibrillen erfüllt. Solche rhythmische Schichtungen entstehen aber nach MOELLER<sup>(40)</sup> auch dann,

wenn nur ein einziges Salz verwendet wird und erklärt sich die Schichtenbildung hierbei aus der verschiedenartigen Dichte der Gelatine-Fibrillen-Netze, indem die in allen verschiedenen Richtungen die Gelatine durchlaufenden Fibrillen zu rhythmisch-schraubenförmigen Bewegungs-Erscheinungen angeregt werden. Durch dieselben werden Vergrößerungen und Verkleinerungen der Zwischenräume in dem Gelatine-Netzwerk hervorgerufen, welche durch  $\beta$ -Gelatine, dem Abbauprodukte der  $\alpha$ -Gelatine, erfüllt sind. Je nach Dichte der einzelnen Zwischenräume und deren Verteilung, lagern sich nun grössere oder kleinere Mengen ausgeschiedener Bestandteile der diffundierenden Salze in denselben ab. Wenn aber diese Strukturveränderungen innerhalb der Fibrillennetze in rhythmischer Form von sich gehen, so geschieht dasselbe auch bei der Ablagerung amorpher oder kristalliner Teilchen. MOELLER konnte nun durch Diffusion verdünnter Säure- oder Salzlösungen diese eben Netze, Ringe und schraubenförmig angeordnete Zeichnungen innerhalb der Gelatinegallerte erzielen, wie dies bei den vorausgehenden Versuchen schon beschrieben wurde; derart scheint die Annahme der Bewegungs-Erscheinungen innerhalb der Fibrillensysteme der Gallerte ihre Berechtigung gefunden zu haben. Die rhythmischen Bewegungserscheinungen in den Fibrillen-Systemen der Gelatine schreiten in dem Masse fort, als die schraubenförmigen Drehungen in den radial verlaufenden Fibrillen-Systemen den Durchtritt der Säure bzw. des Salzes gestattet. Der Erreger dieser Bewegung ist aber bei den Lösungen gerbender Stoffe der saure Peptisator. Da das Mizell sich hierbei wie ein Kristall verhält, muss auch der Micellarverband der Fibrille kristalline Form haben, der nun in diesem halbflüssigen Zustande beweglich ist: hierbei zeigt die Einwirkungs-Zone eine starke optische Aktivität, hört aber die Bewegung auf, so verschwindet auch gen. Aktivität. Besonders hervorgehoben muss es aber werden, dass für die Entstehung solcher rhythmischer Strukturen bzw. der Liesegang'schen Schichten die Beschaffenheit und Art der einwirkenden Lösung (z. B. Salze) nur von sekundärer Bedeutung sind und die gebildeten Strukturen hierdurch nur sichtbar gemacht werden; die primäre Ursache bleibt jene der Struktur der Gallerte bzw. deren Veränderung.

Über periodische Schichtungen unlöslicher, anorganischer Salze in Gelatinegallerte hat auch PORR<sup>(46)</sup> Untersuchungen angestellt und jene Versuchsbedingungen ausgearbeitet, die scharf abgegrenzte Ringe ergeben und welche ein sicheres Zählen der Anzahl und Messen der Dicke gestatten. Dadurch, dass niederschlagsfreie Zwischenräume er-

halten wurden, konnte auch die qualitative und quantitative Analyse durchgeführt werden. Ein Ringsystem, das allen diesen Anforderungen entsprach, ist das System mit Magnesiumhydroxyd, entstanden aus Magnesiumchlorid und Ammoniumhydroxy; vereinzelt konnten auch Saturnstrukturen erzielt werden, bei denen die Niederschlagsschichten den Querschnitt der Gelatinesäure nicht vollständig erfüllten, es legte sich vielmehr an das Glas nur ein Band an und in dem kreisförmigen Raume, den es einschloss, schwebte ein meist nach oben und unten leicht gewölbte Linse. Solch Strukturen konnten aber auch mit Hilfe von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  und  $\text{Co}(\text{OH})_2$  erhalten werden. Charakteristisch für alle diese hier genannten Schichtungen ist es, dass nach einigen Monaten eine Auflösung der Niederschlagsschichten selbsttätig eintrat; diese erklärt sich daraus, dass z. B. bei der Bildung von Magnesiumhydroxyd das gebildete Ammoniumchlorid wegen seiner erhöhten Konzentration in die Gelatine zurückdiffundiert und hier den früher gebildeten Ring auflöst. Das gebildete lösliche Reaktionsprodukt spielt überhaupt bei allen diesen Prozessen eine ausschlaggebende Rolle, so dass die Sekundärprozesse von fundamentaler Bedeutung sind und diese es sind, welche so häufig den Reaktionsverlauf komplizieren bzw. schwieriger erkennbar gestalten. Für das oben genannte System konnte schliesslich konstantiert werden, dass die Konzentration der Bildungskomponenten, jene der Gelatinegallerte und die Temperatur die Zahl der Ringe und der Zwischenräume und die Breite derselben sehr stark beeinflussen. Dass schliesslich nicht alle anorganischen Fällungs-Reaktionen solche rhythmische Schichtungen in Gelatine hervorzurufen im Stande sind, wurde ebenfalls von POPP an Kieselsäure festgestellt.

## Experimenteller Teil

### I. Ausflockung

1) Um den Einfluss der Temperatur auf die Grösse der Ausflockungszahl zu ermitteln, wurden je 10 ccm einer 1% igen Chromalaun-Lösung ohne zu erwärmen bzw. je 30 Minuten lang auf  $40^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $80^\circ$ , und  $100^\circ\text{C}$  erhitzt, hierauf auf Zimmertemperatur abgekühlt und im Ausflockungs-Apparat wie üblich mit einer 1/10 n-NaOH titriert, bis eine gerade deutlich feststellbare Spur einer Fällung entstand. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle (1) ersichtlich und zeigen die selben, dass steigende Temperaturen grössere Alkali-Mengen erfordern.

2) In einer zweiten Versuchsreihe sollte der Einfluss der Basizität

einer Chromsalzlösung auf die Ausflockbarkeit derselben untersucht werden. Zu diesem Zwecke wurde eine kalt bereitete Chromalaun-Lösung mit einem Gehalte an 0,3977%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 0,6967%  $\text{SO}_3$  und einer Basizität von 57, 10 durch successiv steigende Zugabe von Alkali (von 2 bis 16 ccm) pro 25 ccm Stammlösung nach und nach basisch gemacht, so dass schliesslich steigende Mengen von unlöslichen Chromhydroxyd-Fällungen entstanden. Es wurde bei jedem Versuch der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt in der Lösung und im Niederschlag bestimmt, in der ersteren aber auch noch der  $\text{SO}_3$ -Gehalt, um darnach die Basizität errechnen zu können.<sup>1)</sup> Auf diese Art konnten sowohl klare Lösungen mit steigender Basizität durch Zusatz von 2 bis 9 ccm 1/10 n-NaOH erhalten werden, als auch teilweise ausgefällte Lösungen durch Zusatz von 10 bis 16 ccm 1/10 n-NaOH.

Als Grenze zwischen diesen beiden Phasen wurde der absolut neutrale Punkt<sup>2)</sup> durch Zugabe von 9 ccm 1/10 n-NaOH ermittelt, d. i. jener Punkt, bei dem gerade die erste Spur einer beginnenden Ausflockung eintritt und nennt man diesen Punkt daher den Ausflockungspunkt. Aber auch über ihn hinaus konnte in den teilweise ausgefällten und filtrierten Lösungen eine steigende Basizität der Lösungen festgestellt werden, die in diesem Teil von 76 auf 86 sich erhöhte. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe können aus der Tabelle (II) ersehen werden.

3) Schliesslich wurde noch in einer dritten Versuchsreihe der Einfluss der verschiedenen Reduktionsmittel auf die Ausflockungszahl und Basizität ermittelt. Diese Versuch wurden derart durchgeführt, dass je 50 ccm einer 1/5 mol. Kaliumbichromat-Lösung mit 41,5 ccm einer 2 normalen Säure (HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) unter zugabe der

---

1) Unter Basizität eines Chromsalzes versteht man nach Grasser (Coll. 1921, 615, 319) die Anreicherung an Hydroxylgruppen in einem Chromsalz; sie wird verschiedenartig zum Ausdrucke gebracht, und zwar nach PAESSLER, STIASNY, SCHORLEMMER oder nach amerikan. Art (Verhältnis von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zu Säure), welche in dieser Arbeit benutzt wurde. Für die vorliegenden Zwecke erwies sich jene  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Bestimmungsmethode als bequemste, welche die saure Chromsalzlösung durch Oxydation mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  in Chromat überführt und letzteres jodmetrisch ermitteln lässt. Die Säure wurde dagegen nach PROCTER durch Titration mit n-NaOH und Phenolphthalin in der siedend heissen Lösung bestimmt.

2) Unter absoluter Neutralität hier jener Zustand der Chromsalze gemeint, der noch zu löslichen basischen Salzen führt, der also durch die Ausflockung charakterisiert ist:

erforderlichen Reduktionsmittel<sup>(22)</sup> durch zweistündiges Kochen reduziert und die reduzierten Lösungen nach erfolgter Reduktionsbeendigung und abkühlung mit Wasser auf je 250 ccm aufgefüllt wurden. Die Ausflockungszahl wurde nun in je 25 ccm dieser Lösung durch Titration mit 1/10 n-NaOH wie üblich festgestellt. Bei jedem Reduktions-Mittel wurde sowohl Salzsäure als auch Schwefelsäure herangezogen, weil in allen Fällen sowohl Basizität als auch Schwefelsäure herangezogen, weil in allen Fällen sowohl Basizität als auch die Ausflockungs-Zahl wesentlich beeinflusst wurden. Die einzelnen Lösung wurden noch der quantitativen Analyse unterworfen und es konnten derart Gehalte an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  von 0,55 bis 0,63% an Säure (Cl,  $\text{SO}_3$ ) von 0,82 bezw. 0,83 bis 1,91 bezw. 2,32 und Basizitäten von 76,7 bis 30,0 herab ermittelt werden. Die Ausflockungs-Zahlen schwankten demgemäss von 7,5 bis 33,0, keine Ausflockungs Zahl wurde nur durch die Reduktion mit Oxalsäure erhalten, da hier Komplexsalzbildung stattgefunden hatte. Aus Tabelle (111) sind wieder die Einzelheiten ersichtlich.

## II. Dialyse

Die in der vorausgehenden Versuchsreihe gewonnenen reduzierten Chromsalzlösungen wurden wie dort nach erfolgter Reaktion auf 250 ccm aufgefüllt und je 25 ccm dieser Stammlösung mit jener der berechneten Ausflockungszahl erforderlichen Menge 1/10 n-NaOH versetzt und nun wieder auf 100 ccm aufgefüllt. 50 ccm dieser letztgenannten Lösungen wurden in einer Schleicher'schen Dialysier-Hülse<sup>1)</sup> durch einhängen in destilliertes Wasser unterworfen. Nach je 24 bezw. 48 Stunden wurde das gesamte Dialysat gegen frisches Wasser gewechselt und derart vier verschiedene Dialysate erhalten; sie alle wurden nach erfolgter Oxydation jodometrisch mit 1/100 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  auf ihren Chromgehalt und acidimetrisch auf ihren Säuregehalt (HCl) untersucht. Die Ergebnisse dieser verschiedenen Untersuchungen sind in den Tabellen IV-XVI niedergelegt; die daraus entwickelten zwei Diagramme (D. A. und B.) zeigen den verschiedenen Dialysen-Verlauf.

An diese Versuchsreihe wurden noch zwei weitere Versuche angeschlossen und zwar je eine Dialyse mit der sauren Chromalaun-Lösung

---

1) Da für den Ausfall der Dialyse ausser der Gleichartigkeit der Dialysier-Membran vor Allem oberfläche und Volumen der zu dialysierenden Flüssigkeit massgebend sind, entsprechen die exakt übereinstimmenden Hülsen diesen Anforderungen vollständig.

und der basischen Koreon-Lösung; letztgenanntes Produkt stellt eine technisches Chromgerbsalz der chemischen Fabrik Röhm & Haas in Darmstadt vor, wie es Kraft seiner geeigneten Basizität bereits ohne weiteres als gerbendes Chromsalz Verwendung findet. Die Ergebnisse dieser zwei Versuche sind in den Tabellen XVIII und XIX niedergelegt.

### III. Diffusion

Um die Gerbgeschwindigkeit<sup>(23)</sup> eines Chromsalzes zu messen, kann man die Chromsalze auch in Gelatinegallerte diffundieren lassen. Zu diesem Zwecke wurden Eproutetten mit einer 6 ccm hohen Schicht einer 5% igen, mit einer Spur Alkali basisch gemachten und mit Phenolphthalein versetzten Gelatinegallerte erfüllt und auf diese die gerbende Chromsalzlösung überschichtet. Im Verlaufe der Diffusion tritt hydrolytische Spaltung der Chromsalzlösung ein, der saure Bestandteil entfärbt die rote Gelatineschicht, das basische Chromsalz gerbt die erstere. Nach 12 tägiger Einwirkungsdauer wurde die Länge der durch Chrom gegerbten Gelatineschicht in mm gemessen und diese durch Kochen mit Wasser der Hydrolyse unterworfen. Als Mass für den Grad der Gerbung (Intensität der Gerbung) kann die Hydrolysen-Dauer angesehen werden<sup>(24)</sup>. Ebenso kann nach beendeter Hydrolyse das Hydrolysat auf einen eventuellen Gehalt an Eiweisssubstanz geprüft werden indem man es mit dem Eiweiss-Reagenz nach GRASSER\* versetzt und darauf achtet, ob eine Trübung oder Fällung eintritt. Der Verlauf der Hydrolyse kann schliesslich noch qualitativ derart verschiedenartig sein, als die chromgegerbte Gelatine entweder vollständig, teilweise oder nicht gelöst wird; je stärker die Gerbintensität ist, desto schwieriger tritt die Hydrolyse der gebildeten Chromgelatine ein. In dieser Versuchsreihe, bei welcher 13 verschiedene anorganische und organische Reduktionsmittel Verwendung gefunden hatten, konnten einerseits Längen der gegerbten Schicht von 18 bis 60 mm, anderseits eine Hydrolysen-Dauer von 3 bis 29 Stunden ermittelt werden. Der Vergleich der Gerbintensität dieser 13 verschiedenen Lösungen konnte dadurch gemacht werden, dass alle Chromsalze auf jene Basizität gebracht werden, dass gerade Ausflockung eintrat und dass alle auf einen Gehalt von 1%

---

\*) Lösung von Tannin in verd. Essigsäure unter Zusatz von Natriumacetat als Ausflockungsmittel.

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  eingestellt waren. Der Verlauf dieser Versuche ist aus Tabelle XX und der dazugehörigen Photographie ersichtlich.

---

Zwei weitere Versuchs-Reihen der Diffusion beschäftigten sich damit, den Einfluss der Basizität einer Chromalaun-Lösung auf die Diffusion derselben durch Gelatinegallerte festzustellen. Es wurde zu diesem Zwecke dieselbe Versuchs-Anordnung wie im ersten Dialyse-Versuch getroffen, die jeweils angewandten 10 ccm der 1% igen Chromalaunlösung wurden aber mit a) rasch steigenden Mengen einer 1/10 n-NaOH (von 3 bis 27 ccm) und b) mit 1 bis 5,2 ccm 1/10 n-NaOH versetzt, um den successiven Einfluss der Basizität auf die Diffusion festzustellen. Es konnte auch hier festgestellt werden, dass steigende Basizität verminderte Längen der vom Chromsalz durchdrungenen Gelatineschichten verursacht. Die Tabellen XXI und XXII und die dazugehörige Photographie zeigen die Ergebnisse.

#### IV. Beeinflussung der pH-Werte

##### 1) Einfluss des Reduktionsmittels auf die pH-Werte

Um den Einfluss eines Reduktionsmittels auf die mit Hilfe derselben aus Chromsäure hergestellten Chromsalze festzustellen, wurde die Chromsäurelösung mit den bereits oben genannten 13 anorganischen und organischen Reduktionsmitteln zu Chromsalzlösungen reduziert und auf 1%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt eingestellt. Die Basizität dieser Salzlösungen schwankte von 30 bis 76,7 und wurden pH-Werte<sup>1)</sup> von 1,23 bis 5,40 festgestellt; letztere waren natürlich mit der ersteren nicht in dem Sinne identisch, als ein fallender Wert der Basizität auch ein Ansteigen der pH-Werte mit sich brachte. Dieselbe fehlende Übereinstimmung konnte auch zwischen den pH-Werten und der Ausflockungszahl festgestellt werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungs-Reihe sind auf Tabelle XXIII zusammengestellt.

##### 2) Einfluss der Neutralsalze auf die pH-Werte

Zu einer basisch gemachten Chromalaunlösung mit einem Gehalt

---

1) Der pH-Wert kann bekanntlich mittels kolorimetrischer und elektrometrischer Methoden bestimmt werden. (vergleiche MICHAELIS: Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin 1924); für die vorliegende Untersuchung kam letztere Methode mit Hilfe der Gaskette zur Anwendung.

an 1%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und einer Ausflockungszahl von 4,1 wurden, jeweils steigende Mengen neutraler Salze (5 bis 40 ccm mol. Lösungen) zugesetzt und der pH-Wert festgestellt. Die Beeinflussung des letzteren durch die Chloride, Sulfate und Nitrate von Natrium, Kalium, Ammonium und Magnesium konnte divergierend ermittelt werden und zeigen die Tabellen XXIV und XXIVa und die dazu gehörigen zwei Diagramme (C und D) die Ergebnisse. Man ersicht hieraus, dass die Kationen kaum, wohl aber die Anionen von Einfluss sind. (Beim Studium über die Einwirkung der Anionen und Kationen wurden nur die Salze der Alkalien und des Magnesiums herangezogen, da andere Neutralsalze gerbereichemisch nicht in Betracht gezogen werden können; derart beschränken sich auch die vorliegenden Ergebnisse auf diese gerbereichemisch allein wichtigen Salze.) Bei den letzteren konnte gefunden werden, dass das Anion  $\text{NO}_3'$  eine ziemlich gleichmässige Verminderung des pH-Wertes bei steigendem Anionengehalt zur Folge hat. Dagegen vermögen mässige Cl-Anion-Mengen (bis zu 20 bzw. 30 ccm mol. Lösung) den pH-Wert herabzusetzen, grössere Mengen aber wieder eine Vergrösserung dieser Werte zur Folge haben. Dass  $\text{SO}_3$ -Anion vermag bei allen untersuchten Salzen mit zunehmenden Mengen eine Erhöhung der pH-Werte mit sich zu bringen.

#### V. Adsorption

Hautpulver für die Adsorptions-Versuche. Rohhaut wurde durch achttägiges Einhängen in Wasser haarlässig gemacht, die Haare abgeschabt und die Blösse getrocknet. Letztere wurde mit Hilfe einer Raspelmaschine in ein grobfaseriges Pulver verwandelt; seine chemische Zusammensetzung beträgt;

|                   |                |
|-------------------|----------------|
| Hautsubstanz..... | 82,26% (5,614) |
| Fett.....         | 0,67%          |
| Wasser .....      | 16,85%         |
| Asche.....        | 0,23%          |

Die Hautpulver, das also aus nicht geäscherter Blösse erzeugt worden war, wurde deshalb für die vorliegenden Versuche herangezogen, weil es vollständig kalkrein ist und nur jenen minimalen Aschegehalt (0,23%) aufweist, der dem natürlichen Aschegehalt der Haut entspricht. Durch das Vermeiden alkalischer Flüssigkeiten beim Enthaarungsprozess wurde auch der Gehalt an Hautsubstanz weitgehendst erhalten und dadurch die Wirkung dieses Hautpulvers wesentlich erhöht.

Die vorliegende Untersuchung, welche eine erweiterte Fortsetzung

einer vorausgehenden, kurzen Arbeit vorstellt<sup>(50)</sup>, hatte insbesondere den Zweck den Verlauf der Adsorption von gerbenden Chromsalzlösungen durch Hautpulver an Hand der Adsorptions-Formeln zu kontrollieren. Zu diesem Zwecke wurden die drei oben genannten Adsorptions-Formeln den Rechnungen zugrunde gelegt und aus der Gestalt der Kurven, welche die Diagramme ergaben, auf den Verlauf der Adsorption geschlossen. Während die Gleichung nach FREUNDLICH stets die Form der ansteigenden Geraden annimmt, jene nach LAGERGREN die Form der absteigenden Geraden, konnten mit Hilfe der gesetzmässig unbekanntes Adsorption meist gebogene (kreisförmige) Linien erhalten werden. Letzteres wurde in einzelnen Fällen stets dann erhalten, wenn höhere Konzentrationen vorliegen und soll später noch näher darauf eingegangen werden. Die Adsorptions-Versuche wurden in allen Fällen derart durchgeführt, dass eine bestimmte Menge der Versuchslösung, d. i. 100 ccm angewandt wurde, was durch Verdünnen der Versuchslösung mit Wasser auf 100 ccm erreicht wurde. Die Versuchslösung selbst enthielt stets genau bekannte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - und  $\text{SO}_3$ -Mengen und wurden beide aufeinander als Basizität gegenüber dem Säuregehalt berechnet. Die Adsorption wurde stets mit 100 ccm der Lösung gegenüber 5 g Hautpulver vorgenommen und zwar durch Schütteln während der Zeit von 2 bzw. 3 Stunden. Nach beendeter Adsorption wurde die in der Flüssigkeit verbliebene  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - und Säure-Menge ( $C_2$  und  $C_2'$ ) bestimmt und von der ursprünglich vorhandenen Menge ( $C_1$  und  $C_1'$ ) in Abzug gebracht, wodurch die von 5 g Hautpulver adsorbierte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - und Säure-Menge ( $X_0$  und  $X_0'$ ) berechnet werden konnte; für die weitere Berechnung wurde noch der Wert  $X_1$  und  $X_1'$  festgestellt, das sind jene in 1 g Hautpulver adsorbierte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - und Säure-Mengen.

Für den vergleichenden Versuch bezüglich der Anwendbarkeit der drei Formeln wurde eine Chromalaun-Lösung benutzt, die Resultate dieser Adsorptions-Versuche sind in den Tabellen XXV-XXVb bzw. im Diagramm (C) dazu niedergelegt. Das eigentümliche Verhalten, welches hierbei die  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung zeigt, kann aus der Tabelle XXVI und dem dazugehörigen Diagramm (D) ersehen werden. Schliesslich wurde noch eine Reihe von Adsorptions-Versuchen mit dem technischen Gerbsalz Koreon vorgenommen und für dieses die Menge an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und Säure ( $C_2$ ,  $C_2'$ ,  $X_0$ ,  $X_0'$ ,  $X_1$  und  $X_1'$ ) bestimmt; die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Tabellen XXIX und XXX bzw. in dem dazugehörigen Diagramm (G) niedergelegt.

Ein weitere Versuchsreihe, die mit basisch gemachter Chromalaun-

Lösung (106,19%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  auf Säure berechnet) durchgeführt wurde, sollte noch den Einfluss der Erwärmung der Chromsalzlösung zum Gegenstand haben. Zu diesem Zwecke wurden Lösungen von Zimmertemperatur und von  $40^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $80^\circ$  und  $100^\circ$  C erhitzten und wieder abgekühlten Lösungen auf 5 g Hautpulver zwei Stunden lang zur Wirkung gebracht, um so den Einfluss einer unmittelbar der Adsorption vorausgehenden Erwärmung auf die Adsorption festzustellen. In allen Fällen wurde wieder der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - und  $\text{SO}_3$ -Gehalt ermittelt und zeigt Tabelle XXX die Ergebnisse dieser Versuchs-Reihe.

Die nächste Versuchs-Reihe hatte den Zweck, den Einfluss der Adsorptions-Zeit auf deren Verlauf festzustellen. Um diese zu ermitteln, wurde einerseits eine mit Natriumthiosulfat reduzierte, schwefelsäurehaltige Chromsäure-Lösung zwei Stunden lang der Adsorption mit 5 g Hautpulver und dann vier Stunden lang unterworfen; die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in den Tabellen XXXI und XXXII und in dem dazugehörigen Diagramm (H) ersichtlich. Ferner wurde eine basisch gemachte Chromsulfat-Lösung je zwei bzw. drei Stunden lang der Adsorption unterworfen; die Ergebnisse dieser zwei Versuchsreihen sind in den Tabellen XXXIII und XXXIV und im Diagramm (I u. T) ersichtlich.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde Chromalaun-Lösung mit steigender Basizität für die Adsorptions-Versuche herangezogen; es wurden Basizitäten von 62, 34%, 76, 69%, 86, 58%, und 106, 65%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (berechnet auf Säure) angestellt und mit jeder derselben sechserlei Verdünnungen von 15: 100 bis 40: 100 vorgenommen, bevor sie der Adsorption unterworfen wurden. Die Ergebnisse sind in den Tabellen (XXXV)-(XXXVIII) und in zwei Diagrammen (K-N) veranschaulicht.

Um den Einfluss des Reduktionsmittels bei der Herstellung einer Chromsalzlösung aus Chromsäure auf die Adsorption festzustellen, wurde Chromsäure mit den verschiedenen anorganischen und organischen Reduktionsmitteln zu Chromsalz reduziert und mit Natriumhydroxyd entsprechend basisch gemacht. Alle so erhaltenen Chromsalzlösungen wurden nun in je sechs verschiedenen Konzentrationen (15: 100 bis 40: 100) der Adsorption unterworfen; die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in den Tabellen (XXXIX-L) und in den dazugehörigen Diagrammen (O-Z) niedergelegt.

In einem Weiteren Versuche sollte ein eventuell auftretender Unterschied in der Grösse der Adsorptions-Konstanten festgestellt werden, der sich dann ergibt, wenn einerseits HCl, andererseits  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angewandt

worden war; die Ergebnisse dieser Kombination sind aus Tabellen (XLI und XLII) ersichtlich.

Alle praktischen Ergebnisse der vorliegenden Versuchs-Reihen wurden schliesslich mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate arithmetisch überprüft und deren Werte in Vergleich gestellt mit den ersteren, um derart das theoretische bezw. praktische Verhalten der Adsorptions-Vorgänge in Sinne der Gleichungen nach FREUNDLICH bezw. LAGERGREN zu ermitteln und eventuellen auftretende Differenzen zahlenmässig festzustellen.

In der Tabelle (LI) ist eine Zusammenstellung der Konstanten  $\log K$  und  $1/n$  der Freundlich'schen Adsorptions-Kurve gebracht, der auch Basizität und Ausflockungszahl der mit den verschiedenen Reduktionsmitteln erzeugten Chromsalze beigefügt ist; diese Tabelle dient der besseren Übersicht über die Ergebnisse der letztdurchgeführten Versuchsreihe.

Eine grössere, diese Arbeit abschliessende Versuchsreihe beschäftigte sich damit, den Einfluss der inerten Salze auf die Adsorption qualitativ und quantitativ zu untersuchen. Es wurde vor allem der Einfluss zunehmender Mol-Mengen ( $1/2$ – $2$  Mol) von Neutralsalzen, d. s. NaCl und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  auf die Adsorption von Chromalaunlösung durch Hautpulver untersucht und finden sich die Ergebnisse dieser Reihe in den Tabellen (LII–LVIII) und in den vier dazugehörigen Diagrammen (A'–F'); Tabelle (LIX) bringt eine Zusammenstellung der Adsorptions-Konstanten nach FREUNDLICH, wie sie durch die beiden Neutralsalze in den Mengen von  $1/2$  bis  $2$  mol beeinflusst werden.

Als nächste in diesen Abschnitt der Neutralsalz-Beeinflussung gehörige Reihe wurde jene durchgeführt, welche den Einfluss einiger Natriumsalze ( $1/2$  mol) auf die Adsorption von basischem Chromsulfat durch Hautpulver untersucht. Tabelle (LX). Ferner wurden Salze verschiedener Kationen bezw. Anionen einer basischen Chromchlorid-lösung zugesetzt und der Einfluss dieser Salze auf die Adsorption ermittelt. Tabelle (LXI und LXII) und Diagramme (G' und H'),

Um endlich den Einfluss der Salz-Konzentration auf die Adsorption festzustellen, wurde je drei verschiedene Chloride und Sulfate und zwar der Kationen Natrium, Kalium und Magnesium in Mengen von  $1$  bis  $4$  mol herangezogen und von den Chromsalzen nach erfolgter Adsorption der Chromgehalt und der Anionengehalt (Cl und  $\text{SO}_3$ ) festgestellt. Die Tabellen (LIII–LVIII) und zwei dazugehörige Diagramme (I' und L') zeigen die Ergebnisse dieser Versuchsreihe.

## Theoretische Schlussfolgerungen

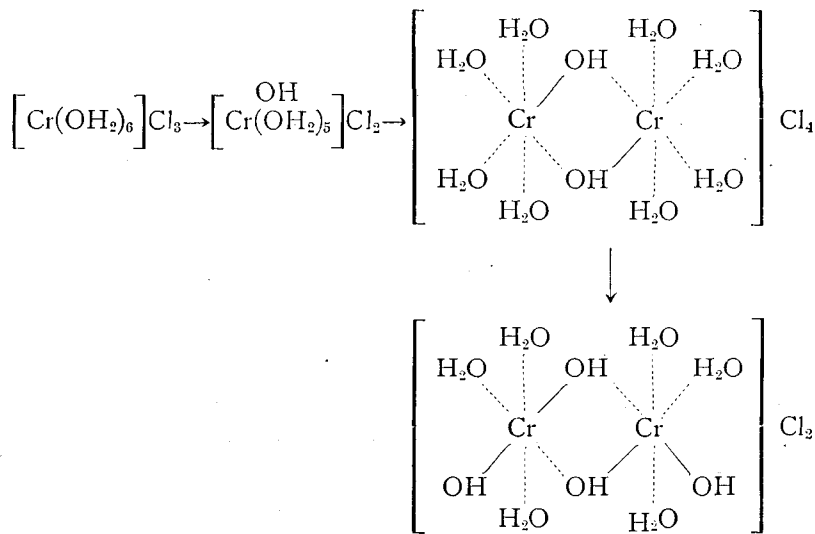
### I. Ausflockung

Bei der Ausflockung von Chromsalzlösung mit Hilfe einer Natriumkarbonatlösung erfordern kalte Lösungen mehr Karbonat als heisse Lösungen, weil in der ersteren  $\text{CO}_2$  besser löslich bleibt als in heisser Lösung und daher die Acidität eine höhere ist. Für die Praktische Ermittlung der Ausflockungszahl verwendet man daher stets eine Hydroxydlösung (z. B.  $\text{NaOH}$ ). Bei den Versuchen der vorliegenden Untersuchung wurde ebenfalls  $\text{NaOH}$ -Lösung als Ausflockungsmittel benutzt und konnte festgestellt werden, dass höhere Temperaturen grössere Alkalimengen erfordern. Dieses Verhalten muss wohl auf die Bildung komplexer Chromsalze, der sog. Hydroxo-Verbindungen<sup>(57)</sup> zurückzuführen sein. Eine Ausflockung beginnt bei einer Basizität von ca. 39% (also wenn etwa 1 mol Alkali pro 1 Cr zugesetzt ist) und es entsteht ein Hydroxopentaquochromichlorid, das seinerseits weiter hydrolysiert wird und dabei Chromhydroxyd neben Spuren von Dihydroxotetraquochromichlorid bildet. Bei gewöhnlicher Temperatur Verursachen Zusätze von drei mol Alkali eine völlige unlösliche Ausscheidung des Hydroxyds, welches sich durch grosse Unlöslichkeit auszeichnet (nach BJERRUM beträgt das Löslichkeitsprodukt  $54 \times 10^{-32}$  bei  $17^\circ \text{C}$ ).

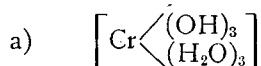
Die bei einer Basizität von ca. 30% auftretende Trübung verschwindet bei etwa einhalbstündigem Stehen wieder und man kann die nun klar gewordene Lösung weit über 70% basisch machen, ohne dass sie ausflockt. Auch Chromchloridlösungen, die heiss bereitet oder von dem Alkalizusatz vorübergehend erhitzt wurden, können über 40% basisch gemacht werden, ehe sie die beim Stehen wieder verschwindende Ausflockung erleiden. Man kann also durch ein langsames Zusetzen von Alkali die Hydroxoverbindung verolen<sup>(45) (58)</sup> und erreicht dadurch die Bildung hochmolekularer Aggregate, die semikolloide bzw. kolloide Teilchengrösse besitzen und durch ihre elektrische Ladung der Ausflockung, d. i. ein Zusammentreten mehrerer Einzelteilchen zu makroskopischen Teilchen entgegenwirken. Man kann auf diese Weise klare Lösungen von Verbindungen erhalten, in denen der Gehalt verolter Hydroxylgruppen pro 1 Chrom gross, der Gehalt von Anionen pro 1 Chrom aber nur gering ist. Setzt man aber das Alkali rascher zur kalten Lösung als die Verolung fortschreitet, so gelangt man vorzeitig zu Ausflockungen, die grössere oder geringere Lebensdauer aufweisen.

Zur endgültigen Ausflockung gelangt man schliesslich, wenn die Molekülaggregate so gross und ihre Ladung so klein werden, dass dem Zusammentreten der Einzelteilchen zu grösseren Partikeln kein genügender Widerstand mehr entgegengesetzt wird. Bei ungeladenem, völlig anionfreiem, stark veroltem und hochmolekularem Chromhydroxyd muss ein solcher Fall vorliegen, die Ausflockung erfolgt aber schon vor Erreichung dieses Reaktions-Endpunktes.

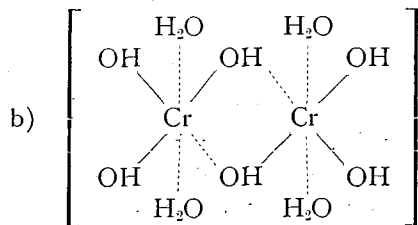
Diese Verolung verläuft bekanntlich z. B. folgendermassen:



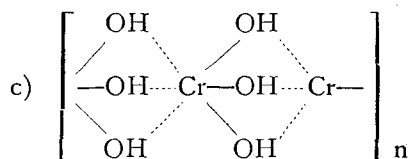
Die Verolung, die also beim Altern des frischgefällten Chromhydroxyd auftritt, kann nach Stiasny durch folgende drei Strukturformeln charakterisiert werden:



löslich in Essigsäure und Salzsäure; Trihydroxotriaquochrom,



löslich in Salzsäure, unlöslich in Essigsäure; Tetrahydroxotetraquodiol-Chrom.



unlöslich in Salzsäure und Essigsäure; Polyol-Chrom. Von diesen drei Verbindungen enthält also a) nur Hydroxo-Gruppen, b) Hydroxo- und Ol-Gruppen c) nur Ol-Gruppen.

Aus der vergleichenden Untersuchung zwischen Basizität und Ausflockung kann die theoretisch gut erklärliche Tatsache erkannt werden, dass steigende Basizitäten erhöhte Alkalimengen bedingen, solange es sich um klarlösliche Chromsalze handelt. Wichtig ist aber der Umstand, dass Alkali-Zusätze über jener Menge, welche den Ausflockungspunkt vorstellen, zwar vermehrte unlösliche Niederschläge in dem Masse bilden, als die Alkali-Menge zunimmt, dass aber weder die Menge der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Niederschläge noch jene der Basizität äquivalent sind. Stelle ich in meinem Versuchsbeispiel (Tabelle II) eine diesbezügliche Untersuchung an, so können wir folgendes feststellen: Nach erreichter Ausflockung entsprechen je 2 ccm 1/10 n-NaOH (bei Mengen von 10 bis 16 ccm):

| $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Verminderung<br>in der Lösung | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Zunahme<br>im Niederschl. | Zunahme der<br>Basizität |
|--|--|--------------------------|
| 4,1 mg   | 4,1 mg   | 1,36                     |
| 24,0 „   | 24,0 „   | 0,89                     |
| 17,8 „   | 17,8 „   | 7,73                     |

Diese Zahlen zeigen also, dass gleicher Alkalizunahme durchaus nicht gleiche  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Mengen entsprechen; aber auch die Basizität zeigt auffallende Divergenzen in ihrem durch zunehmende Alkalimengen bedingten Entstehen. Eine Erklärung dieser Unregelmässigkeiten können wir wohl nur durch die Bildung komplexer Aquo- und Ol-Verbindungen finden, ohne Näheres darüber aussagen zu können.

Dass Ausflockungszahl und Basizität durch die verschiedenen Reduktionsmittel stark beeinflusst werden, ist aus dem Chemismus des Reaktionsverlaufes wohl ohneweiters verständlich. Einerseits handelt es sich um säurehaltige Mittel, andererseits aber um die durch die Oxydation dieser Stoffe entstandenen Säuren. Interessant ist hier aber der Umstand, dass z. B. die verschieden erprobten Zuckerarten (Milchzucker, Glukose, Dextrin, lösl. Stärke) ganz verschiedene Basizität erzeugen, welche bei 44, 66 bis 51, 62 liegen.

Auch die Wertigkeit eines Alkohols, z. B. des einwertigen Methylalkohols und des dreiwertigen Glyzerin geben Unterschiede in der Basizität von 59,55 und 51,81. Auffallend tiefe Werte erzeugt Oxalsäure, was bei diesem Reduktionsmittel wohl auch darin gelegen sein dürfte, dass es komplexe Chromsalze erzeugt, deren Ausflockungszahl  $\infty$  ist. Selbstverständlich beeinflusst auch die Art der die Reduktion erleichternden Säure, in unserem Falle also Salzsäure und Schwefelsäure, sowohl Basizität als auch die Ausflockungszahl und findet sich in der vorliegenden Versuchsreihe kein einziger Fall, wo Salzsäure und Schwefelsäure bei ein und demselben Reduktionsmittel die gleichen Werte ergeben hätte. Die geringste Differenz in der Ausflockungszahl konnte bei der löslichen Stärke (0,2), die grösste bei Natriumsulfit (3,7) und Glyzerin (3,5) festgestellt werden. Die kleinste Differenz in der Basizität konnte bei Glukose (0,80), die grösste bei der löslichen Stärke (21,29) ermittelt werden.

## II. Dialyse

Um den Einfluss eines Reduktionsmittels bei der Herstellung eines Chromsalzes auf dessen gerberische Eigenschaften zu erproben, eignet sich besonders die Prüfung des Chromsalzes auf seine Dialyse. Durch Zusatz von Salzsäure zu Kaliumbichromat wird aus letzterem Bichromsäure frei, während sich das Cl an das Kalium zu KCl bindet. Die Bichromsäure wirkt nun sekundär auf das organische Reduktionsmittel unter Überführung in dessen Oxydation-Produkt ein, es entstehen aliphatische Säuren bzw.  $\text{CO}_2$ . Die zur Untersuchung gekommenen Salze der schwefligen Säure bzw. letztere für sich angewendet, oxydieren sich unter Bildung von Schwefelsäure. Unterwerfen wir also die Reduktionsprodukte der Dialyse, so werden die kristallinen Bestandteile, d. s. das gebildete Chromsalz einer aliphatischen Säure neben Kaliumchlorid und die überschüssige aliphatische Säure bzw.  $\text{SO}_2$  in das Dialysat übergehen. Vereinfacht man nun die quantitative Untersuchung

der Dialysate derart, dass man einerseits den  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt, andererseits den Säuregehalt titrimetrisch bestimmt und letzteren nur als Acidität, z. B. berechnet auf Cl anführt, so kommt man zu einem Zahlenmaterial, das für eine vergleichende Untersuchung des verschiedenen Verlaufes der Dialysen solche Näherungswerte ergibt, dass man einige theoretische Schlüsse daraus ableiten kann. Letztere können besonders an Hand des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - und Cl-Diagramm behandelt und folgendes fest gestellt werden :

Die dialysierte Chromsalzemenge beträgt bereits nach 24 Stunden den siebenten Teil bis die Hälfte der Gesamtmenge, je nach dem welche Oxydations-Produkte sich gebildet haben und damit welche Chromsalze entstanden sind. Es zeigt sich, dass die Sulfit die geringste, das Oxalat eine mittlere, jene Salze der Carbonsäure, die aus Hydroxylamin entstehen, die grösste Anfangsgeschwindigkeit in der Dialyse aufweisen. Diese rasche Dialyse hält bis etwa 48 Stunden an, um dann in eine allmählich gemässigte überzugehen. Auffallend klein bleibt die Gesamtmenge des dialysierten Chromsalzes nach 120 Stunden beim Thiosulfat, das Laktat und Oxalat fällt nicht viel grösser aus, mittlere Werte nehmen die Sulfit an, das Formiat und die Carbonsäuresalze aus dem Hydroxylamin erreichen die höchsten Werte. Als Grenzwerte bleiben also das Sulfit aus dem Thiosulfat gebildet und die Carbonsäuresalze aus dem Hydroxylamin gebildet charakteristisch. Von dem dialysierten Säuremengen ist die Oxalsäure am auffälligsten durch ihren geringen Endwerte, die Sulfit weisen auch hier mittlere Endwerte auf, den grössten Endwert ruft aber das Oxydationsprodukt des Milchzuckers hervor. Im übrigen ist auch bei der Säure-Dialyse die grösste Übergangsmenge nach 24 Stunden festzustellen, sie hält noch bis 48 Stunden an, um dann schneller oder langsamer in der Dialysen-Geschwindigkeit abzunehmen.

Jedenfalls zeigen aber sowohl die basischen als auch die sauren Bestandteile dieser Reduktionsprodukte eine ganz verschiedene Dialysen-Geschwindigkeit. Da diese mit der Diffusions-Geschwindigkeit, welche später besprochen werden soll, in gewissem gerbereichemischen Zusammenhange steht, ist dieses verschiedene Verhalten des Chrom- und Säure-Anteils bei der Dialyse von wesentlichem Einfluss auf das Verhalten der Chromsalze bei der Gerbung. Es kann somit aus dieser Untersuchung ersehen werden, dass das Reduktionsmittel auf die gerberischen Eigenschaften der Chromsalze von wesentlichem Einfluss ist, abgesehen von den dabei entstehenden sekundären Produkten, welche

neben dem verschiedenen Anion der gebildeten Chromsalze zur Wirkung gelangen.

### III. Diffusion

Auch bei dieser Versuchsreihe die oben genannten Reduktionsmittel herangezogen und die damit erzeugten Chromsalze der Diffusion durch Gelatine-Zylinder unterzogen. Die Lösungen wurden vorher durch Anneutralisieren auf ihren Ausflockungspunkt gebracht. Diese Untersuchung ergab folgende Resultate:

Die geringste Diffusions-Geschwindigkeit wies jenes Salz auf, das mit Hilfe von Glycerin reduziert worden war, die grösste Diffusions-Geschwindigkeit wies dagegen das Oxalat auf und ist diese insbesondere darauf zurückzuführen, dass es sich hierbei um Komplexsalze handelt, die also verminderte Gerbkraft aufweisen und dadurch ohne vorzeitig Fixierung grössere Gelatine-Schichten durchwandern können. Alle anderen Reduktions-Mittel weisen mittlere Diffusions-Geschwindigkeiten von 2,50 bis 4,60 auf.

Die durch diese Versuche gebildeten Chromgelatinen auf ihre Gerbintensität dadurch geprüft, dass sie der wässrigen Hydrolyse unterworfen wurden, zeigten wieder, dass alle einen hollständigen Gerbeffekt erreicht hatten, dass aber die verschiedenen Produkte eine verschiedene Hydrolysen-Festigkeit aufweisen. Charakteristisch war hier wieder, dass das komplexe Chromsalz, wie es aus Oxalsäure erhalten wurden, eine sehr bedeutende widerstandsfähige Chromgelatine zu erzeugen vermag.

Alle Hydrolysate ergaben eine positive Eiweissreaktion, d. h. die Chromgelatine wurde bei der Hydrolyse in ihre Komponenten gespalten oder zu Aminosäuren abgebaut.

Die nächste Untersuchung bezog sich auf den Einfluss der Basizität einer Chromalaunlösung bei der Diffusion derselben durch Gelatinegallerte. Diese Untersuchung wurde derart angestellt, dass in der ersten Versuchsreihe 0 bis 27 ccm 1/10 n-NaOH, in der zweiten nach Erreichung des Ausflockungs-Punktes (Zusatz von 3 ccm n-NaOH) noch um je 0,2 ccm successive ansteigende Mengen bis 5,2 ccm n-NaOH der 1% igen Chromalaunlösung zugesetzt wurden.

In beiden Reihen konnten nun übereinstimmend festgestellt werden, dass steigenden Basizitäten gleichmässig verminderte Längen der durchdrungenen Gelatine-Schichten entsprechen, was seine Erklärung darin findet, dass höherbasische Chromsalze eine grössere Gerbintensität aufweisen, womit wieder ein rascheres und intensiveres Angerben der

Gelatine zusammenhängt, also grössere Chromsalzmengen vorzeitig adsorbiert werden und derart deren Weiterwanderung in tiefere, von Chromsalzen noch unberührten Schichten zum Teil aufgehoben wird; hohe Basizitäten in diesem Versuche entsprechen also dem praktischen Effekt der Totgerbung, die sowohl bei pflanzlicher als auch anorganischer, besonders Chromgerbung, häufig eintritt.

Unterwirft man die von den basischen Chromsalzen durchdrungenen Gelatineschichten der Wässrigen Hydrolyse, so kann man feststellen, dass bis zum Ausflockungspunkt wesentlich kürzere Hydrolysenzeiten erforderlich sind als nach demselben. Der Ausflockungspunkt teilt vielmehr die Hydrolysendauer in zwei Gruppen, (etwa 5 und 9 Stunden), die also um 40% auseinander liegen. Sie beweisen, dass höher basische Salze zwar wesentlich langsamer, aber auch mit grösserer Gerbintensität gerbend wirken und erklärt sich daraus auch das Totgerben bzw. die Bildung einer spröden Lederoberfläche bei zu basischer Gerbung. Bemerkenswert sei noch, dass natürlich auch bei diesen Gerbversuchen die Gelatine jene periodischen Schichtungen aufweist, wie sie von MÖLLER bereits mehrfach festgestellt wurden.

#### **IV. Einfluss der Reduktionsmittel auf den pH-Wert**

Jene Versuchsreihe, welche den Einfluss der Reduktionsmittel auf den pH-Wert der resultierenden Chromsalze ermittelte, erbrachte den Beweis des bereits oben Festgestellten, dass die Oxydations-Produkte zwar stets Säuren vorstellen, diese aber sich mit den basischen Chromsalzen zu Verbindungen verschiedener Acidität (bzw. Alkalinität) verbinden; letztere schwankt hierbei von 1,23 bis 5,40. Charakteristisch war auch hier wieder, dass das mit Hilfe von Oxalsäure erzeugte komplexe Chromsalz einen auffallend niederen pH-Wert aufweist.

#### **V. Einfluss der Neutralsalze auf die pH-Werte**

Der Einfluss der Neutralsalze auf die pH-Werte einer basischen Chromsalzlösung wurde bereits oben erwähnt und konnte er in der vorliegenden Untersuchung seine Bestätigung finden. Wie STIASNY<sup>(54)</sup> bereits seinerzeit feststellte, erniedrigen Chloride und erhöhen Sulfate die pH-Werte der Chromsalze, in der vorliegenden Untersuchung konnten allerdings für grosse Zusätze von NaCl und KCl wieder teilweise Erhöhungen der ursprünglich erniedrigten pH-Werte konstantiert werden; eine regelmässige Ab- und Zunahme wurde aber nicht ermittelt und scheinen hier noch unbekannte Nebenumstände Unregelmässigkeiten

zu bedingen. Eine deutliche und ziemlich regelmässige Verminderung des pH-Wertes konnte schliesslich durch grössere Zusätze von  $\text{NaNO}_3$  festgestellt werden. Diese Wirkung der Neutralsalze auf die pH-Werte der Chromsalzlösungen spielt eine wichtige Rolle auf die Adsorption von Chrom- bzw. Säure-Bestandteil bei der Hautsubstanz.

## VI. Adsorption

Die Untersuchung die sich auf die Adsorption bezieht, erstreckt sich in der vorliegenden Arbeit auf die Einflüsse des Erwärms, der Konzentration, der Zeit, der Basizität, des Reduktionsmittels, der Neutralsalze und deren Konzentration.

### 1. Einfluss des Erwärms der Chromalaunlösung auf die Adsorption

Das Erwärmen der zur Adsorption gelangenden Chromsalzlösung hat den Einfluss, dass zunehmende Temperatur, auf welche die Chromsalzlösung vor der Adsorption erwärmt worden war, eine Verminderung der adsorbierbaren Säuremenge bewirkt; dagegen konnte bei der Adsorption von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  eine Zunahme bis  $60^\circ$ , hierauf eine Abnahme bis zu  $100^\circ$  C festgestellt werden.

Dieser Befund vergleichen mit jenem des Einflusses der Temperatur auf die Grösse der Ausflockungs-Zahl (vergl. S. 83, Tabelle 1) gestattet uns die Erklärung der hier festgestellten Tatsache. Wie wir bei der Ermittlung der Ausflockungs-Zahl sehen konnten, erfordern Chromsalzlösungen höherer Temperatur grössere Alkalimengen zur Erzielung der Ausflockung, es tritt also hierdurch erhöhte Acidität ein. Eine solche muss aber auch ein Chromsalz in seiner Basizität beeinflussen, was natürlich vorallem durch seine geänderte Gerbintensität und Gerbgeschwindigkeit, d. h. durch die Adsorption des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zum Ausdrucke kommt. Dass hierbei eine Temperatur von  $60^\circ$  C den kritischen Punkt vorstellt, bei welchem diese Adsorption entgegengesetzten Verlauf nimmt, ist für den Einfluss der Temperatur auf den Zustand des Chromsalzes jedenfalls sehr bemerkenswert und erklärt uns diese molekulare Zustandsänderung ihre Beeinflussung der genannten physikalischen Zustände und Wirkungen.

### 2. Einfluss der Konzentration auf die Adsorption

Der Einfluss der Konzentration auf die von der Haut gebundenen

Chrommenge ist von BALDWIN<sup>(1)</sup>, THOMAS und KELLY<sup>(61) (62)</sup> untersucht worden. Jede Chromgerbb Brühe hat eine eigene Konzentration, die eine maximale Menge an gebundener Chrommenge zeigt. BALDWIN fand bei der mit Glukose reduzierten Chromgerbb Brühe (0,97 Basizität) 1,67%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  als maximalen Punkt für die Chromadsorption und für die Säure 0,81% an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Vorliegende Versuche, die mit technischen Koreon gemacht wurden, zeigen eine viel höhere Konzentration für die Chromadsorption (3,0% an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Dagegen ist die Säure-Adsorption ganz Charakteristisch bei höherer Konzentration. Die adsorbierte Chrom- und Säure-Menge steigt mit der Konzentrationssteigerung ziemlich regelmässig und zeigt eine schöne gebogene Adsorptionskurve, welche der Freundlich'schen Gleichung entspricht. Ist die Chromkonzentration aber noch höher als 3,0%, dann ist die Chromadsorption eine langsam absteigende, jene der Säure dagegen eine rasch aufsteigende (bis zu einer Konzentration von 5,5% an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Bei einer maximalen Adsorptions-Konzentration von 3,0% Chrom und Säure ist die Adsorptionskurve ziemlich dieselbe. Man ersieht daraus, dass für die Untersuchung der Adsorptionseigenschaften für jede Chromgerbb Brühe eine bestimmte Konzentration in Betracht kommen muss.

### 3. Einfluss der zeit auf die Adsorption

Der Fortschritt, den die Chromadsorption durch die Hautsubstanz mit der Zeit macht, wurde von THOMAS, BALDWIN und KELLY<sup>(63) (64)</sup> untersucht. Während niedrigbasische Chromsalze rascher gerbend wirken, bedarf sie doch längerer Zeit und benötigt z. B.  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung zehn Stunden für eine raschere Adsorption, um dann bis zur 35 Stunde nahezu aufzuhören (THOMAS, BALDWIN und KELLY).

Die vorliegende Untersuchung wurde mit Thiosulfat reduzierter und basisch gemachter Chromsulfatlösung gemacht um festzustellen, wie die Zeitdauer auf die Freundlich'sche Adsorptionsgleichung  $X/m = KC \frac{1}{n}$  einwirkt.

Natriumthiosulfat reduzierte Chromsalzlösung :

| Adsorbierte Bestandteile | Zeitdauer | $\log K$ | $1/n$  |
|--------------------------|-----------|----------|--------|
| $\text{Cr}_2\text{O}_3$  | 2         | 0,7424   | 0,4206 |
| „                        | 4         | 0,9865   | 0,3868 |

## Basisch gemachte Chromsulfat-Lösung :

| Adsorbierte Bestandteile       | Zeitdauer | $\log K$ | $1/n$  |
|--------------------------------|-----------|----------|--------|
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2         | 0,8401   | 0,4382 |
| „                              | 3         | 0,8785   | 0,4680 |
| SO <sub>3</sub>                | 2         | 0,6243   | 0,6596 |
| „                              | 3         | 0,9323   | 0,5286 |

Beide Chromsalz-Lösungen adsorbieren also nach der Freundlich'schen Gleichung und die Wirkung der Zeitdauer auf die Konstanten  $\log K$  und  $1/n$  zeigt obige Tabelle.

In diesem Falle vergrößert die Zeitverlängerung den Kapazitätsfaktor  $\log K$ , der Intensitätsfaktor  $1/n$  bleibt aber ziemlich gleich. Die Adsorptionskurven sind also immer parallele Linien.

## 4. Einfluss der Basizität auf die Adsorption

Der Einfluss der Basizität der Chromsalz auf die Adsorption der Hautsubstanz ist für die praktische Gerbung besonders wichtig. Die höhere Gerbwirkung der Chromsalze bei höherer Basizität ist praktisch schon bekannt (90,0 Basizität)<sup>1)</sup>. Die vorliegende Untersuchung sollte den Einfluss der Basizität auf die Adsorptionsgleichung feststellen. Eine Chromalaun-Lösung mit einer Basizität von 74,0 adsorbiert nach Lagergren's-Adsorptions-Gleichung  $dX/dz = K(X_{\infty} - X)$ .

Die Chromalaun-Lösung mit einer Basizität von 74 angestellt, adsorbiert nach Lagergren's-Adsorptions-Gleichung; wird aber die Basizität höher (86,58 bzw. 106,95) dann geht die Adsorption nicht mehr nach Lagergreen's, sondern nach der Freundlich's-Adsorptions-Gleichung vor sich. Die Wirkung der Basizität des Chromalauns auf die Konstanten der Adsorptions-Gleichungen sind in der folgenden Tabelle verzeichnet.

1) Eine Basizität von 90,0 ist die praktisch am meisten gebrauchte Einstellung der gerbenden Chromsalze.

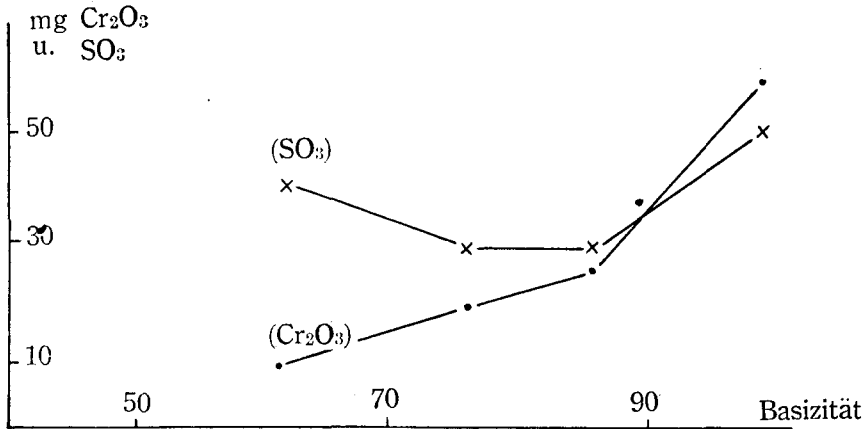
TABELLE LXIX

| Basizität | Adsorptionsgleichg.          |   |
|-----------|------------------------------|---|
| 62,34     | (wahrschl. nach Lagergren)   |   |
| 74,00     | nach Lagergren..... $A$      | $\begin{cases} \text{Cr}_2\text{O}_3 -2,33 \\ \text{SO}_3 -2,44 \end{cases} \quad K \begin{cases} \text{Cr}_2\text{O}_3 \ 0,03 \\ \text{SO}_3 \ 0,03 \end{cases}$         |
| 76,69     | (wahrschl. nach Lagergren)   |   |
| 86,58     | nach Freundlich .....log $K$ | $\begin{cases} \text{Cr}_2\text{O}_3 \ 0,034 \\ \text{SO}_3 \ 0,074 \end{cases} \quad 1/n \begin{cases} \text{Cr}_2\text{O}_3 \ 0,493 \\ \text{SO}_3 \ 0,455 \end{cases}$ |
| 106,95    | nach Freundlich .....log $K$ | $\begin{cases} \text{Cr}_2\text{O}_3 \ 1,361 \\ \text{SO}_3 \ 0,239 \end{cases} \quad 1/n \begin{cases} \text{Cr}_2\text{O}_3 \ 0,031 \\ \text{SO}_3 \ 0,538 \end{cases}$ |

Eine Basizitätserhöhung gibt Konstante  $\log K$  für  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{SO}_3$ , die Adsorption vergrößert sich ziemlich stark, Konstante  $1/n$  aber erniedrigt die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Adsorption und erhöht die  $\text{SO}_3$ -Adsorption. Die Menge des adsorbierten Chroms bzw. der Säure eines Chromsalzes ist verschieden je nach seiner Basizität; die vorliegende Untersuchung zeigt nun, dass die Adsorption des Chroms mit der Basizitätserhöhung steigt und mit der Säure fällt bis zu einer Basizität von 86,58, wo die Adsorptionskurve nach Lagergren's in jene von Freundlich's wechselt, nun dann wieder ziemlich rasch mit der Erhöhung der Basizität steigen.

Durchschnitt der adsorbierten  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - und  $\text{SO}_3$ -Mengen in mg durch 1 g Hautpulver (Tabelle XXXV bis XXXVIII)

| Basizität | adsorbierte $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Menge in mg durch 30 g Hautpulver | adsorbierte $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Menge in mg durch 1 g Hautpulver | adsorbierte $\text{SO}_3$ -Menge in mg durch 30 g Hautpulver | adsorbierte $\text{SO}_3$ -Menge in mg durch 1 g Hautpulver |
|-----------|--|---|--|---|
| 62,43     | 32,357   | 1,079   | 115,960  | 3,865   |
| 76,69     | 50,353   | 1,979   | 86,034   | 2,888   |
| 86,58     | 75,998   | 2,533   | 85,738   | 2,858   |
| 106,95    | 162,220  | 5,407   | 144,576  | 4,819   |



Diese Kurve zeigt, dass ansteigende Säure-Mengen verminderten  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Mengen entsprechen, d. h. dass Basizitäten von 62,34–86,58 ungünstig wirken. Zwischen 76,69 und 86,58 scheint eine Konstanz vorhanden zu sein und erst über 86,58 nimmt die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Menge mit der Säure-Menge ziemlich gleichmässig zu, letztere aber im geringeren Masse als erstere. Die Resultate dieser Untersuchung zeigen, dass die chemische Eigenschaft der Chromalaun-Lösung zwischen den Basizität 76,69 und 86,58 eine merkliche Verschiedenheit aufweist, welche vielleicht darauf zurückzuführen ist, dass die Zone den Zustand der Lösung charakterisiert, den wir kolloidchemisch als Übergang der kristalloiden (optisch klaren) in die semikolloidale (beginnende optische Trübung) Form ansprechen können. Dies findet seine Erklärung wieder darin, dass kristalloide Lösungen eine relativ niedere, semikolloide Lösungen aber eine hohe Gerbintensität aufweisen. Daher werden semikolloidale Chromsalzlösungen diese erhöhte Gerbintensität durch die Freundlich'sche Gleichung zum Ausdruck bringen.

##### 5. Einfluss der Neutralsalze auf die Adsorption

Der Einfluss der Neutralsalze auf die Chromadsorption bei Kalbblösse wurde von WILSON und CALLUN<sup>(71)</sup>, BALWIN<sup>(92)</sup>, und THOMAS und FOSTER<sup>(65)</sup> untersucht. Die obengenannten Autoren fanden, dass die Neutralsalze ziemlich stark die Adsorption von Chrom und Säure der Chromsalz-Lösung verhindert. GUSTAVSON<sup>(26)</sup> hat aber gefunden, dass

nur die Neutralchloride die Adsorption von Chrom und Säure fördern, wenn sie mit Chromchlorid nicht auf Hautblösse sondern auf Hautpulver einwirken gelassen wird. In der vorliegenden Untersuchung zeigten die neutralen Salze nicht nur bei Chloriden sondern auch Nitraten ein Förderung der Adsorption der Chrom und Säure der basisch gemachten Chromalaun-Lösung. GUSTAVSON meint, dass die fördernde Wirkung der neutralen Chloride gegenüber der Chrom- und Säure-Adsorption von Chromchlorid bei Hautpulver hauptsächlich nicht von der pH-Wert-Erniedrigung, sondern von der Veränderung der molekularen Zusammenstellung des Chromchlorids abhängt.

#### 6. Einfluss des Reduktionsmittels auf die Adsorption

Der Einfluss des Reduktionsmittels machte sich bei dem Verlauf der Adsorptions-Kurven überall bemerkbar; vor allem konnte bei jener Kurve, welche sich auf die Adsorption des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bezieht, meistens der schräg ansteigende, geradlinige Verlauf festgestellt werden, dagegen zeigt die Cl-Kurve häufig Krümmungen und machten hiervon Natriumsulfit, Methylalkohol, Dextrin, Glukose, Formaldehyd, Schwefeldioxyd und Glycerin eine Ausnahme. Die Verschiedenartigkeit der Konstanten in der Adsorptions-Kurve nach Freundlich beweist ebenfalls, dass die Sekundär-Prozesse<sup>1)</sup>, die bei den Verschiedenen Reduktionsmitteln zur Geltung kommen, auf die Adsorption von bedeutendem Einfluss sind. Ob es sich hierbei aber allein um den verschiedenen chemischen Charakter der entstandenen Chromsalze handelt, oder ob die sich bildenden sekundären Produkte die Adsorption derart beeinflussen, lässt sich aus diesem Adsorptions-Verlauf nicht eindeutig schliessen. Man ersieht, dass die Chromsalze, welche kleine Diffusionsgeschwindigkeit zeigen, für die Gelatinegallerte immer mässig grössere Konstanten  $\log K$  oder  $1/n$  aufweisen.

Wird Kaliumbichromat mit  $\text{SO}_2$  reduziert und der Überschuss an  $\text{SO}_2$  durch Kochen ausgetrieben, so erhält man eine Adsorptionswirkung, welche nicht mehr der Freundlich'schen Formel entspricht, sondern gegen die Abszisse stärker geneigt erscheint. Reduziert man aber Bichromat mit  $\text{SO}_2$  in Gegenwart von  $\text{HCl}$ , so muss man den Überschuss der letzteren durch Zusatz von  $\text{NaOH}$  auf den Ausflockungs-

---

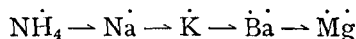
1) d. s. Nebenwirkungen der anderen bei der Reduktion entstehenden Salze, vor allem aber organ. Oxydationsprodukte, z. B. Aldehyde.

punkt bringen. Das hierbei entstehende NaCl übt nun auf den Verlauf der Adsorption eine solche Wirkung aus, dass letztere eine Adsorptionskurve ergibt, welche der Freunlich'schen Formel entspricht.<sup>1)</sup>

#### 7. Einfluss der Neutralsalze-Konzentration auf die Adsorption

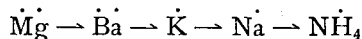
Um den Einfluss der Neutralsalze auf die Konstanten der Adsorptions-Formel der Chromsalze zu ermitteln, wurde deren Gesamteinfluss, der Einfluss der Anionen und Kationen und die Konzentration der Salze in Betracht gezogen; in allen Fällen wurde sowohl NaCl als auch Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> für die Versuche herangezogen. Für das erstgenannte Salz kamen 1/2, 1 und 2 mol, für das Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1/4, 1/2 und 1 mol zur Verwendung. Es zeigt sich hierbei, dass bei NaCl die Kurve im allgemeinen einen regelmässigeren Verlauf nahm als es bei Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derfall war; bei beiden Salzen war wieder der Verlauf bei höherer Konzentration eindeutiger als bei niederer. Demgemäss fielen auch die Konstanten nach der Freundlich'schen Formel unregelmässiger aus, immerhin entsprechen aber die allgemeinen Bilder denjenigen, die wir aus der Adsorption anderer Stoffe<sup>2)</sup> kennen.

Untersucht man den Einfluss der Kationen, so erkennt man die Tatsache, dass ein Ansteigen des Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehaltes im Hautpulver etwa in der Reihe



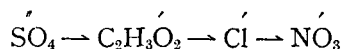
erfolgt und mit der Hofmeister'schen Reihe im Einklang steht.

Für des Ansteigen des Chlor-Gehaltes im Hautpulver bei der Behandlung mit Neutralsalzen wird folgende Reihe erhalten und stellt



diese gerade die umgekehrte Reihenfolge vor, wie sie für den Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt festgestellt wurde, was theoretisch sehr bemerkenswert ist.

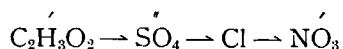
Bei der Untersuchung der Anionen wurde für die Adsorption von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> folgende ansteigende Reihe ermittelt:



und für die Adsorption von Chlor die Reihe:

1) vergl. S. 68.

2) z. B. organ. Oxydationsprodukte, vergl. oben.



und entspricht die erstere vollkommen der Hofmeister'schen Reihe, bei der letzteren sind nur die ersten zwei Glieder vertauscht, im übrigen stimmen aber beide gut überein. Um diese Unstimmigkeit in Bezug auf die Adsorption von Chlor aufzuklären, wurden zwei Diagramme und zwar jene der Anion-Reihe derart konstruiert, dass die durch die Kationen bzw. Anionen beeinflussten  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - und Säure-Adsorptions-Mengen in ein Verhältnis zueinander gebracht wurden. Auf diese Weise wurde für die Kation-Reihe eine gleichmässig abfallende Kurve in die Folge der Hofmeister'schen Reihe gefunden. In der Anion-Reihe fiel aber der Sulfat-Wert für  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zu tief aus und muss dieser vielmehr auch auf der sonst geradlinig verlaufenden Kurve zu liegen kommen. Es muss also dem Chlor-Wert von 81,5 ein richtiger  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Wert von ca. 35 entsprechen.

*Man ersieht daraus also, dass die Kationen der Neutralsalze die Adsorption des basischen und des sauren Bestandteiles des Chromsalzes ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und Säure) entgegensetzt, die Anionen der Neutralsalze aber beide Bestandteile des Chromsalzes bei der Adsorption gleichgerichtet beeinflussen.*

Zur Ermittlung des Einflusses der Konzentration der Salze auf die Adsorption wurden die Chloride und die Sulfate von Kalium, Natrium und Magnesium in Mengen von 1, 2, 3, und 4 mol für Chlorid und für Sulfat 0,5, 1, 1,5 und 2 mol auf je 5 g Hautpulver zwei Stunden lang in Gegenwart einer basischen Chromsalzlösung zur Wirkung gebracht und konnte folgendes festgestellt werden:

Die Chloride erhöhen mit zunehmender mol. Menge sowohl die Adsorption des basischen Teiles ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) als auch des sauren Teiles ( $\text{SO}_3$ ) des Chromsalzes und zwar wird die  $\text{SO}_3$ -Menge rasch und stark ansteigend erhöht. Die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Menge wird durch  $\text{NaCl}$  und  $\text{MgCl}_2$  allmählich aber gleichmässig ansteigend erhöht, durch  $\text{KCl}$  bis zu drei Mol. erhöht um dann etwas zurück-zugehen.

Benützt man dagegen Sulfate, so wird durch dieselben die Adsorption von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit zunehmenden Sulfat-Mengen verringert. Die  $\text{SO}_3$ -Anteile werden in gleicher Weise durch  $\text{MgSO}_4$  erniedrigt, durch  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bis zu einem Mol. erniedrigt, um dann bis zwei Mol. unverändert zu bleiben;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wirkt dagegen in Mengen bis zu 1,5 Mol. erniedrigend, um etwa jenen Wert zu erreichen, der einem Zusatz von 0,5 Mol.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  entspricht. Dieses Verhalten dürfte darauf zurückzuführen sein,

dass Chloride den pH-Wert erniedrige, Sulfate denselben aber erhöhen.

Zusammenfassend mögen die Einflüsse der verschiedenen Chromsalze bzw. derselben auf die Ausflockung, Basizität, Dialyse, Diffusion und pH-Wert in einer Tabelle (LXX) angeordnet sein. Aus derselben kann ersehen werden, dass bei einer Basizität von 100,0% eine maximale Ausflockungs-Zahl von 33 besteht; letztere fällt nun mit steigender Basizität von 102,0% auf den Wert 8. Es tritt nun ein erneutes Ansteigen der Ausflockungs-Zahl auf den Wert 16 ein, was einer Basizität von 113,85% entspricht. Nun beginnt neuerlicher ein ganz leichter Abfall der Ausflockungs-Zahl, bis zur Basizität von 139,33, um Schliesslich bis zur Basizität von 177,31 wieder fast ein Maximum zu erreichen, worauf eine rasche Umkehr zu verzeichnen ist. (Diagramm M')

Vergleichen wir das Verhältnis der Basizität zum pH-Wert, so können wir ebenfalls bei den Basizitäts-Werten von 52,93 bis 54,32 ein rasches Ansteigen der pH-Werte feststellen, worauf ein plötzlicher Rückfall auf pH-Werte eintritt und zwischen 86,09 und 93,94% Basizität verbleibt. Bei der Basizität 100,0–102,07% tritt ein Rückschlag der pH-Werte von 3,52 auf 1,25 ein, um hernach bis zur Basizität 113,85 abermals auf pH-Werte 3,12 anzusteigen und nun allmählich weiter zu verlaufen. (Diagramm N'). Diese von der Kurve so eindeutig angezeigte Knickung im Verlaufe derselben bestätigt aber jene allgemein bekannten Erscheinungen, die wir aus der Praxis der Chromgerbung kennen, bei der z. B. ansteigende Basizitäten eine ebensolche Gerbintensität bewirken, nach Erreichen des Maximalpunktes aber plötzlich mit grösster Geschwindigkeit bis auf den Nullpunkt abfallen können<sup>(30)</sup>.

Schliesslich können wir noch die Diffusions-Werte mit der Basizität in Beziehung bringen und auch hier feststellen, dass bis zu einer Basizität von 93,94% die Diffusion ziemlich normal verläuft, um dann zicksackartig bis 102,07% Basizität und hierauf vollständig gleichmässig abzufallen. (Diagramm O').

Vergleichen wir also die zwei letzten Kurven, d. h. die Beziehungen der Basizität zu den pH-Werten einerseits und zu den Diffusions-Werten andererseits, so können wir die auffallende Tatsache feststellen, dass den Basizitäts-Werten zwischen 93,9 und 102% eine besondere gerbereichemische Rolle zukommt, die hier nur durch dieselbe, nicht aber durch die diesen Basizitäten zugrundeliegenden Reduktionsmittel ihre Erklärung finden dürfte.

Jedenfalls zeigten auch diese hier vorliegenden Untersuchungen,

dass für die Charakteristik eines gerbenden Salzes in einer Lösung nicht nur deren Basizität, sondern auch deren pH-Wert ausschlaggebend ist und dass sich diese Werte auch gerbereichemisch und in der Praxis weitgehend auswirken. Diese Erkenntnisse gefördert und befestigt zu haben, soll ein Hauptzweck der vorliegenden Arbeit sein.

Für die Ratschläge und wissenschaftliche Unterstützung, welche mir die Herren Prof. Dr. Georg Grasser, Prof. Dr. Tetsutaro Tadokoro und Prof. Dr. Masayoshi Sato bei der Durchführung dieser Arbeit zukommen liessen, spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- 1) BALDWIN, M. E.: The effect of the concentration of a chrome liquor upon adsorption by hide substance. (J. Am. Leather Chem. Assoc., Vol. XIV, 1919, p. 433).
- 2) ———: The action of neutral chlorides upon chromic chloride solution. (J. Am. Leather Chem. Assoc., Vol. XIV, 1919, p. 10).
- 3) BERGMANN, M.: D. R. P. 442520, 1925.
- 4) ———: Strukturchemische Beiträge zu einigen kolloid-chemischen Problemen. (Collegium, Bd. 679, 1926, S. 488).
- 5) BERKMANN J.: Beitrag zur Gerbung mit konzentrierten Chromlösungen. (Collegium, Bd. 660, 1925, S. 174).
- 6) BURTON, D. und GLOVER, A.: Chromgerbung IV. Der Einfluss der Neutralsalze auf die Adsorption von Säure und Chrom aus Chromlösungen durch Gelatine. (Collegium, Bd. 635, 1923, S. 103).
- 7) CHIPARELLI, C.: Beitrag zum Studium des Sohlleders. (Collegium, Bd. 671, 1926, S. 148).
- 8) EDER, J. M.: Fotograf. Correspondenz. (1878).
- 9) FAHRION, W.: Lederprüfung. (Collegium, 1908, S. 338).
- 10) GARELLI, F.: Le tannage par les sels de Cérium. (Collegium, Bd. 508, 1912, S. 418).
- 11) GERNGROSS, O.: Fortschritte und neuere Anschauungen auf dem Gebiete von Leim und Gelatine. (Collegium, Bd. 655, 1924, S. 420).
- 12) GERNGROSS, O. und STEPHAN, B.: Über die Verschiebung des isoelektrischen Punktes der Gelatine durch Formaldehyd. (Collegium, Bd. 644, 1923, S. 377).
- 13) GRASSER, G.: Einführung in die Gerbereiwissenschaft. (S. 17, 1928) Leipzig.
- 14) ———: Über Blössenquellung. (Collegium, Bd. 604, 1920, S. 353).
- 15) ———: Einführung in die Gerbereiwissenschaft. (S. 61 ff., 1928), Leipzig.
- 16) ———: Handbuch f. Gerbereichem. Lab., 3. A. (S. 359, 1929), Wien.
- 17) ———: Einführung in die Gerbereiwissenschaft. (S. 67, 1928), Leipzig.
- 18) ———: Die Basizität der Chromsalze und ihre graphische Darstellung. (Collegium, Bd. 615, 1921, S. 319).

- 19) GRASSER, G. : Chemismus der kombinierten Tanninchrom-Gerbung. (J. Faculty of Agric. Hokkaido Imperial University, Sapporo, Japan., Vol. XX, Pt. 4, 1928, S. 203).
- 20) ———— : Einführung in die Gerbereiwissenschaft. (S. 71, 1928), Leipzig.
- 21) ———— : Studien über die Struktur der Chromsalze. (Collegium, Bd. 616, 1921, S. 356).
- 22) GRASSER, G. und SAWAYAMA, S. : Einfluss der Reduktions-Methoden auf die Ausflockungszahl. (J. Faculty of Agric. Hokkaido Imperial University, Sapporo, Japan, Vol. XX, Pt. 2, 1927, S. 73).
- 23) GRASSER, G. : Gerbwirkung und Blößenquellung. (Collesium, Bd. 609, 1921, S. 1).
- 24) ———— : Die Hydrolyse des Leders. (J. Faculty of Agric. Hokkaido Imperial University, Sapporo, Japan, Vol. XX, Pt. 2, 1927, S. 49).
- 25) GUSTAVSON, K. H. : Der dualistische Charakter der Chromgerbung. (Collegium, Bd. 673, 1926, S. 242).
- 26) ———— : The neutral salt effect in chrome tanning. (J. Ind. Eng. Chem. Vol. XIX, No. 9, 1927, p. 1015).
- 27) HABER, F. : Z. f. Elektrochemie. (1914, 20).
- 28) JETTMAR J. : Die Eisengerbung ihre Entwicklung und jeziger Zustand. 3. A. (1920) Leipzig.
- 29) ———— : Handbuch der Chromgerbung. 3. A. (1924) Leipzig.
- 30) ———— : Handbuch der Chromgerbung. 3. A. (1924, S. 115) Leipzig.
- 31) KESTNER, O. : Chemie der Eiweisskörper. (1925, S. 8).
- 32) McLAUGHLIN, G. D. : Notes on animal skin composition. (J. Am. Leather Chem. Assoc., Vol. XIX, 1924, p. 428).
- 33) MEUNIER L. und CHAMBARD P. : Die Zurichtung des Leders. Über die Neutralisation des Chromleders. (Collegium, Bd. 646, 1924, S. 77).
- 34) MICHAELIS L. : Wirkung der Wasserstoffionen Konzentration auf Kolloidgemische. (Biochem. Z. Bd. 94, 1919).
- 35) MEUNIER L. : Gerbstoffe und Gerbmittel; pflanzliche, mineralische, künstliche. Die Wirkung von Soda auf Chromalaunlösung. (Collegium, Bd. 615, 1921, S. 341).
- 36) MICHAELIS O. u. RONA, : Die Adsorbierbarkeit der sog. oberflächenaktiven Stoffe durch verschiedene Adsorbentien. (Biochem. Z. Bd. 94, 1919).
- 37) MÖLLER, W. : Ultramikroskopische Untersuchungen über Gerbvorgänge in Gallerten. (Kolloid-Z., Bd. 19, 1916, S. 205).
- 38) ———— : Innen- und Oberflächen-Strukturen in Gallerten. 1. (Kolloid-Z. Bd. 19, 1916, S. 213).
- 39) ———— : ibid.
- 40) ———— : Rhythmische Diffusions-Strukturen in Gelatine-Salz-Gellerten. 1. Mitteilung. (Kolloid-Zeitschrift, Bd. 20, 1917, S. 242).
- 41) NÄGELI V. : Theorie der Gärung. (1879).
- 42) PAWLOWITSCH, P. : Zur Prüfung des Leders auf Abnutzung. (Collegium, Bd. 665, 1925, S. 455).
- 43) PFEIFFER, P. : Die organischen Molekülverbindungen und ihre Bedeutung für das Verhalten der Proteine. (Collegium, Bd. 679, 1926, S. 479).
- 44) ———— : Organische Molekülverbindungen. (1922), Stuttgart.
- 45) ———— : ibid.
- 46) POPP, K. : Periodische Schichtungen von  $Mg(OH)_2$ . (Kolloid-Zeitschrift, Bd. 36, 1925, S. 208).

- 47) POWARNIN G.: Die mechanische Analyse des Leders. (Collegium, Bd. 683, 1927, S. 125).
- 48) PROCTER, H. R.: The reduction of chrome acid. (J. Soc. Chem. Ind., 1895, p. 284).
- 49) ———: Action of dilute acid and salt solutions upon gelatine. (A. Leather Chem. Assoc., Vol. VI, 1911, p. 270).
- 50) SAWAYAMA S.: Über die Adsorptionsvorgänge der Chromsalze bei Hautpulver. (J. Soc. Agric. and Forest, Sapporo, No. 71, 1924, S. 407).
- 51) SCHNEIDER, J. u. SIMACEK,: Beitrag zur qual. Gerbstoffprüfung. (Collegium, Bd. 481, 1911, S. 282).
- 52) SEYEWETZ, S. u. LUMIÈRE, L.: (Bull. Soc. Chem. 1905, p. 33).
- 53) STIASNY, E.: Neuere Anschauungen über die Beurteilung des Gerbwertes von Einbadchrombrühen. (Collegium, Bd. 363, 1923, S. 113).
- 54) ———: ibid.
- 55) ———: Beiträge zum Verständnis der Chromgerbung. II. Über die Beziehungen zwischen Wanderungsrichtung und Gerbvermögen. (Collegium, Bd. 660, 1925, S. 200).
- 56) ———: Beiträge zum Verständnis der Chromgerbung. III. Über die Gerbwirkung einiger komplexer Chrom-Verbindungen. (Collegium, Bd. 670, 1926, S. 41).
- 57) ———: Beiträge zum Verständnis der Chromgerbung. IV. Über das Verhalten basischer Chromchlorid-Brühen. (Collegium, Bd. 682, 1927, S. 86).
- 58) ———: ibid.
- 59) ———: Neuere Anschauungen über die Beurteilung des Gerbwertes von Eindachchrombrühen. (Collegium, Bd. 636, 1923, S. 113).
- 60) THOMAS, A. W. u. KELLY, W.: Der Einfluss der Konzentration von Chrombrühen auf die Adsorption ihrer Bestandteile durch Hautsubstanz. (J. Ind. Chem., Bd. 13, 1921, S. 65).
- 61) ———: The effect of concentration of chrome liquor upon the adsorption of its constituents by hide substance. (J. Ind. Eng. Chem. Bd. 13, 1921, S. 31).
- 62) ———: ibid., (Bd. 14, 1922, S. 621).
- 63) ———: The time factor in the adsorption of the constituents of chrome liquor by hide substance. (J. Am. Leather Chem. Bssoc., Vol. 15, 1920, p. 147).
- 64) ———: The time factor in the adsorption of chrome sulfate by hide substance. (J. Am. Leather Chem. Assoc., Vol. 15, 1920, p. 487).
- 65) THOMAS A. W. and FOSTER, S. B.: Influence of sodium chloride, sodium sulfate, and sucrose on the combination of chromic ion with hide substance. (Ind. Eng. Chem. Vol. 14, 1922, p. 132).
- 66) TRAUBE, W.: (Zentralbl. f. mediz. Wiss., 1886, S. 6).
- 67) WERNER, A.: Neuere Anschauungen an die Gebiete der anorganischen Chemie. (1913).
- 68) WIELAND, H.: Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen. (1919).
- 69) WILSON, J. T.: The action of neutral salts upon chrome liquors. (J. Am. Leather Chem. Assoc., Vol. 12, 1917, p. 445).
- 70) ———: The retardation of chrome tanning by neutral salts. (J. Am. Leather Chem. Assoc., Vol. 15, 1920, p. 273).
- 71) ———: The retardation of chrome tanning by neutral salts. (J. Am. Leather Chem. Assoc., Vol. 15, 1920, p. 273).
-

TABELLE LXX

50,0 ccm 1/5 mol.  $K_2Cr_2O_7$  + 41,5 ccm 2 mol. HCl durch 2<sup>h</sup> langes Kochen reduziert und je zu 250,0 ccm aufgefüllt:

| Reduktions-Mittel |   | Ausflock. Zahl | Basi- zität | Dialysierte Menge              |       | Länge der durchdrng. Gelatine- Schicht | pH <sup>1)</sup> |
|-------------------|---|----------------|-------------|--------------------------------|-------|--|------------------|
| Menge             | Art   |                |             | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cl    |  |                  |
| 6,2 g             | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7,5            | 102,07      | 362,2                          | 652,3 | 3,80                                   | 1,23             |
| 5,4 g             | Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>               | 8,4            | 86,09       | 590,1                          | 691,2 | 4,00                                   | 2,88             |
| 15,0 ccm          | Methylalkohol                                 | 10,9           | 93,94       | 709,2                          | 705,5 | 4,45                                   | 2,85             |
| 5,5 g             | Milchzucker                                   | 15,9           | 113,85      | 700,4                          | 833,2 | 4,25                                   | 3,12             |
| 1,6 g             | Dextrin                                       | 14,8           | 139,33      | 678,8                          | 776,7 | 3,25                                   | 3,44             |
| 1,6 g             | Glukose                                       | 16,7           | 101,85      | 633,2                          | 687,7 | 4,50                                   | 3,02             |
| 15,0 ccm          | Formaldehyd                                   | 18,3           | 92,06       | 721,9                          | 684,2 | 4,60                                   | 2,87             |
| 5,0 ccm           | Glyzerin                                      | 19,2           | 198,45      | 613,0                          | 514,0 | 1,80                                   | 4,16             |
| 1,6 g             | Hydroxylamin                                  | 19,9           | 52,93       | 752,7                          | 751,6 | 4,65                                   | 2,81             |
| 3,0 ccm           | Milchsäure                                    | 24,9           | 54,32       | 501,5                          | 581,4 | 2,65                                   | 5,40             |
| 1,9 g             | lösl. Stärke                                  | 31,6           | 177,31      | 597,8                          | 641,7 | 2,50                                   | 3,37             |
| x g               | SO <sub>2</sub>                               | 33,0           | 100,00      | 595,2                          | 648,7 | 3,20                                   | 3,52             |
| 8,0 g             | Oxalsäure                                     | ∞              | —           | 481,2                          | 358,0 | 6,00                                   | 2,37             |

1) Elektrometrisch durch Gaskette bestimmt.

Diagramm M'  
zu TABELLE LXIX

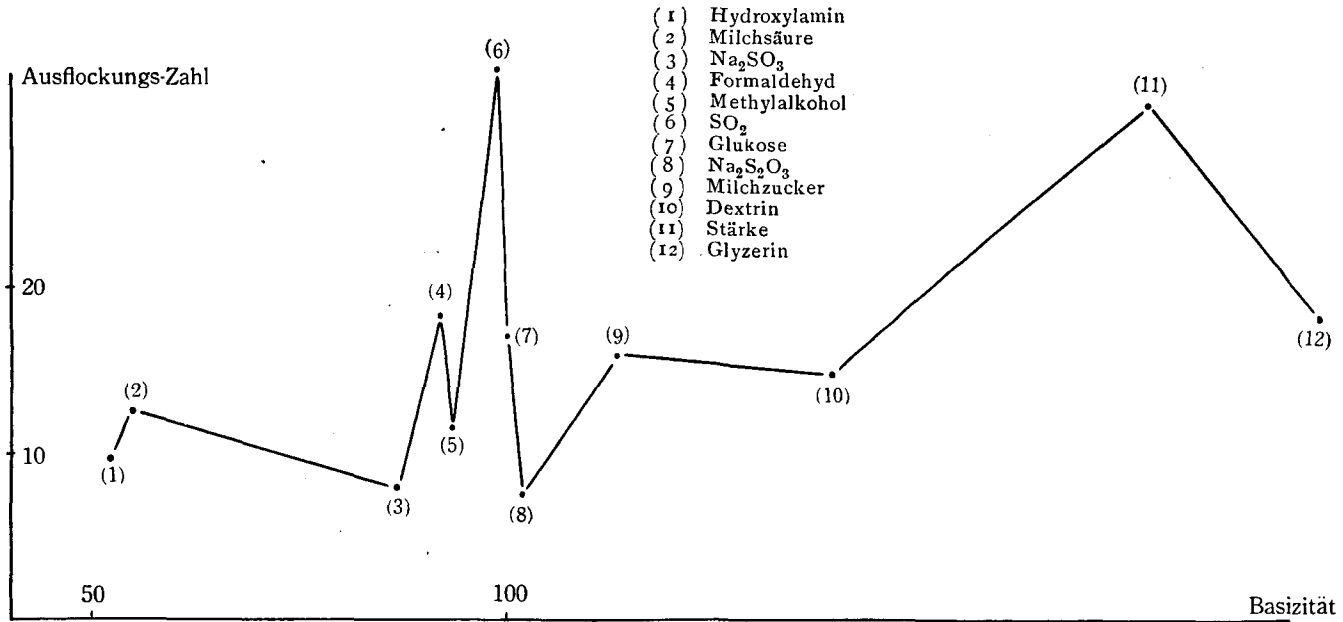
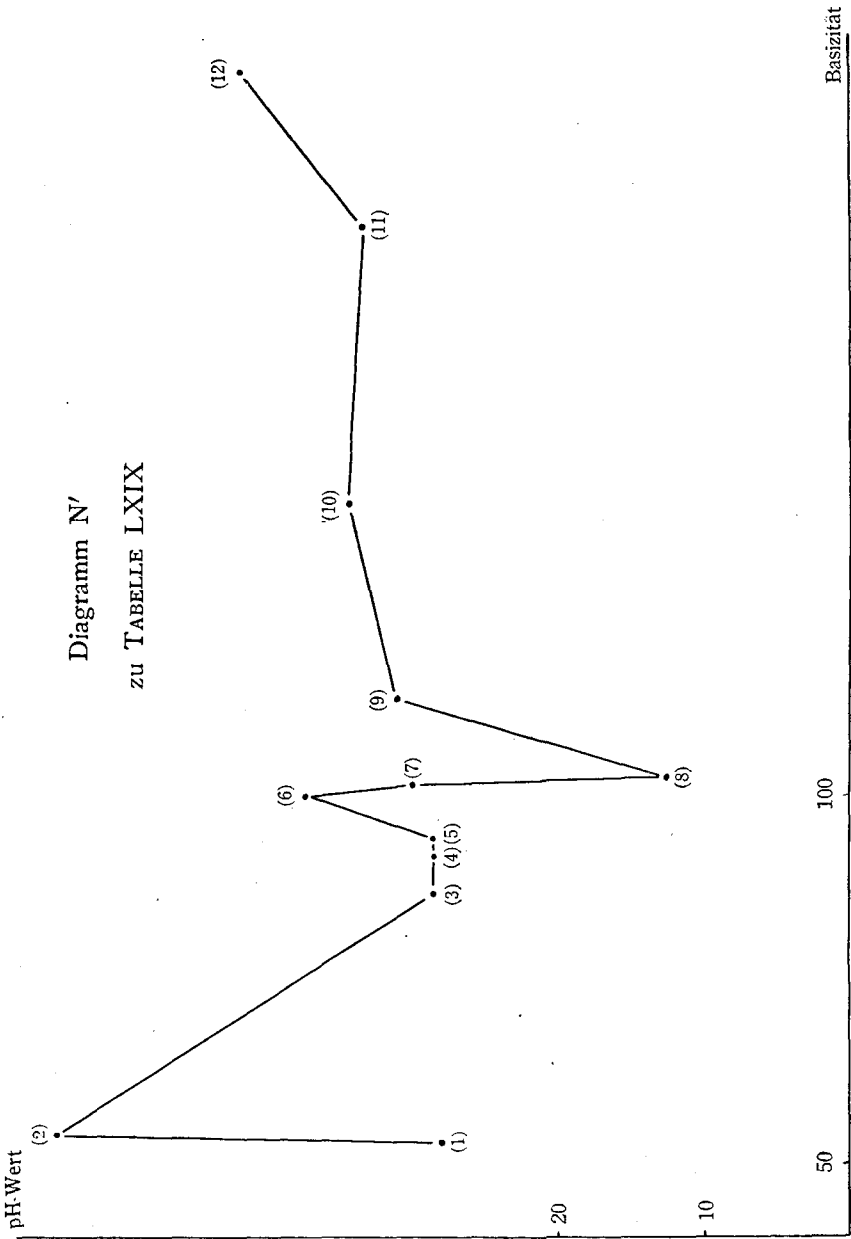


Diagramm N'  
zu TABELLE LXIX



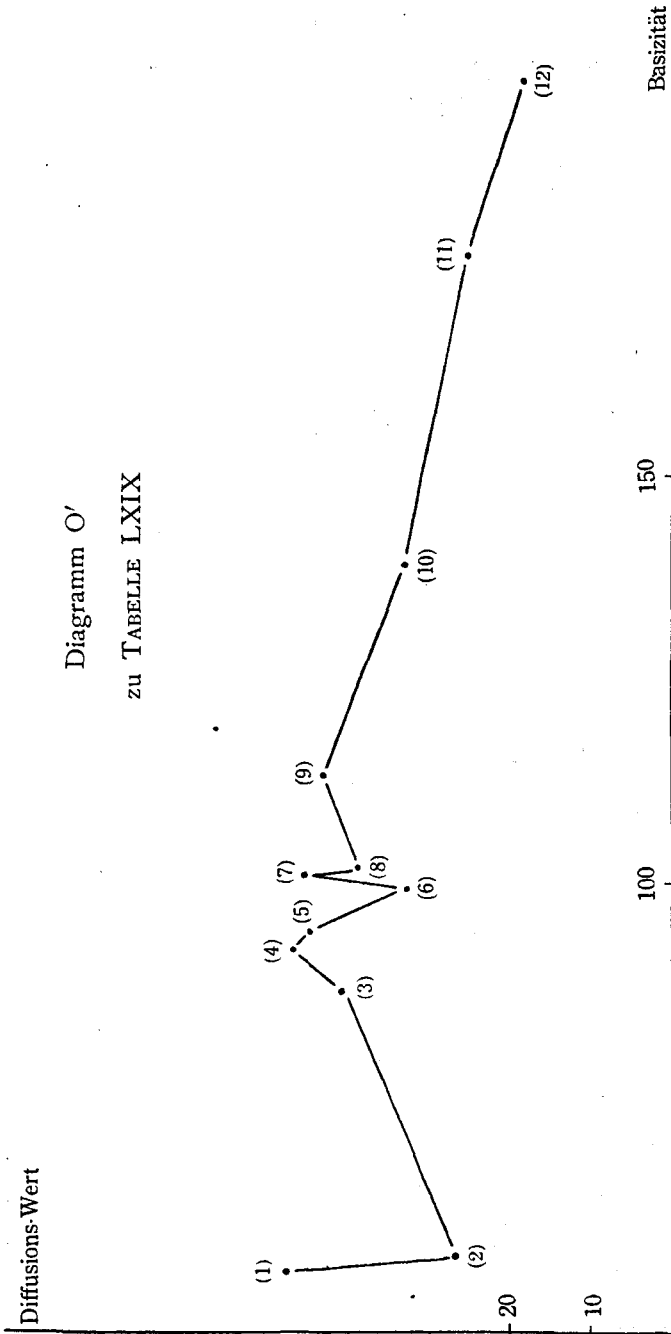


TABELLE I

Einfluss des Erwärms der Chromsalzlösung auf die Ausflockungszahl

| Vers. | 30 Min. lang erwärmt auf | je 10,0 ccm 1% ige wieder erkaltete Chromalaunlösung benötigen: (Ausflockungszahl) |
|-------|--------------------------|--|
| 1     | nicht erwärmt            | 10,0 ccm 1/10 n-NaOH   |
| 2     | 40° C                    | 10,0 „ „ „   |
| 3     | 60° C                    | 11,8 „ „ „   |
| 4     | 80° C                    | 12,5 „ „ „   |
| 5     | 100° C                   | 13,5 „ „ „   |

TABELLE II

Einfluss der Basizität auf die Ausflockungszahl.  
Versuchslösung: Kaltbereitete Chromalaun-Lösung (0,3977% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 0,6967% SO<sub>3</sub>)

| Vers. | ccm Vers. Lösg. | ccm 1/10 n-NaOH | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt in |              | SO       | Basizität |
|-------|-----------------|-----------------|---|--------------|----------|-----------|
|       |                 |                 | Lösg.                                     | Niederschlag |          |           |
| 1     | 25              | 0               | 397,7 mg                                  | 0,0 mg       | 696,7 mg | 57,10     |
| 2     | 25              | 2               | 395,1                                     | 0,0          | 664,7    | 59,45     |
| 3     | 25              | 4               | 401,5                                     | 0,0          | 620,6    | 64,69     |
| 4     | 25              | 6               | 388,8                                     | 0,0          | 396,6    | 65,17     |
| 5     | 25              | 8               | 392,6                                     | 0,0          | 572,6    | 68,57     |
| 6     | 25              | 9 <sup>1)</sup> | 387,5                                     | 7,6          | 556,6    | 69,63     |
| 7     | 25              | 10              | 373,9                                     | 21,2         | 516,5    | 76,25     |
| 8     | 25              | 11              | 369,8                                     | 25,3         | 496,5    | 74,47     |
| 9     | 25              | 12              | 369,8                                     | 25,3         | 476,5    | 77,61     |
| 10    | 25              | 14              | 345,8                                     | 49,3         | 440,4    | 78,50     |
| 11    | 25              | 16              | 328,0                                     | 67,1         | 380,4    | 86,23     |

1) Ausflockungspunkt.

TABELLE III

Einfluss der Reduktions-Mittel auf die Ausflockungszahl  
und die Basizität

50,0 ccm 1/5 mol.  $K_2Cr_2O_7$  + 41,5 ccm 2 mol. HCl (1 mol.  $H_2SO_4$ )\*<sup>)</sup>  
wurden unter Anwendung folgender Mengen Reduktions-  
Mittel bei zweistündigem Kochen reduziert und  
dan jeweils zu 250 ccm aufgefüllt.

| Reduktions-Mittel                             | Konzentration | Ausflock. Zahl             | Säure<br>%<br>Cl <sub>1</sub> (SO <sub>3</sub> ) | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | Basizität        |
|---|---------------|----------------------------|--|-------------------------------------|------------------|
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6,2 g         | 7,5<br>(7,1)* <sup>)</sup> | 0,8224<br>(0,9930)                               | 0,6307<br>(0,6054)                  | 76,69<br>(60,97) |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>               | 5,4 g         | 8,4<br>(4,7)               | 0,9430<br>(0,8368)                               | 0,6231<br>(0,6152)                  | 66,07<br>(73,52) |
| Methylalkohol                                 | 15,0 ccm      | 10,9<br>(12,5)             | 0,9784<br>(1,1612)                               | 0,5826<br>(0,5700)                  | 59,55<br>(49,09) |
| Milchzucker                                   | 5,5 g         | 15,9<br>(13,9)             | 1,2266<br>(1,2933)                               | 0,5801<br>(0,5953)                  | 47,29<br>(46,02) |
| Dextrin                                       | 1,6 g         | 14,8<br>(15,4)             | 1,2478<br>(1,3373)                               | 0,5573<br>(0,5557)                  | 44,66<br>(41,54) |
| Glukose                                       | 1,6 g         | 16,7<br>(13,9)             | 1,2266<br>(1,2733)                               | 0,6003<br>(0,6130)                  | 48,94<br>(48,14) |
| Formaldehyd (neutral)                         | 15,0 ccm      | 18,3<br>(17,8)             | 1,2408<br>(1,3453)                               | 0,6257<br>(0,6003)                  | 50,43<br>(44,62) |
| Glyzerin (neutral)                            | 5,0 ccm       | 19,2<br>(15,7)             | 1,1344<br>(1,3934)                               | 0,5877<br>(0,6003)                  | 51,81<br>(43,08) |
| Salzs. Hydroxylamin                           | 1,6 g         | 19,9<br>(21,5)             | 1,3541<br>(1,5455)                               | 0,5674<br>(0,5826)                  | 41,90<br>(37,69) |
| Milchsäure                                    | 3,0 ccm       | 24,9<br>(27,1)             | 1,4535<br>(1,8098)                               | 0,5977<br>(0,5977)                  | 41,12<br>(33,03) |
| lösliche Stärke                               | 1,9 g         | 31,6<br>(31,4)             | 1,1628<br>(1,9540)                               | 0,6003<br>(0,5927)                  | 51,62<br>(30,33) |
| schweflige Säure                              | x g           | 33,0<br>(35,3)             | 1,8434<br>(2,1622)                               | 0,6181<br>(0,6029)                  | 33,53<br>(27,88) |
| Oxalsäure                                     | 8,0 g         | ∞<br>(∞)                   | 1,9143<br>(2,3223)                               | 0,5750<br>(0,5547)                  | 30,03<br>(23,89) |

\*) Die eingeklammerten Werte beziehen sich auf die mit  $H_2SO_4$  angesäuerte Reduktion.

TABELLE IV

Einfluss der Reduktionsmittel bzw. der verschiedenen  
Chromsalze auf die Dialyse

**1. Mit Methylalkohol reduzierte Chromsäure**

Stamm-Lösg.:  $\left\{ \begin{array}{l} 50,0 \text{ ccm } 1/5 \text{ mol. } K_2Cr_2O_7 \\ 41,5 \text{ ccm } 2 \text{ mol. HCl} \\ 15,0 \text{ ccm Methylalkohol} \end{array} \right\}$  nach Reduktion mit  $H_2O$   
auf 250 ccm verdünnt.

Versuchs-Lösg.:  $\left\{ \begin{array}{l} 25,0 \text{ ccm Stamm-Lösung.} \\ 27,25 \text{ ccm } 1/10 \text{ n-NaOH} \\ 47,75 \text{ ccm } H_2O \end{array} \right.$

50 ccm Versuchs-Lösg. mit je 500 ccm  $H_2O$  der Dialyse unterworfen,  
ergeben :

| Fractionen                              | ccm<br>$1/100 \text{ n-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | mg<br>$Cr_2O_3$ | ccm<br>$1/100 \text{ n-NaOH}$ | mg<br>Cl |
|---|---|-----------------|-------------------------------|----------|
| 1. nach 24 <sup>h</sup>                 | 122,0   | 309,0           | 91,0                          | 322,6    |
| 2. nach 24 <sup>h</sup>                 | 85,0  | 215,3           | 60,0                          | 212,7    |
| 3. nach 48 <sup>h</sup>                 | 60,0  | 152,0           | 37,0                          | 131,2    |
| 4. nach 24 <sup>h</sup>                 | 14,0  | 52,9            | 11,0                          | 39,0     |
| Gesamtmenge<br>(nach 120 <sup>h</sup> ) | 281,0   | 729,2           | 199,0                         | 705,5    |

TABELLE V

**2. Mit Milchsäure reduzierte Chromsäure**

Stamm-Lösg.:  $\left\{ \begin{array}{l} 50,0 \text{ ccm } 1/5 \text{ mol. } K_2Cr_2O_7 \\ 41,5 \text{ ccm } 2 \text{ mol. HCl} \\ 3,0 \text{ ccm Milchsäure} \end{array} \right\}$  nach Reduktion mit  $H_2O$   
auf 250 ccm verdünnt.

Versuchs-Lösg.:  $\left\{ \begin{array}{l} 25,0 \text{ ccm Stamm-Lösg.} \\ 62,25 \text{ ccm } 1/10 \text{ n-NaOH} \\ 12,75 \text{ ccm } H_2O \end{array} \right.$

50 ccm Versuchs-Lösung mit je 500 ccm  $H_2O$  der Dialyse unterworfen,  
ergeben :

| Fraktionen                 | ccm<br>1/100 n- $Na_2S_2O_3$ | mg<br>$Cr_2O_3$ | ccm<br>1/100 n-NaOH | mg<br>Cl |
|----------------------------|------------------------------|-----------------|---------------------|----------|
| 1. nach 24h                | 88,0                         | 222,9           | 72,0                | 255,2    |
| 2. nach 24h                | 57,0                         | 144,4           | 39,0                | 138,3    |
| 3. nach 48h                | 34,0                         | 86,1            | 39,0                | 138,3    |
| 4. nach 24h                | 19,0                         | 48,1            | 14,0                | 49,6     |
| Gesamtmenge<br>(nach 120h) | 198,0                        | 501,5           | 164,0               | 581,4    |

TABLE VI

**3. Mit Hydroxylamine reduzierte Chromsäure**

Stamm-Lösg.:  $\left\{ \begin{array}{l} 50,0 \text{ ccm } 1/5 \text{ mol. } K_2Cr_2O_7 \\ 41,5 \text{ ccm } 2 \text{ mol. HCl} \\ 15,9 \text{ ccm Hydroxylamine (10\%)} \end{array} \right\}$  nach Reduktion mit  $H_2O$   
auf 250 ccm verdünnt.

Versuchs-Lösg.:  $\left\{ \begin{array}{l} 25,0 \text{ ccm Stamm-Lösg.} \\ 49,75 \text{ ccm } 1/10 \text{ n-NaOH} \\ 25,25 \text{ ccm } H_2O \end{array} \right.$

50 ccm Versuchs-Lösg. mit je 500 ccm  $H_2O$  der Dialyse unterworfen,  
ergeben :

| Fraktionen                 | ccm<br>1/100 n- $Na_2S_2O_3$ | mg<br>$Cr_2O_3$ | ccm<br>1/100 n-NaOH | mg<br>Cl |
|----------------------------|------------------------------|-----------------|---------------------|----------|
| 1. nach 24h                | 151,0                        | 382,5           | 110,0               | 390,0    |
| 2. nach 24h                | 86,0                         | 217,8           | 60,0                | 212,7    |
| 3. nach 48h                | 50,0                         | 126,7           | 33,0                | 117,0    |
| 4. nach 24h                | 10,0                         | 25,3            | 9,0                 | 31,9     |
| Gesamtmenge<br>(nach 120h) | 297,0                        | 752,3           | 212,0               | 751,6    |

TABELLE VII

## 4. Mit Formaldehyd reduzierte Chromsäure

Stamm-Lösg.:  $\left\{ \begin{array}{l} 50,0 \text{ ccm } 1/5 \text{ mol. } K_2Cr_2O_7 \\ 41,5 \text{ ccm } 2 \text{ mol. } HCl \\ 15,0 \text{ ccm Formaldehyd} \end{array} \right\}$  nach Reduktion mit  $H_2O$   
auf 250 ccm verdünnt.

Versuchs-Lösg.:  $\left\{ \begin{array}{l} 25,0 \text{ ccm Stamm-Lösg.} \\ 45,75 \text{ ccm } 1/10 \text{ n-NaOH} \\ 29,25 \text{ ccm } H_2O \end{array} \right\}$

50 ccm Versuchs-Lösg. mit je 500 ccm  $H_2O$  der Dialyse unterworfen,  
ergeben:

| Fraktionen                              | ccm<br>1/100 n- $Na_2S_2O_3$ | mg<br>$Cr_2O_3$ | ccm<br>1/100 n-NaOH | mg<br>Cl |
|---|------------------------------|-----------------|---------------------|----------|
| 1. nach 24 <sup>h</sup>                 | 126,0                        | 319,2           | 94,0                | 333,2    |
| 2. nach 24 <sup>h</sup>                 | 94,0                         | 238,1           | 57,0                | 202,1    |
| 3. nach 48 <sup>h</sup>                 | 55,0                         | 139,3           | 33,0                | 117,0    |
| 4. nach 24 <sup>h</sup>                 | 10,0                         | 25,3            | 9,0                 | 31,9     |
| Gesamtmenge<br>(nach 120 <sup>h</sup> ) | 285,0                        | 721,9           | 193,0               | 684,2    |

TABELLE VIII

## 5. Mit Glyzerin reduzierte Chromsäure

Stamm-Lösg.:  $\left\{ \begin{array}{l} 50,0 \text{ ccm } 1/5 \text{ mol. } K_2Cr_2O_7 \\ 41,5 \text{ ccm } 2 \text{ mol. } HCl \\ 5,0 \text{ ccm glyzerin} \end{array} \right\}$  nach Reduktion mit  $H_2O$   
auf 250 ccm verdünnt.

Versuchs-Lösg.:  $\left\{ \begin{array}{l} 25,0 \text{ ccm Stamm-Lösg.} \\ 48,0 \text{ ccm } 1/10 \text{ n-NaOH} \\ 27,0 \text{ ccm } H_2O \end{array} \right\}$

50 ccm Versuchs-Lösg. mit je 500 ccm  $H_2O$  oder Dialyse unterworfen,  
ergeben:

| Fraktionen                              | ccm<br>1/100 n- $Na_2S_2O_3$ | mg<br>$Cr_2O_3$ | ccm<br>1/100 n-NaOH | mg<br>Cl |
|---|------------------------------|-----------------|---------------------|----------|
| 1. nach 24 <sup>h</sup>                 | 96,0                         | 243,2           | 65,0                | 230,4    |
| 2. nach 24 <sup>h</sup>                 | 79,0                         | 200,1           | 41,0                | 145,3    |
| 3. nach 48 <sup>h</sup>                 | 54,0                         | 136,8           | 30,0                | 106,4    |
| 4. nach 24 <sup>h</sup>                 | 13,0                         | 32,9            | 9,0                 | 31,9     |
| Gesamtmenge<br>(nach 120 <sup>h</sup> ) | 242,0                        | 613,0           | 145,0               | 514,0    |

TABELLE IX

**6. Mit Glukose reduzierte Chromsäure**

|                  |   |                                |
|------------------|---|--------------------------------|
| Stamm-Lösg. :    | { | 50,0 ccm 1/5 mol. $K_2Cr_2O_7$ |
|                  | { | 41,5 ccm 2 mol. HCl            |
|                  | { | 8,0 ccm Glukose (20%)          |
| Versuchs-Lösg. : | { | 25,0 ccm Stamm-Lösg.           |
|                  | { | 41,7 ccm 1/10-NaOH             |
|                  | { | 33,3 ccm $H_2O$                |

50 ccm Versuchs-Lösg. mit je 500 ccm  $H_2O$  der Dialyse unterworfen, ergeben :

| Fraktionen                              | ccm<br>1/100 n- $Na_2S_2O_3$ | mg<br>$Cr_2O_3$ | ccm<br>1/100 n-NaOH | mg<br>Cl |
|---|------------------------------|-----------------|---------------------|----------|
| 1. nach 24 <sup>h</sup>                 | 106,0                        | 268,5           | 98,0                | 347,4    |
| 2. nach 24 <sup>h</sup>                 | 77,0                         | 195,0           | 50,0                | 177,3    |
| 3. nach 48 <sup>h</sup>                 | 55,0                         | 139,3           | 32,0                | 113,4    |
| 4. nach 24 <sup>h</sup>                 | 12,0                         | 30,4            | 14,0                | 49,6     |
| Gesamtmenge<br>(nach 120 <sup>h</sup> ) | 250,0                        | 633,2           | 194,0               | 687,7    |

TABELLE X

**7. Mit Stärke reduzierte Chromsäure**

|                 |   |                                |   |  |
|-----------------|---|--------------------------------|---|--|
| Stamm-Lösg. :   | { | 50,0 ccm 1/5 mol. $K_2Cr_2O_7$ | } | nach Reduktion mit $H_2O$<br>auf 250 ccm verdünnt. |
|                 | { | 41,5 ccm 2 mol. HCl            |   |  |
|                 | { | 3,8 ccm Stärke (5%)            |   |  |
| Versuchs-Lösg.: | { | 25,0 ccm Stamm-Lösg.           |   |  |
|                 | { | 36,3 ccm 1/10 n-NaOH           |   |  |
|                 | { | 38,7 ccm $H_2O$                |   |  |

50 ccm Versuchs-Lösg. mit je 500 ccm  $H_2O$  der Dialyse unterworfen, ergeben :

| Fraktionen                              | ccm<br>1/100 n- $Na_2S_2O_3$ | mg<br>$Cr_2O_3$ | ccm<br>1/100 n-NaOH | mg<br>Cl |
|---|------------------------------|-----------------|---------------------|----------|
| 1. nach 24 <sup>h</sup>                 | 115,0                        | 291,3           | 90,0                | 319,1    |
| 2. nach 24 <sup>h</sup>                 | 55,0                         | 139,3           | 46,0                | 163,1    |
| 3. nach 48 <sup>h</sup>                 | 51,0                         | 129,2           | 33,6                | 117,0    |
| 4. nach 24 <sup>h</sup>                 | 15,0                         | 38,0            | 12,0                | 42,5     |
| Gesamtmenge<br>(nach 120 <sup>h</sup> ) | 236,0                        | 597,8           | 181,6               | 641,7    |

TABELLE XI

**8. Mit SO<sub>2</sub> reduzierte Chromsäure**

Stamm-Lösg.:  $\left\{ \begin{array}{l} 50,0 \text{ ccm } 1/5 \text{ mol. } K_2Cr_2O_7 \\ 41,5 \text{ ccm } 2 \text{ mol. HCl} \\ X \text{ g SO}_2 \end{array} \right\}$  nach Reduktion mit H<sub>2</sub>O  
auf 250 ccm verdünnt.

Versuchs-Lösg.:  $\left\{ \begin{array}{l} 25,0 \text{ ccm Stamm-Lösg.} \\ 8,2 \text{ ccm n-NaOH} \\ 66,8 \text{ ccm H}_2\text{O} \end{array} \right.$

50,0 ccm Versuchs-Lösg. mit je 500 ccm H<sub>2</sub>O der Dialyse unterworfen,  
ergeben :

| Fraktionen                              | ccm<br>1/100 n-N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | mg<br>Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ccm<br>1/100 n-NaOH | mg<br>Cl |
|---|---|--------------------------------------|---------------------|----------|
| 1. nach 24 <sup>h</sup>                 | 95,0  | 240,6                                | 75,0                | 265,9    |
| 2. nach 24 <sup>h</sup>                 | 55,0  | 139,3                                | 43,0                | 152,4    |
| 3. nach 48 <sup>h</sup>                 | 66,0  | 167,2                                | 49,0                | 173,7    |
| 4. nach 24 <sup>h</sup>                 | 19,0  | 48,1                                 | 16,0                | 56,7     |
| Gesamtmenge<br>(nach 120 <sup>h</sup> ) | 235,0   | 595,2                                | 183,0               | 648,7    |

TABELLE XII

**9. Mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduzierte Chromsäure**

Stamm-Lösg.:  $\left\{ \begin{array}{l} 50,0 \text{ ccm } 1/5 \text{ mol. } K_2Cr_2O_7 \\ 41,5 \text{ ccm } 2 \text{ mol. HCl} \\ 24,5 \text{ ccm mol. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \end{array} \right\}$  nach Reduktion mit H<sub>2</sub>O  
auf 250 ccm verdünnt.

Versuchs-Lösg.:  $\left\{ \begin{array}{l} 25,0 \text{ ccm Stamm-Lösg.} \\ 16,5 \text{ ccm } 1/10 \text{ n-NaOH} \\ 58,5 \text{ ccm H}_2\text{O} \end{array} \right.$

50 ccm Versuchs-Lösg. mit je 500 ccm H<sub>2</sub>O der Dialyse unterworfen,  
ergeben :

| Fraktionen                              | ccm<br>1/100 n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | mg<br>Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ccm<br>1/100 n-NaOH | mg<br>Cl |
|---|--|--------------------------------------|---------------------|----------|
| 1. nach 24 <sup>h</sup>                 | 56,0   | 141,8                                | 71,0                | 251,7    |
| 2. nach 24 <sup>h</sup>                 | 42,0   | 106,4                                | 53,0                | 187,9    |
| 3. nach 48 <sup>h</sup>                 | 36,0   | 91,2                                 | 44,0                | 156,0    |
| 4. nach 24 <sup>h</sup>                 | 9,0  | 22,8                                 | 16,0                | 56,7     |
| Gesamtmenge<br>(nach 120 <sup>h</sup> ) | 143,0  | 362,2                                | 184,0               | 642,3    |

TABELLE XIII

**10. Mit Oxalsäure reduzierte Chromsäure**

Stamm-Lösg.:  $\left\{ \begin{array}{l} 50,0 \text{ ccm } 1/5 \text{ mol. } K_2Cr_2O_7 \\ 41,5 \text{ ccm } 2 \text{ mol. HCl} \\ 8,0 \text{ g Oxalsäure} \end{array} \right\}$  nach Reduktion mit  $H_2O$   
auf 250 ccm verdünnt.

Versuchs-Lösg.:  $\left\{ \begin{array}{l} 25,0 \text{ ccm Stamm-Lösg.} \\ 8,3 \text{ ccm n-NaOH} \\ 66,7 \text{ ccm } H_2O \end{array} \right.$

50 ccm Versuchs-Lösg. mit je 500 ccm  $H_2O$  der Dialyse unterworfen,  
ergeben :

| Fraktionen                              | ccm<br>1/100 n- $Na_2S_2O_3$ | mg<br>$Cr_2O_3$ | ccm<br>1/100 n-NaOH | mg<br>Cl |
|---|------------------------------|-----------------|---------------------|----------|
| 1. nach 24 <sup>h</sup>                 | 107,0                        | 271,0           | 52,0                | 184,3    |
| 2. nach 24 <sup>h</sup>                 | 40,0                         | 101,3           | 22,0                | 78,0     |
| 3. nach 48 <sup>h</sup>                 | 39,0                         | 98,8            | 18,0                | 63,8     |
| 4. nach 24 <sup>h</sup>                 | 4,0                          | 10,1            | 9,0                 | 31,9     |
| Gesamtmenge<br>(nach 120 <sup>h</sup> ) | 190,0                        | 481,2           | 101,0               | 358,0    |

TABELLE XIV

**11. Mit Milchzucker reduzierte Chromsäure**

Stamm-Lösg.:  $\left\{ \begin{array}{l} 50,0 \text{ ccm } 1/5 \text{ mol. } K_2Cr_2O_7 \\ 41,5 \text{ ccm } 2 \text{ mol. HCl} \\ 2,0 \text{ g Milchzucker} \end{array} \right\}$  nach Reduktion mit  $H_2O$   
auf 250 ccm verdünnt.

Versuchs-Lösg.:  $\left\{ \begin{array}{l} 25,0 \text{ ccm Stamm-Lösg.} \\ 39,7 \text{ ccm } 1/10 \text{ n-NaOH} \\ 35,3 \text{ ccm } H_2O \end{array} \right.$

50 ccm Versuchs-Lösg. mit je 500 ccm  $H_2O$  der Dialyse unterworfen,  
ergeben :

| Fraktionen                              | ccm<br>1/100 n- $Na_2S_2O_3$ | mg<br>$Cr_2O_3$ | ccm<br>1/100 n-NaOH | mg<br>Cl |
|---|------------------------------|-----------------|---------------------|----------|
| 1. nach 24 <sup>h</sup>                 | 111,0                        | 281,2           | 106,0               | 375,8    |
| 2. nach 24 <sup>h</sup>                 | 87,0                         | 219,1           | 70,0                | 248,2    |
| 3. nach 48 <sup>h</sup>                 | 65,0                         | 164,6           | 40,0                | 141,8    |
| 4. nach 24 <sup>h</sup>                 | 14,0                         | 35,5            | 19,0                | 67,4     |
| Gesamtmenge<br>(nach 120 <sup>h</sup> ) | 277,0                        | 700,4           | 235,0               | 833,2    |

TABELLE XV

**12. Mit Dextrin reduzierte Chromsäure**

Stamm-Lösg.:  $\left\{ \begin{array}{l} 50,0 \text{ ccm } 1/5 \text{ mol. } K_2Cr_2O_7 \\ 41,5 \text{ ccm } 2 \text{ mol. HCl} \\ 2,0 \text{ g Dextrin} \end{array} \right\}$  nach Reduktion mit  $H_2O$   
auf 250 ccm verdünnt.

Versuchs-Lösg.:  $\left\{ \begin{array}{l} 25,0 \text{ ccm Stamm-Lösg.} \\ 37,0 \text{ ccm } 1/10 \text{ n-NaOH} \\ 38,0 \text{ ccm } H_2O \end{array} \right.$

50 ccm Versuchs-Lösg. mit je 500 ccm  $H_2O$  der Dialyse unterworfen,  
ergeben :

| Fraktionen                              | ccm<br>1/100 n- $Na_2S_2O_3$ | mg<br>$Cr_2O_3$ | ccm<br>1/100 n-NaOH | mg<br>Cl |
|---|------------------------------|-----------------|---------------------|----------|
| 1. nach 24 <sup>h</sup>                 | 113,0                        | 286,2           | 100,0               | 354,5    |
| 2. nach 24 <sup>h</sup>                 | 82,0                         | 207,7           | 63,0                | 223,3    |
| 3. nach 48 <sup>h</sup>                 | 60,0                         | 152,0           | 42,0                | 148,9    |
| 4. nach 24 <sup>h</sup>                 | 13,0                         | 32,9            | 14,0                | 50,0     |
| Gesamtmenge<br>(nach 120 <sup>h</sup> ) | 268,0                        | 678,8           | 219,0               | 776,7    |

TABELLE XVI

**13. Mit  $Na_2SO_3$  reduzierte Chromsäure**

Stamm-Lösg.:  $\left\{ \begin{array}{l} 50,0 \text{ ccm } 1/5 \text{ mol. } K_2Cr_2O_7 \\ 41,5 \text{ ccm } 2 \text{ mol. HCl} \\ 4,1229 \text{ g } Na_2SO_3 \end{array} \right\}$  nach Reduktion mit  $H_2O$   
auf 250 ccm verdünnt.

Versuchs-Lösg.:  $\left\{ \begin{array}{l} 25,0 \text{ ccm Stamm-Lösg.} \\ 20,5 \text{ ccm } 1/10 \text{ n-NaOH} \\ 54,5 \text{ ccm } H_2O \end{array} \right.$

50 ccm Versuchs-Lösg. mit je 500 ccm  $H_2O$  der Dialyse unterworfen,  
ergeben :

| Fraktionen                              | ccm<br>1/100 n- $Na_2S_2O_3$ | mg<br>$Cr_2O_3$ | ccm<br>1/100 n-NaOH | mg<br>Cl |
|---|------------------------------|-----------------|---------------------|----------|
| 1. nach 24 <sup>h</sup>                 | 77,0                         | 195,0           | 63,0                | 223,3    |
| 2. nach 24 <sup>h</sup>                 | 58,0                         | 146,9           | 52,0                | 184,3    |
| 3. nach 48 <sup>h</sup>                 | 74,0                         | 187,4           | 59,0                | 209,2    |
| 4. nach 24 <sup>h</sup>                 | 24,0                         | 60,8            | 21,0                | 74,4     |
| Gesamtmenge<br>(nach 120 <sup>h</sup> ) | 233,0                        | 690,1           | 195,0               | 691,2    |

TABELLE XVII

| Nr. | Reduktionsmittel  | Gesamt-Dialysat nach 120 <sup>h</sup><br>enthält |                          |
|-----|-------------------|--|--------------------------|
|     |                   | mg Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | mg Cl                    |
| 1   | Methylalkohol     | 729,2  | 705,5                    |
| 2   | Milchsäure        | 501,5  | 581,4                    |
| 3   | Hydroxylamin      | 752,3  | 751,6                    |
| 4   | Formaldehyd       | 721,9  | 684,2                    |
| 5   | Glyzerin          | 613,0  | 514,0                    |
| 6   | Glukose           | 633,2  | 687,7                    |
| 7   | Stärke            | 597,8  | 641,7                    |
| 8   | Schweflige Säure  | 595,2  | 648,7                    |
| 9   | Natriumthiosulfat | 362,2  | 652,3                    |
| 10  | Oxalsäure         | 481,2  | 358,0                    |
| 11  | Milchzucker       | 700,4  | 833,2                    |
| 12  | Dextrin           | 678,8  | 776,7                    |
| 13  | Natriumsulfit     | 590,1  | 691,2                    |
| 14  | Chromalaun        | 595,3  | 787,0 (SO <sub>3</sub> ) |
| 15  | Koreon            | 433,1  | 556,5 ( " )              |

Diagramm A  
zu TABELLE IV-XVI  
(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

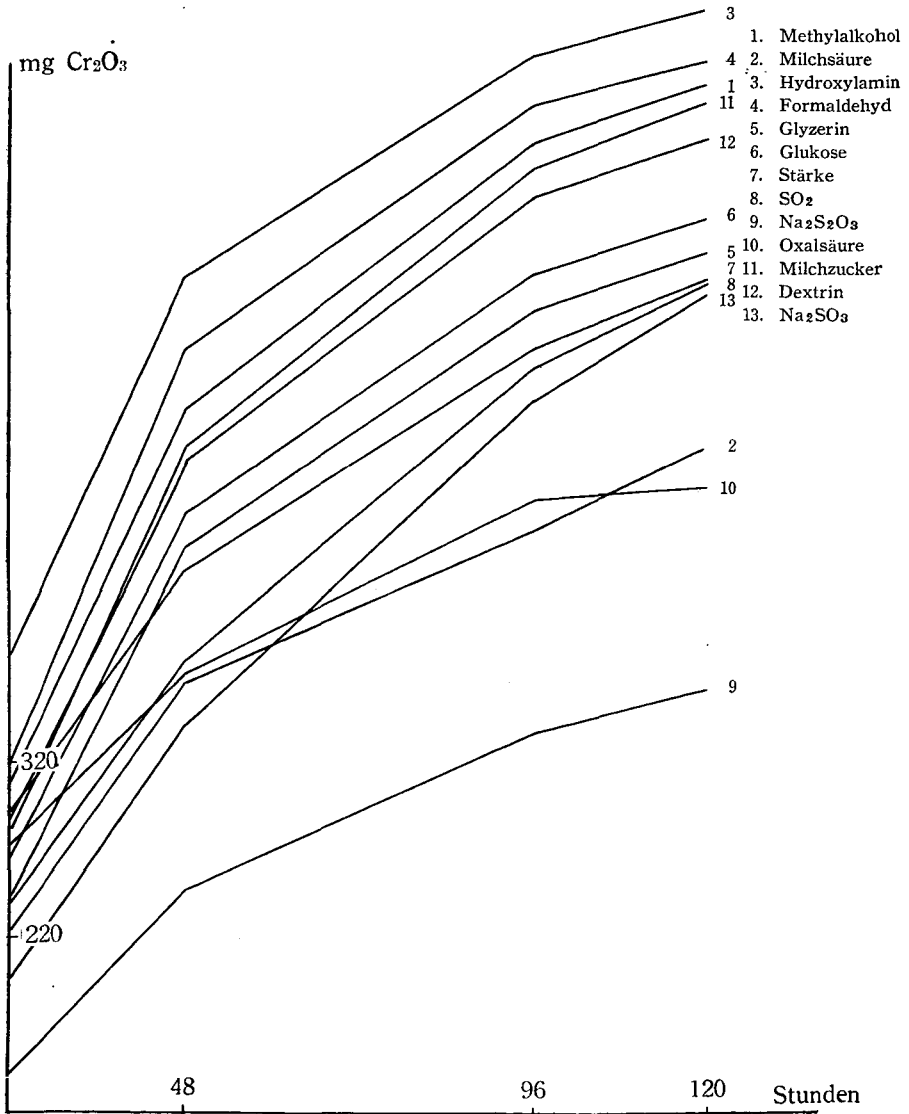


Diagramm B  
zu TABELLE IV XVI  
(Cl)

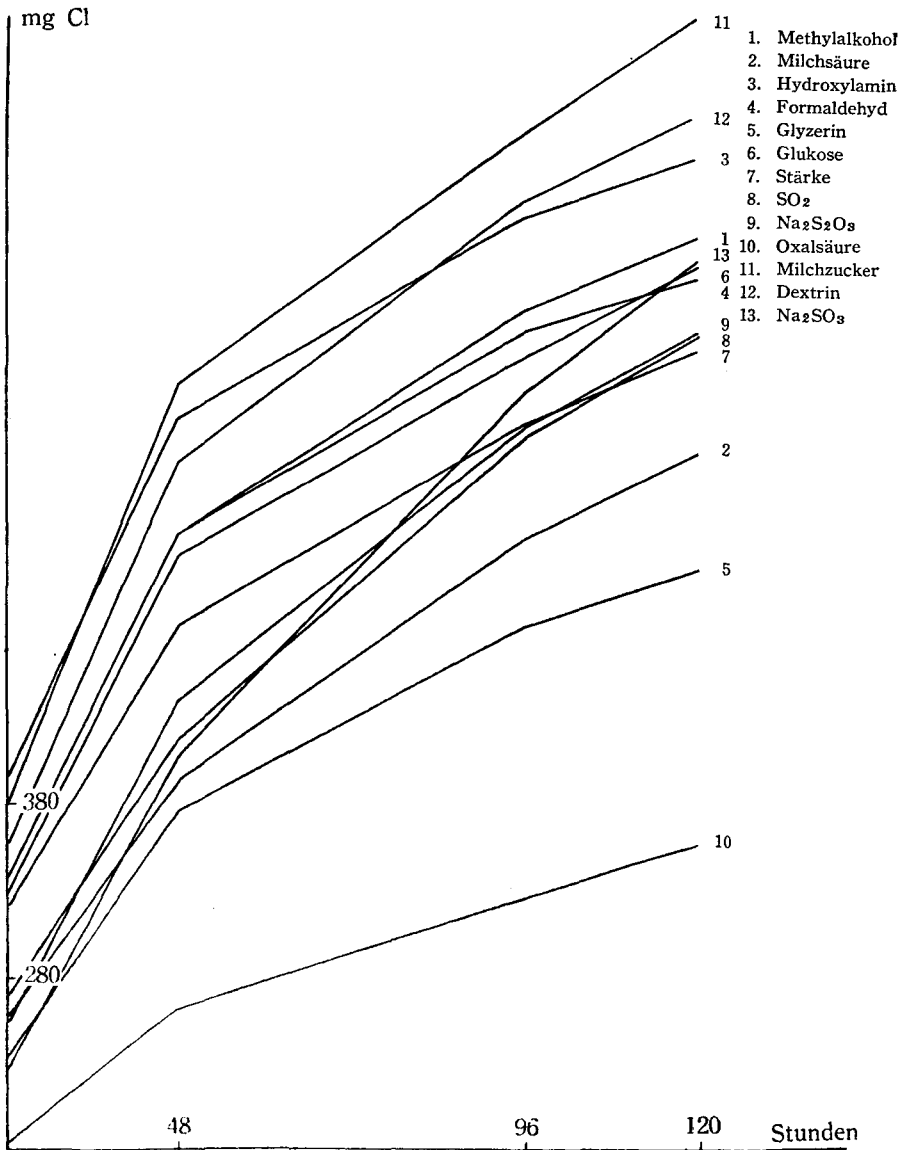


TABELLE XVIII

## 14. Chromalaun

Versuchs-Lösg.:  $\left\{ \begin{array}{l} 15,0 \text{ ccm } 2\% \text{ ige Chromalaun-} \\ \text{Lösng.} \\ 27,5 \text{ ccm } 1/10 \text{ n-NaOH} \\ 157,5 \text{ ccm H}_2\text{O} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ Menge in } 100 \\ \text{ccm, } 146,91 \text{ mg. SO}_3 \\ \text{Menge in } 100 \text{ ccm,} \\ 171,37 \text{ mg.} \end{array} \right\}$

50 ccm Versuchs-Lösg. mit je 500 ccm H<sub>2</sub>O der Dialyse unterworfen,  
ergeben :

| Fraktionen                              | ccm<br>1/100 n-NaOH | mg<br>Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ccm<br>1/100 n-NaOH | mg<br>SO <sub>3</sub> |
|---|---------------------|--------------------------------------|---------------------|-----------------------|
| 1. nach 24 <sup>h</sup>                 | 72,0                | 182,4                                | 70,0                | 248,2                 |
| 2. nach 24 <sup>h</sup>                 | 60,0                | 152,0                                | 58,0                | 205,6                 |
| 3. nach 48 <sup>h</sup>                 | 82,0                | 207,7                                | 71,0                | 251,7                 |
| 4. nach 24 <sup>h</sup>                 | 21,0                | 53,2                                 | 23,0                | 81,5                  |
| Gesamtmenge<br>(nach 120 <sup>h</sup> ) | 235,0               | 595,3                                | 222,0               | 787,0                 |

TABELLE XIX

## 15. Koreon

Versuchs-Lösg.:  $\left\{ \begin{array}{l} 3,0 \text{ ccm } 5\% \text{ ige (Cr}_2\text{O}_3\text{)} \\ \text{Koreon-Lösg.} \\ 97,0 \text{ ccm H}_2\text{O} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ Menge in } 100 \text{ ccm,} \\ 132,73 \text{ mg. SO}_3 \text{ Menge} \\ \text{in } 100 \text{ ccm, } 140,94 \text{ mg.} \end{array} \right\}$

50 ccm Versuchs-Lösg. mit je 500 ccm H<sub>2</sub>O der Dialyse unterworfen,  
ergeben :

| Fraktionen                              | ccm<br>1/100 n-N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | mg<br>Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ccm<br>1/100 n-NaOH | mg<br>Cl |
|---|---|--------------------------------------|---------------------|----------|
| 1. nach 24 <sup>h</sup>                 | 48,0  | 121,6                                | 41,0                | 145,3    |
| 2. nach 24 <sup>h</sup>                 | 40,0  | 101,3                                | 38,0                | 134,7    |
| 3. nach 48 <sup>h</sup>                 | 65,0  | 164,6                                | 56,6                | 198,5    |
| 4. nach 24 <sup>h</sup>                 | 18,0  | 45,6                                 | 22,0                | 78,0     |
| Gesamtmenge<br>(nach 120 <sup>h</sup> ) | 171,0   | 433,1                                | 157,6               | 556,5    |

TABELLE XX

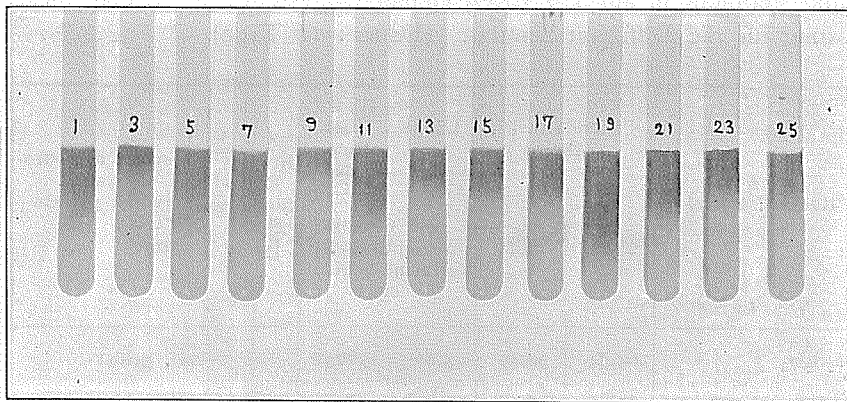
## Einfluss der Reduktions-Methode auf die Diffusion der Chromsalze in die Gelatine

Höhe der Gelatine-Schicht (5% ige. gegen Phenolphthalein Spur alkalisch) 6 cm :

Reduzierte Chromsäure-Lösg. mit NaOH auf den Ausflockungspunkt gebracht u. auf 1%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Gehalt eingestellt; je 10 ccm dieser Lösung für die Diffusion benutzt. (Dauer: 12 Tage).

| Redukt. Mittel                    | Behandelte Fl. enthält :      |          | Länge der | Hydrolysen-Dauer der            | Eiweiss-Reaktion des Hydrolysat. | Verlauf d. Hydrolyse<br>vollst gelöst<br>teilw. „<br>nicht „ |
|-----------------------------------|-------------------------------|----------|-----------|---------------------------------|----------------------------------|--|
|                                   | $\text{Cr}_2\text{O}_3$<br>mg | Cl<br>mg |           |                                 |                                  |  |
| $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | 64,34                         | 30,49    | 3,80      | 15 <sup>h</sup> 25 <sup>m</sup> | —                                | voll. gelöst   |
| $\text{Na}_2\text{SO}_3$          | 63,83                         | 37,58    | 4,00      | 5 <sup>h</sup> 35 <sup>m</sup>  | —                                | voll. gelöst   |
| Methylalkohol                     | 64,85                         | 34,74    | 4,45      | 3 <sup>h</sup>                  | —                                | voll. gelöst   |
| Milchzucker                       | 63,33                         | 39,70    | 4,25      | 13 <sup>h</sup> 20 <sup>m</sup> | —                                | voll. gelöst   |
| Dextrin                           | 61,30                         | 25,52    | 3,25      | 20 <sup>h</sup> 5 <sup>m</sup>  | —                                | Cr-Salz teilw. gelöst  |
| Glukose                           | 61,30                         | 33,32    | 4,50      | 3 <sup>h</sup> 15 <sup>m</sup>  | —                                | voll. gelöst   |
| Formaldehyd                       | 63,83                         | 35,45    | 4,60      | 3 <sup>h</sup>                  | —                                | voll. gelöst   |
| Glyzerin                          | 39,52                         | 14,18    | 1,80      | 23 <sup>h</sup> 10 <sup>m</sup> | —                                | Cr-Salz nicht gelöst   |
| Salzs. Hydroxylamin               | 62,82                         | 38,29    | 4,65      | 3 <sup>h</sup>                  | —                                | Cr-Salz teilw. gelöst  |
| Milchsäure                        | 87,14                         | 20,56    | 2,65      | 29 <sup>h</sup> 5 <sup>m</sup>  | —                                | Cr-Salz nicht gelöst   |
| lösliche Stärke                   | 70,42                         | 24,82    | 2,50      | 20 <sup>h</sup> 45 <sup>m</sup> | —                                | Cr-Salz nicht gelöst   |
| $\text{SO}_2$                     | 65,35                         | 34,74    | 3,20      | 24 <sup>h</sup> 15 <sup>m</sup> | —                                | Cr-Salz nicht gelöst   |
| Oxalsäure                         | 63,83                         | 36,87    | 6,00      | 30 <sup>m</sup>                 | —                                | voll. gelöst   |

## Bild zu TABELLE XX

Einfluss des Reduktions-Mittels auf Diffusion  
des Cr-Salzes durch Gelatine

Nr. 1. Methylalkohol

3. Milchsäure

5. Salzs. Hydroxylamin

7. Formaldehyd

9. Glyzerin (neutral)

11. Glukose

13. lösl. Stärke

Nr. 15. Schweflige Säure

17. Natriumthiosulfat

19. Oxalsäure

21. Milchsücker

23. Dextrin

25. Natriumsulfit

TABELLE XXI

Einfluss der Basizität auf die Diffusion von Chromalaun durch Gelatine

Höhe der Gelatine-Schicht (5,0% ige, gegen Phenolphthalein Spur alkalisch) 6 ccm :

10 ccm 1% ige, successive basisch gemachte Chromalaun-Lösung.

| Nr. | ccm 1/10 n-NaOH zu 10 ccm Chromalaun Lösung | Länge der vom Chrom-Salz durchdrung. Gelatine-Schicht in 23 Tage | Behandelte Fl. enthält ;       |                 |
|-----|---|--|--------------------------------|-----------------|
|     |   |  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SO <sub>3</sub> |
| 1   | Keine                                       | 3,70 cm  | 73,96 mg                       | 127,33 mg       |
| 2   | 3   | 3,65   | 71,71                          | 118,52          |
| 3   | 6   | 3,55   | 72,46                          | 116,92          |
| 4   | 9   | 3,55   | 71,46                          | 116,12          |
| 5   | 12  | 3,50   | 71,46                          | 114,51          |
| 6   | 15  | 3,45   | 70,71                          | 111,31          |
| 7   | 18  | 3,40   | 70,46                          | 109,11          |
| 8   | 21  | 3,35   | 71,21                          | 104,10          |
| 9   | 24  | 3,30   | 70,46                          | 105,71          |
| 10  | 27  | 3,25   | 70,21                          | 104,10          |

TABELLE XXII

Höhe der Gelatine-Schicht (5% ige, gegen Phenolphthalein Spur alkalisch) 6 ccm :

10 ccm 1% ige, successive basisch gemachte Chromalaun-Lösung.

| Nr. | ccm n-NaOH zu 10 ccm Chromalaun Lösung | Länge der vom Chrom-Salz durchdrung. Gelatine-Schicht in 23 Tage | Behandelte Fl. enthält :       |                 | Hydrolysen-Dauer der vom Cr-Salz durchdrung. Gelatine-Schicht |
|-----|--|--|--------------------------------|-----------------|---|
|     |  |  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SO <sub>3</sub> |   |
| 11  | 1,0                                    | 3,75 cm  | 64,39                          | 105,71          | 5 <sup>h</sup> 50 <sup>m</sup>                                |
| 12  | 2,0                                    | 3,65   | 63,38                          | 103,30          | 5 5   |
| 13  | 3,0<br>(Ausflockungspunkt)             | 3,50   | 57,80                          | 101,70          | 5 50  |
| 14  | 4,0                                    | 3,45   | 54,25                          | 100,90          | 8 40  |
| 15  | 4,2                                    | 3,40   | 53,74                          | 105,71          | 8 50  |
| 16  | 4,4                                    | 3,45   | 53,74                          | 98,50           | 9 20  |
| 17  | 4,6                                    | 3,30   | 52,22                          | 100,10          | 9 10  |
| 18  | 4,8                                    | 3,35   | 54,76                          | 105,71          | 9 20  |
| 19  | 5,0                                    | 3,25   | 49,69                          | 100,10          | 8 35  |
| 20  | 5,2                                    | 3,25   | 53,24                          | 101,70          | 8 00  |

**Einfluss der Basizität auf die Diffusion**

von Chromalaun durch Gelatine

Bild zu TABELLE XXI

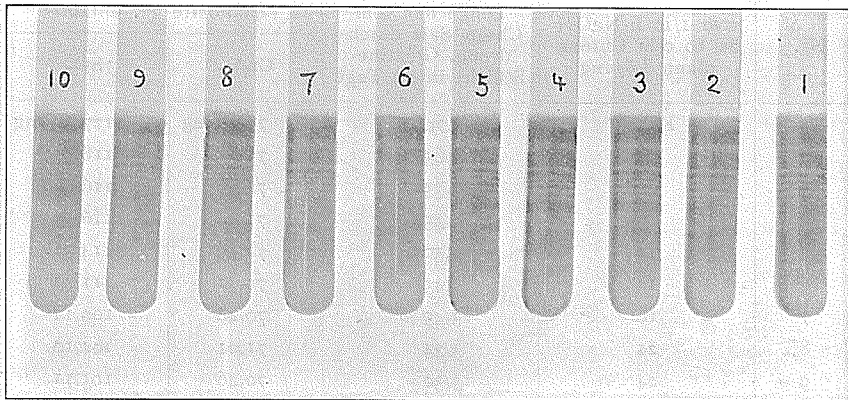


Bild zu TABELLE XXII

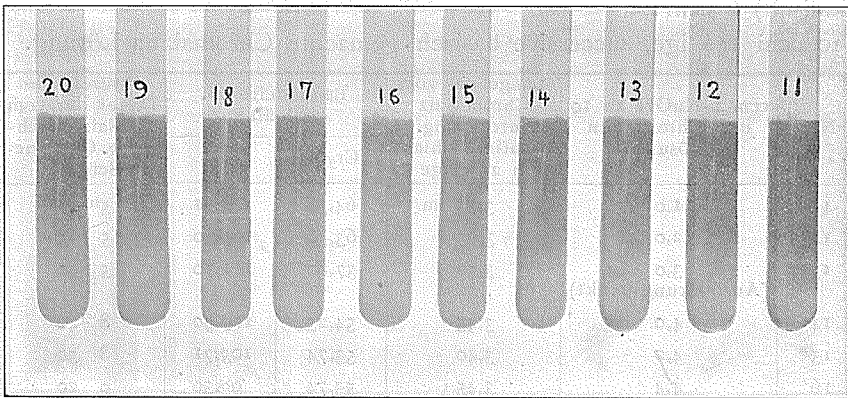


TABELLE XXIII

Einfluss des Reduktions-Mittels auf die pH-Werte  
der Chromsalze

Reduzierte Chromsäure-Lösung mit NaOH auf den Ausflockungs-Punkt gebracht u. auf 1% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gehalt eingestellt.

| Nr. | Reduktions-Mittel                             | Ausflockungs-Zahl | Basizität | pH-Wert <sup>1)</sup> |
|-----|---|-------------------|-----------|-----------------------|
| 1   | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7,5               | 76,69     | 1,23                  |
| 2   | Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>               | 8,4               | 66,07     | 2,88                  |
| 3   | Methylalkohol                                 | 10,9              | 59,55     | 2,85                  |
| 4   | Milchzucker                                   | 15,9              | 47,29     | 3,12                  |
| 5   | Dextrin                                       | 14,8              | 44,66     | 3,44                  |
| 6   | Glukose                                       | 16,7              | 48,94     | 3,02                  |
| 7   | Formaldehyd                                   | 18,3              | 50,43     | 2,87                  |
| 8   | Glyzerin                                      | 19,2              | 51,81     | 4,16                  |
| 9   | Salzs. Hydroxylamin                           | 19,9              | 41,90     | 2,81                  |
| 10  | Milchsäure                                    | 24,9              | 41,12     | 5,40                  |
| 11  | lösliche Stärke                               | 31,6              | 51,62     | 3,37                  |
| 12  | SO <sub>2</sub>                               | 33,0              | 33,53     | 3,52                  |
| 13  | Oxalsäure                                     | ∞                 | 30,03     | 2,37                  |

1) Elektrometrisch durch Gaskette bestimmt.

TABELLE XXIV

Einfluss der neutralen Salze auf die pH-Werte einer  
bas. Chromsalz-Lösung

Versuchs-Lösung :  $\left\{ \begin{array}{l} 100 \text{ ccm d. } 2,0\% \text{ ige Cr-Alaun-Lösg.} \\ 7 \text{ ccm n-NaOH} \\ 93 \text{ ccm H}_2\text{O} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} 1,0\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 4,1 \text{ Ausflock. Zahl} \end{array}$

| Salz  | ccm<br>Vers. Lösg. | ccm<br>mol. Salz-Lösg. | ccm<br>H <sub>2</sub> O | pH-Wert <sup>1)</sup> |
|---|--------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|
|   | 25                 | 0                      | 75                      | 2,88                  |
| NaCl  | 25                 | 10                     | 65                      | 2,71                  |
| "   | 25                 | 20                     | 55                      | 2,68                  |
| "   | 25                 | 30                     | 45                      | 2,61                  |
| "   | 25                 | 40                     | 35                      | 2,78                  |
| KCl   | 25                 | 10                     | 65                      | 2,73                  |
| "   | 25                 | 20                     | 55                      | 2,65                  |
| "   | 25                 | 30                     | 45                      | 2,76                  |
| "   | 25                 | 40                     | 35                      | 2,73                  |
| NH <sub>4</sub> Cl                              | 25                 | 10                     | 65                      | 2,82                  |
| "   | 25                 | 20                     | 55                      | 2,79                  |
| "   | 25                 | 30                     | 45                      | 2,77                  |
| "   | 25                 | 40                     | 35                      | 2,82                  |
| NaNO <sub>3</sub>                               | 25                 | 10                     | 65                      | 2,76                  |
| "   | 25                 | 20                     | 55                      | 2,73                  |
| "   | 25                 | 30                     | 45                      | 2,67                  |
| "   | 25                 | 40                     | 35                      | 2,63                  |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                 | 25                 | 5                      | 70                      | 2,93                  |
| "   | 25                 | 10                     | 65                      | 2,95                  |
| "   | 25                 | 15                     | 60                      | 3,03                  |
| "   | 25                 | 20                     | 55                      | 3,06                  |
| "   | 25                 | 25                     | 50                      | 3,10                  |
| K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                  | 25                 | 10                     | 65                      | 3,19                  |
| "   | 25                 | 20                     | 55                      | 3,29                  |
| "   | 25                 | 30                     | 45                      | 3,35                  |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 25                 | 10                     | 65                      | 3,07                  |
| "   | 25                 | 20                     | 55                      | 3,23                  |
| "   | 25                 | 30                     | 45                      | 3,31                  |
| "   | 25                 | 40                     | 35                      | 3,33                  |
| MgSO <sub>4</sub>                               | 25                 | 10                     | 65                      | 2,98                  |
| "   | 25                 | 20                     | 55                      | 2,98                  |
| "   | 25                 | 30                     | 45                      | 3,10                  |
| "   | 25                 | 40                     | 35                      | 3,19                  |

1) Elektrometrisch durch Gaskette bestimmt.

Diagramm C

zu TABELLE XXIV

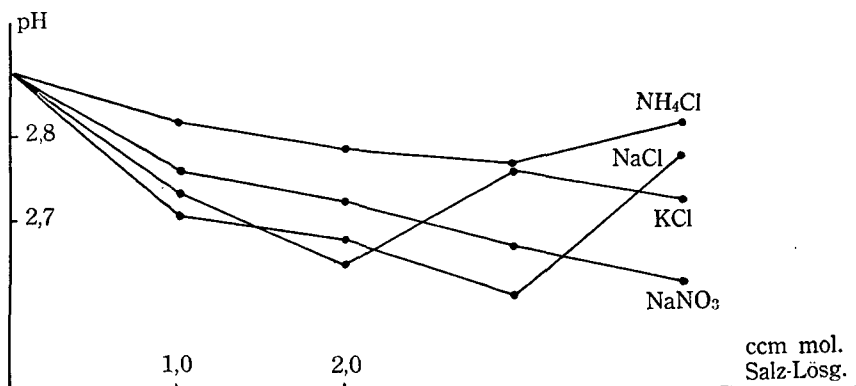


Diagramm D

zu TABELLE XXIV a

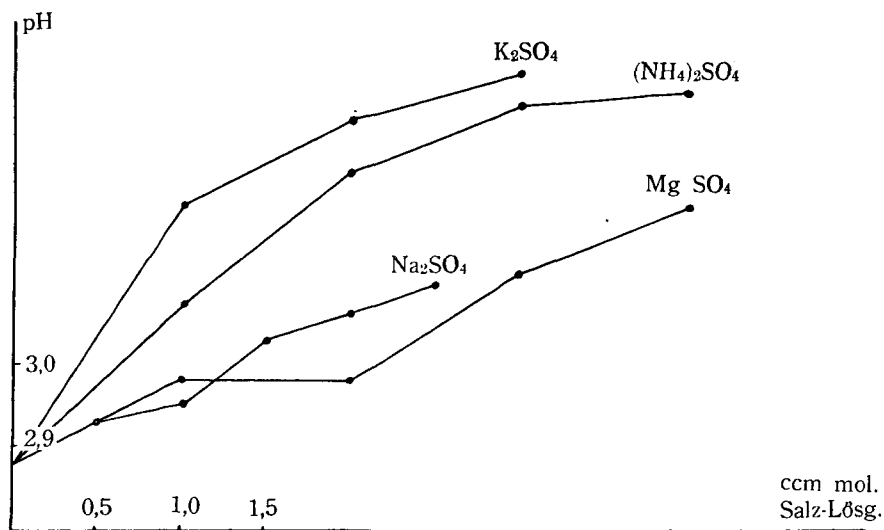


TABELLE XXV

Die drei Arten der Adsorption-Kurven im System :  
Chromsalz + Hautpulver

**A. Lagergrens-Adsorption-Gleichung**  $dx/dz=K(X_{\infty}-X)$

Mit Chromalaun Lösung

$$\text{Versuchs-Lösung : } \begin{cases} 1,09930\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 1,49141\% \text{ SO}_3 \\ 74,00 \quad \% \text{ Cr}_2\text{O}_3^{\text{D)}} \end{cases}$$

| Nr. | Z              | $C_0$ | $C_1$  | $C_2$  | $\log C_2$ |
|-----|----------------|-------|--------|--------|------------|
| 1   | 1 <sup>h</sup> | 20    | 219,86 | 203,40 | 2,30835    |
| 2   | 2              | „     | „      | 187,70 | 2,27346    |
| 3   | 3              | „     | „      | 169,20 | 2,22840    |
| 4   | 4              | „     | „      | 165,66 | 2,21932    |
| 5   | 5              | „     | „      | 155,78 | 2,19257    |
| 6   | 6              | „     | „      | 144,38 | 2,15957    |

| Nr. | Z              | $C_0'$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $\log C_2'$ |
|-----|----------------|--------|--------|--------|-------------|
| 1   | 1 <sup>h</sup> | 20     | 298,30 | 258,59 | 2,41263     |
| 2   | 2              | „      | „      | 233,37 | 2,36810     |
| 3   | 3              | „      | „      | 230,57 | 2,36286     |
| 4   | 4              | „      | „      | 216,16 | 2,33486     |
| 5   | 5              | „      | „      | 192,54 | 2,28443     |
| 6   | 6              | „      | „      | 188,14 | 2,27439     |

r) Auf Säure berechnet.

TABELLE XXV a

a).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Die Beobachtungsgleichungen :

$$A + K + 2,30835 = 0$$

$$A + 2K + 2,27346 = 0$$

$$A + 3K + 2,22840 = 0$$

$$A + 4K + 2,21932 = 0$$

$$A + 5K + 2,19257 = 0$$

$$A + 6K + 2,15957 = 0$$

Die normalen Gleichungen :

$$6A + 21K + 13,38167 = 0$$

$$21A + 91K + 46,33802 = 0$$

$$A = -2,32962 \quad K = 0,02845$$

Die experimentale Gleichung lautet dann :

$$2,32962 - 0,02845 Z - \log C_2 = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log C_2$ -Werten :

| Nr. | Z              | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|----------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 1 <sup>h</sup> | 2,30835    | 2,30117   | (+) 0,00718 |
| 2   | 2              | 2,27346    | 2,27272   | (+) 0,00074 |
| 3   | 3              | 2,22840    | 2,24427   | (-) 0,01587 |
| 4   | 4              | 2,21932    | 2,21582   | (+) 0,00350 |
| 5   | 5              | 2,19257    | 2,18737   | (+) 0,00520 |
| 6   | 6              | 2,15957    | 2,15892   | (+) 0,00065 |

TABELLE XXV b

b).  $\text{SO}_3$

Die Beobachtungsgleichungen :

$$A + K + 2,41263 = 0$$

$$A + 2K + 2,36810 = 0$$

$$A + 3K + 2,36286 = 0$$

$$A + 4K + 2,33486 = 0$$

$$A + 5K + 2,28443 = 0$$

$$A + 6K + 2,27439 = 0$$

Die normalen Gleichungen :

$$6A + 21K + 14,03727 = 0$$

$$21A + 91K + 48,64534 = 0$$

$$A = -2,43657 \quad K = 0,02772$$

Die experimentale Gleichung lautet dann

$$2,43657 - 0,02772 Z - \log C_2' = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log C_2'$ -Werten

| Nr. | Z              | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|----------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 1 <sup>b</sup> | 2,41263    | 2,40885   | (+) 0,00378 |
| 2   | 2              | 2,36810    | 2,38113   | (-) 0,01303 |
| 3   | 3              | 2,36286    | 2,35341   | (+) 0,00945 |
| 4   | 4              | 2,33486    | 2,32569   | (+) 0,00927 |
| 5   | 5              | 2,28443    | 2,29797   | (-) 0,01354 |
| 6   | 6              | 2,27439    | 2,27025   | (+) 0,00414 |

TABELLE XXVI

### B. Freundlichs-Adsorptions-Gleichung $X/m = KC^{1/n}$

Mit Chromsulfat-Lösung

$$\text{Versuchs-Lösung : } \begin{cases} 1,043596\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 1,617616\% \text{ SO}_3 \\ 64,51 \quad \% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \end{cases}$$

| Nr. | $C_0$ | $C_1$  | $C_2$  | $X_0$  | $X_1$ | $\log C_2$ | $\log X_1$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|-------|------------|------------|
| 1   | 15,0  | 156,54 | 21,28  | 135,26 | 27,05 | 1,32797    | 1,43217    |
| 2   | 20,0  | 208,72 | 41,04  | 167,68 | 33,54 | 1,61321    | 1,52556    |
| 3   | 25,0  | 260,90 | 55,73  | 205,17 | 41,03 | 1,74609    | 1,61310    |
| 4   | 30,0  | 313,08 | 80,04  | 233,04 | 46,61 | 1,90331    | 1,66848    |
| 5   | 35,0  | 365,26 | 99,80  | 265,46 | 53,09 | 1,99913    | 1,72501    |
| 6   | 40,0  | 417,44 | 127,66 | 289,78 | 57,96 | 2,10619    | 1,76313    |

| Nr. | $C_0$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $X_0'$ | $X_1'$ | $\log C_2'$ | $\log X_1'$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 1   | 15,0  | 242,64 | 32,03  | 210,61 | 42,12  | 1,50556     | 1,62449     |
| 2   | 20,0  | 323,52 | 48,85  | 274,67 | 54,93  | 1,68886     | 1,73981     |
| 3   | 25,0  | 404,40 | 64,86  | 339,54 | 67,91  | 1,81198     | 1,83193     |
| 4   | 30,0  | 485,28 | 86,48  | 398,80 | 79,76  | 1,93692     | 1,90179     |
| 5   | 35,0  | 566,17 | 108,91 | 457,26 | 91,45  | 2,03703     | 1,96118     |
| 6   | 40,0  | 647,05 | 128,93 | 518,12 | 103,62 | 2,11025     | 2,01536     |

TABELLE XXVI a

 a).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 

Die Beobachtungsgleichungen :

$$\log K + 1/n \ 1,32797 - 1,43217 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,61321 - 1,52556 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,74609 - 1,61310 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,90331 - 1,66848 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,99913 - 1,72501 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,10619 - 1,76313 = 0$$

Die normalen Gleichungen :

$$6 \log K + 1/n \ 10,69590 - 9,72745 = 0$$

$$10,69590 \log K + 1/n \ 19,46993 - 17,51719 = 0$$

$$\log K = 0,8401 \quad 1/n = 0,4382$$

Die experimentale Gleichung lautet dann:

$$0,8401 + 0,4382 \log C_2 - \log X_1 = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1$ -Werten:

| Nr. | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|---|------------|-----------|-------------|
| 1   | 156,54                                    | 1,43217    | 1,42202   | (+) 0,01015 |
| 2   | 208,72                                    | 1,52556    | 1,54701   | (-) 0,02145 |
| 3   | 260,90                                    | 1,61310    | 1,60524   | (+) 0,00786 |
| 4   | 313,08                                    | 1,66848    | 1,67413   | (-) 0,00565 |
| 5   | 365,26                                    | 1,72501    | 1,71612   | (+) 0,00889 |
| 6   | 417,44                                    | 1,76313    | 1,76303   | (+) 0,00010 |

TABELLE XXVI b

b). SO<sub>3</sub>

Die Beobachtungsgleichungen:

$$\log K + 1/n \ 1,50556 - 1,62449 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,68886 - 1,73981 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,81198 - 1,83193 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,93692 - 1,90179 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,03703 - 1,96118 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,11025 - 2,01536 = 0$$

Die normalen Gleichungen:

$$6 \log K + 1/n \ 11,09060 - 11,07456 = 0$$

$$11,09060 \log K + 1/n \ 20,75654 - 20,63500 = 0$$

$$\log K = 0,6600 \qquad 1/n = 0,6415$$

Die experimentale Gleichung lautet dann

$$0,6600 + 0,6415 \log C_2' - \log X_1' = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1'$ -Werten:

| Nr. | SO <sub>3</sub><br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|----------------------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 242,64                     | 1,62449    | 1,62582   | (-) 0,00133 |
| 2   | 323,52                     | 1,73981    | 1,74340   | (-) 0,00359 |
| 3   | 404,40                     | 1,83193    | 1,82239   | (+) 0,00954 |
| 4   | 485,28                     | 1,90179    | 1,90253   | (-) 0,00074 |
| 5   | 566,17                     | 1,96118    | 1,96675   | (-) 0,00557 |
| 6   | 647,05                     | 2,01536    | 2,01373   | (+) 0,00163 |

TABELLE XXVII

**C. Unbekannte Adsorption (zeigt den Kreisbogen nach der Freundlich-Gleichung)**

**1. Mit Schweflige Säure reduzierte Chromsäure-Lösung**

$$\text{Versuchs-Lösung: } \begin{cases} 1,00\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 0,92893\% \text{ SO}_3 \\ 107,00\% \text{ Cr}_2\text{O}_3^{1)} \end{cases}$$

| Nr. | C <sub>0</sub> | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | X <sub>0</sub> | X <sub>1</sub> | log C <sub>2</sub> | log X <sub>1</sub> |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|--------------------|
| 1   | 15,0           | 150,00         | 69,91          | 80,09          | 16,02          | 1,84454            | 1,20466            |
| 2   | 20,0           | 200,00         | 96,76          | 103,24         | 20,65          | 1,98570            | 1,31492            |
| 3   | 25,0           | 250,00         | 134,24         | 115,76         | 23,15          | 2,12775            | 1,36455            |
| 4   | 30,0           | 300,00         | 173,26         | 126,74         | 25,35          | 2,23880            | 1,40398            |
| 5   | 35,0           | 350,00         | 217,84         | 132,16         | 26,43          | 2,33806            | 1,42210            |
| 6   | 40,0           | 400,00         | 262,93         | 137,07         | 27,41          | 2,41979            | 1,43791            |

1) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> % auf 100 SO<sub>3</sub> gerechnet.

Diagramm C  
zu TABELLE XXV

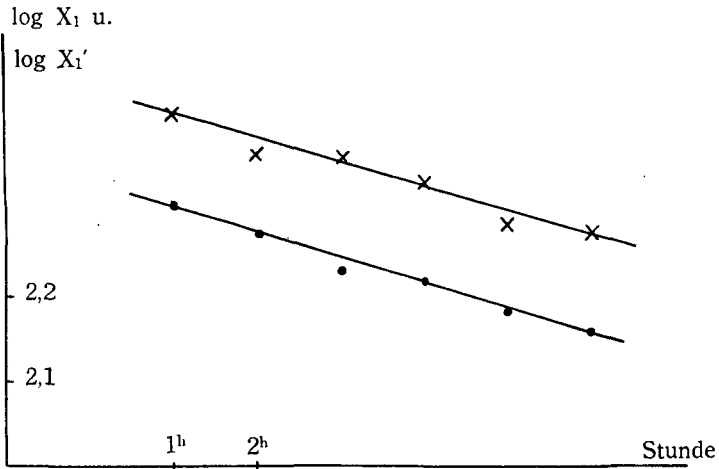
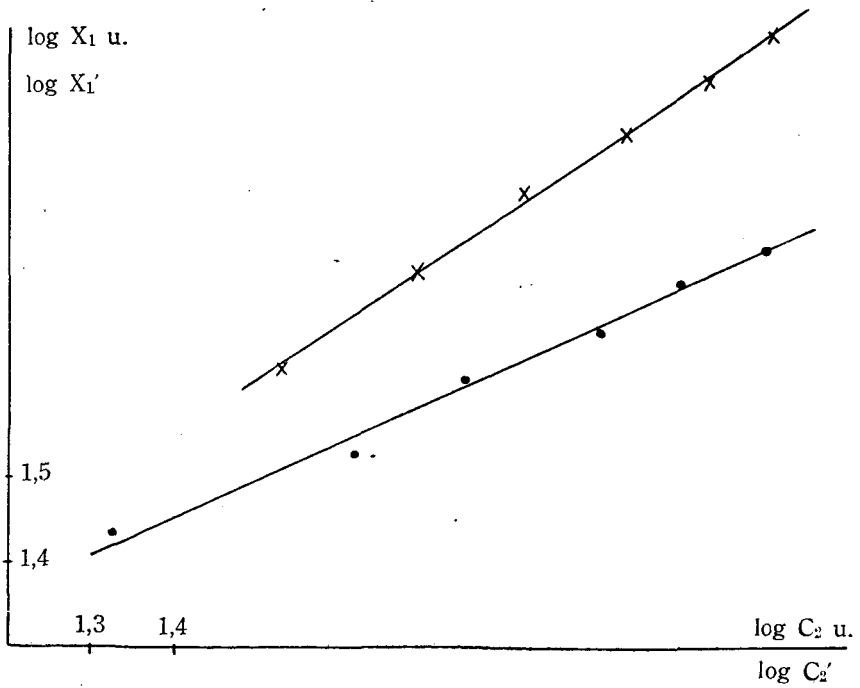


Diagramm D  
zu TABELLE XXVI



| Nr. | $C_0$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $X_0'$ | $X_1'$ | $\log C_2'$ | $\log X_1'$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 1   | 15,0  | 139,34 | 68,87  | 70,47  | 14,09  | 1,83803     | 1,14891     |
| 2   | 20,0  | 185,79 | 96,10  | 89,69  | 17,94  | 1,98272     | 1,25382     |
| 3   | 25,0  | 232,22 | 128,92 | 103,30 | 20,66  | 2,11025     | 1,31513     |
| 4   | 30,0  | 278,67 | 160,96 | 117,71 | 23,54  | 2,20683     | 1,37181     |
| 5   | 35,0  | 325,12 | 203,40 | 121,72 | 24,34  | 2,30835     | 1,38632     |
| 6   | 40,0  | 371,46 | 242,64 | 128,82 | 25,76  | 2,38489     | 1,41095     |

TABELLE XXVIII

## 2. Mit Chromchlorid-Lösung

Versuchs-Lösung :  $\left\{ \begin{array}{l} 0,99932\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 1,44636\% \text{ Cl} \\ 69,09\% \text{ Cl}^{1)} \end{array} \right.$

| Nr. | $C_0$ | $C_1$  | $C_2$  | $X_0$  | $X_6$ | $\log C_2$ | $\log X_1$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|-------|------------|------------|
| 1   | 15,0  | 150,00 | 18,74  | 131,26 | 26,25 | 1,27277    | 1,41913    |
| 2   | 20,0  | 199,86 | 31,92  | 167,94 | 33,59 | 1,50406    | 1,52621    |
| 3   | 25,0  | 249,83 | 55,20  | 194,63 | 38,93 | 1,74194    | 1,59028    |
| 4   | 30,0  | 299,80 | 73,96  | 225,84 | 45,17 | 1,86900    | 1,65485    |
| 5   | 35,0  | 349,76 | 96,76  | 253,00 | 50,60 | 1,98570    | 1,70415    |
| 6   | 40,0  | 399,73 | 122,09 | 277,64 | 55,53 | 2,08672    | 1,74453    |

| Nr. | $C_0$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $X_0'$ | $X_1'$ | $\log C_2'$ | $\log X_1'$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 1   | 15,0  | 216,95 | 19,14  | 197,81 | 39,56  | 1,28194     | 1,59726     |
| 2   | 20,0  | 289,27 | 37,58  | 251,69 | 50,34  | 1,57496     | 1,70191     |
| 3   | 25,0  | 361,59 | 56,11  | 305,48 | 61,10  | 1,74904     | 1,78604     |
| 4   | 30,0  | 433,90 | 75,36  | 358,54 | 71,71  | 1,87714     | 1,85558     |
| 5   | 35,0  | 506,23 | 92,17  | 414,06 | 82,81  | 1,96459     | 1,91808     |
| 6   | 40,0  | 578,54 | 113,02 | 465,52 | 93,10  | 2,05308     | 1,96895     |

 1)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  % auf 100 Cl gerechnet.

TABELLE XXVIII a

a).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 

Die Beobachtungsgleichungen :

$$\log K + 1/n \ 1,27277 - 1,41913 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,50406 - 1,52621 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,74194 - 1,59028 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,86900 - 1,65485 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,98570 - 1,70415 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,08672 - 1,74453 = 0$$

Die normalen Gleichungen :

$$6 \log K + 1/n \ 10,46019 - 9,63915 = 0$$

$$10,46019 \log K + 1/n \ 18,70705 - 16,98910 = 0$$

$$\log K = 1,1137 \quad 1/n = 0,2827$$

Die experimentale Gleichung lautet dann :

$$1,1137 + 0,2827 \log C_2 - \log X_1 = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1$ -Werten :

| Nr. | $\text{Cr}_2\text{O}_3$<br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|------------------------------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 150,00                             | 1,41913    | 1,47351   | (-) 0,05438 |
| 2   | 199,86                             | 1,52621    | 1,53890   | (-) 0,01269 |
| 3   | 249,83                             | 1,59028    | 1,60615   | (-) 0,01587 |
| 4   | 299,80                             | 1,65485    | 1,64207   | (+) 0,01278 |
| 5   | 349,76                             | 1,70415    | 1,67506   | (+) 0,02909 |
| 6   | 399,73                             | 1,74453    | 1,70362   | (+) 0,04091 |

TABELLE XXIX

Einfluss der Konzentration auf die Adsorption (mit Koreon)

$$\text{Versuchs-Lösung} : \left\{ \begin{array}{l} 500 \text{ ccm Stammlösung (enthält)} \\ 8,19636\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \text{ u. } 9,48948\% \\ \text{SO}_3 \\ 319,6 \text{ ccm H}_2\text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 5,00\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 5,79\% \text{ SO}_3 \\ 86,35\% \text{ Cr}_2\text{O}_3^{1)} \end{array}$$

Jeweils mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf 100 ccm verdünnt u. mit 10 g  
Hautpulver 3<sup>h</sup> lang behandelt.

1)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  % auf 100  $\text{SO}_3$  gerechnet.

Diagramm E  
zu TABELLE XXVII

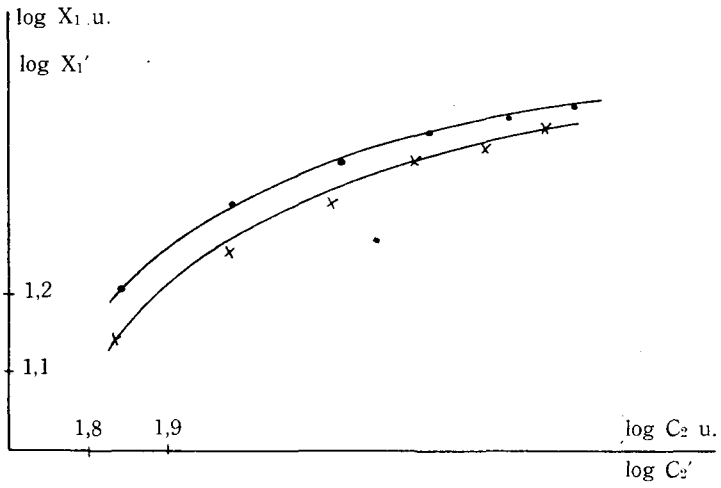
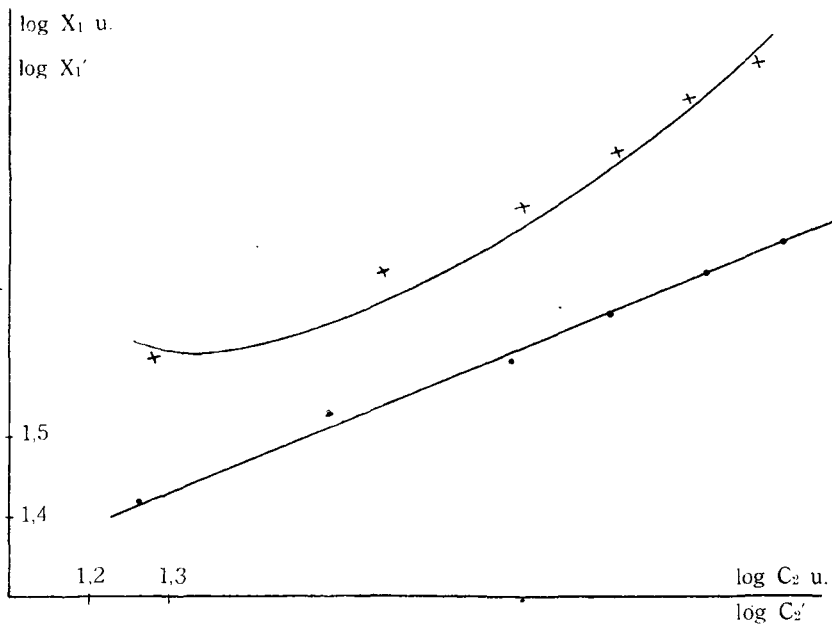


Diagramm F  
zu TABELLE XXVIII



**A. Adsorption von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$** 

| Nr. | $C_0$ | $C_1$   | $C_2$   | $X_0$  | $X_1$ |
|-----|-------|---------|---------|--------|-------|
| I   | 3,0   | 150,00  | 16,21   | 133,79 | 13,38 |
| 2   | 7,0   | 350,00  | 73,46   | 276,54 | 27,65 |
| 3   | 10,0  | 500,00  | 134,25  | 365,75 | 36,58 |
| 4   | 20,0  | 1000,00 | 438,21  | 561,79 | 56,18 |
| 5   | 30,0  | 1500,00 | 891,62  | 608,38 | 60,84 |
| 6   | 40,0  | 2000,00 | 1296,90 | 703,10 | 70,31 |
| 7   | 50,0  | 2500,00 | 1742,70 | 757,30 | 75,73 |
| 8   | 60,0  | 3000,00 | 2229,04 | 770,96 | 77,10 |
| 9   | 70,0  | 3500,00 | 2766,03 | 733,97 | 73,40 |
| 10  | 80,0  | 4000,00 | 3282,77 | 717,23 | 71,72 |
| 11  | 90,0  | 4500,00 | 3768,44 | 731,56 | 73,16 |
| 12  | 100,0 | 5000,00 | 4295,97 | 704,03 | 70,40 |

TABELLE XXIX a

**B. Adsorption von  $\text{SO}_3$** 

| Nr. | $C_0$ | $C_1'$  | $C_2'$  | $X_0'$  | $X_1'$ |
|-----|-------|---------|---------|---------|--------|
| I   | 3,0   | 173,66  | 27,23   | 146,43  | 14,64  |
| 2   | 7,0   | 405,21  | 96,90   | 308,31  | 30,83  |
| 3   | 10,0  | 578,87  | 181,78  | 397,09  | 39,71  |
| 4   | 20,0  | 1157,76 | 568,57  | 589,19  | 58,92  |
| 5   | 30,0  | 1736,64 | 1081,10 | 655,54  | 65,55  |
| 6   | 40,0  | 2315,52 | 1633,63 | 681,89  | 68,19  |
| 7   | 50,0  | 2894,40 | 2098,10 | 796,30  | 79,63  |
| 8   | 60,0  | 3473,28 | 2658,66 | 814,62  | 81,46  |
| 9   | 70,0  | 4052,16 | 3155,15 | 897,01  | 89,70  |
| 10  | 80,0  | 4631,04 | 3635,63 | 995,41  | 99,54  |
| 11  | 90,0  | 5209,92 | 4116,11 | 1093,81 | 109,38 |
| 12  | 100,0 | 5788,80 | 4692,69 | 1096,11 | 109,61 |

Diagramm G  
zu TABELLE XXIX

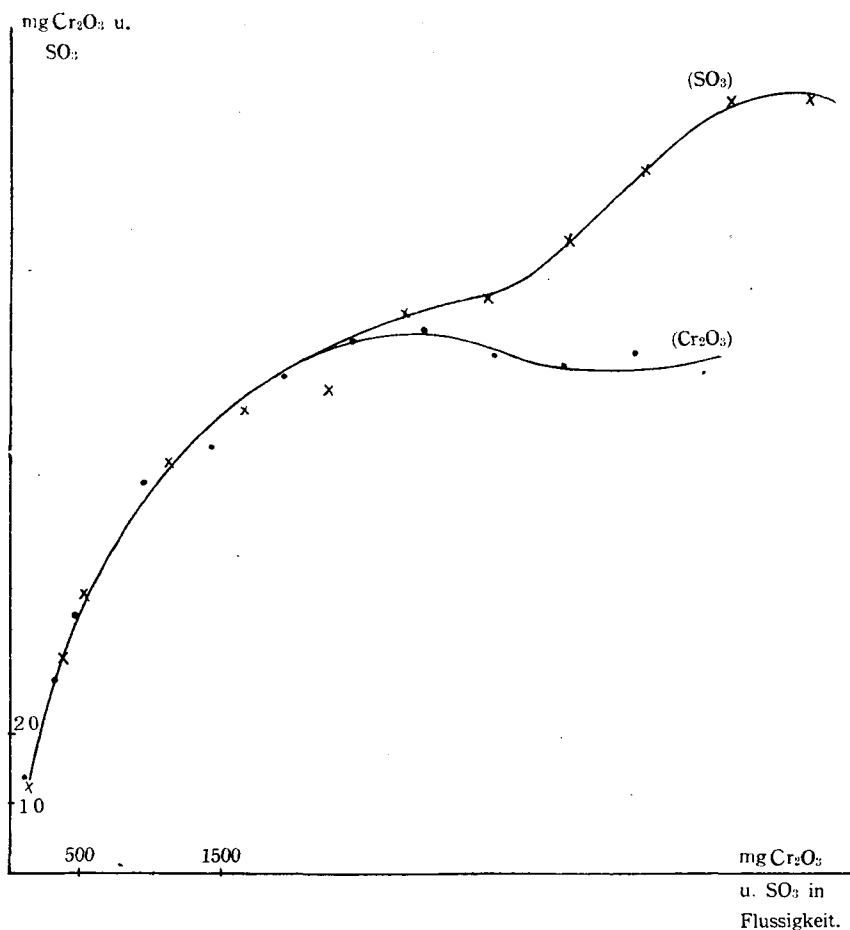


TABELLE XXX

Einfluss des Erwärms der Chromsalzlösung auf die Adsorption

|                   |  |   |
|-------------------|--|---|
| Versuchs-Lösung : | { 300 ccm 1,73257% ige Kaltgelöste<br>Chromalaun-Lösung<br>91 ccm n-NaOH<br>149 ccm H <sub>2</sub> O | } 0,95241% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>} 0,89687% SO <sub>3</sub><br>} 106,19% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup> |
|-------------------|--|---|

1) auf Säure berechnet.

| Vers. | je 50 ccm Vers. Lös.<br>30 Min, lang erwärmt<br>auf: | dann mit je 50 ccm H <sub>2</sub> O verdünnt (enthält<br>476,21 mg Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u. 448,44 mg SO <sub>3</sub> ) u. mit<br>je 5 g Hautpulver 2 <sup>h</sup> lang behandelt |                 |                                |                 |
|-------|--|--|-----------------|--------------------------------|-----------------|
|       |  | Nach Adsorption enthält:   |                 |                                |                 |
|       |  | 5 g Hautpulver   |                 | 1 g Hautpulver                 |                 |
|       |  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | SO <sub>3</sub> | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SO <sub>3</sub> |
| 1     | nicht erwärmt  | 250,27 mg  | 217,81          | 50,05                          | 43,56           |
| 2     | 40°C   | 259,39   | 227,42          | 51,88                          | 45,48           |
| 3     | 60°C   | 259,39   | 221,81          | 51,88                          | 44,36           |
| 4     | 80°C   | 253,81   | 215,41          | 50,76                          | 43,08           |
| 5     | 100°C  | 243,23   | 213,00          | 48,65                          | 42,60           |

TABELLE XXXI

Einfluss der Zeit auf die Adsorption:

**A. Mit Natriumthiosulfat reduzierte Chromsäure-Lösung**

$$\text{Versuchs-lösung: } \left\{ \begin{array}{l} 10 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \\ 8 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ (95\% ige)} \\ 14,5 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \\ 346 \text{ ccm H}_2\text{O} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 0,94291\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 0,89801\% \text{ SO}_3 \\ 105,00\% \text{ Cr}_2\text{O}_3^{1)} \end{array} \right.$$

**2<sup>h</sup> lang behandelt**

| Nr. | C <sub>0</sub> | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | X <sub>0</sub> | X <sub>1</sub> | log C <sub>2</sub> | log X <sub>1</sub> |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|--------------------|
| 1   | 15,0           | 141,43         | 49,38          | 112,05         | 22,41          | 1,46805            | 1,35044            |
| 2   | 20,0           | 188,58         | 42,05          | 146,53         | 29,31          | 1,62377            | 1,46702            |
| 3   | 25,0           | 235,72         | 73,96          | 161,76         | 32,35          | 1,86900            | 1,50987            |
| 4   | 30,0           | 282,86         | 100,30         | 182,56         | 36,51          | 2,00130            | 1,56241            |
| 5   | 35,0           | 330,01         | 117,78         | 212,23         | 42,45          | 2,07115            | 1,62788            |
| 6   | 40,0           | 377,16         | 151,98         | 225,18         | 45,04          | 2,18184            | 1,65360            |

1) auf Säure berechnet.

TABELLE XXXIa

a).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 

Die Beobachtungsgleichungen:

$$\log K + 1/n \ 1,46805 - 1,35044 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,62377 - 1,46702 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,86900 - 1,50987 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,00130 - 1,56241 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,07115 - 1,62788 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,18184 - 1,65360 = 0$$

Die normalen Gleichungen:

$$6 \log K + 1/n \ 11,21511 - 9,17122 = 0$$

$$11,21511 \log K + 1/n \ 21,34025 - 17,29288 = 0$$

$$\log K = 0,7842 \quad 1/n = 0,3982$$

Die experimentale Gleichung tautet dann:

$$0,7842 + 0,3982 \log C_2 - \log K_1 = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1$ -Werten:

| Nr. | $\text{Cr}_2\text{O}_3$<br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|------------------------------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 141,43                             | 1,35044    | 1,36878   | (-) 0,01834 |
| 2   | 188,58                             | 1,46702    | 1,43079   | (+) 0,03623 |
| 3   | 235,72                             | 1,50987    | 1,52844   | (-) 0,01857 |
| 4   | 282,86                             | 1,56241    | 1,58112   | (-) 0,01871 |
| 5   | 330,01                             | 1,62788    | 1,60893   | (+) 0,01895 |
| 6   | 377,16                             | 1,65360    | 1,65301   | (+) 0,00059 |

TABELLE XXXII

**4<sup>h</sup> lang behandelt** Versuchslösung (1,04013% ige  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

| Nr. | $C_0$ | $C_1$  | $C_2$  | $X_0$  | $X_1$ | $\log C_2$ | $\log X_1$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|-------|------------|------------|
| 1   | 15,0  | 156,02 | 17,48  | 139,54 | 27,71 | 1,24254    | 1,44264    |
| 2   | 20,0  | 208,02 | 28,62  | 179,40 | 35,88 | 1,45667    | 1,55485    |
| 3   | 25,0  | 260,03 | 38,75  | 221,28 | 44,26 | 1,58827    | 1,64601    |
| 4   | 30,0  | 312,03 | 69,65  | 242,38 | 48,48 | 1,84292    | 1,68556    |
| 5   | 35,0  | 364,05 | 92,96  | 271,09 | 54,22 | 1,96830    | 1,73416    |
| 6   | 40,0  | 416,05 | 112,97 | 303,08 | 60,62 | 2,05308    | 1,78262    |

TABELLE XXXII a

a')  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 

Die Beobachtungsgleichungen :

$$\log K + 1/n \cdot 1,24254 - 1,44264 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 1,45667 - 1,55485 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 1,58827 - 1,64601 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 1,84292 - 1,68556 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 1,96830 - 1,73416 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,05308 - 1,78262 = 0$$

Die normalen Gleichungen :

$$6 \log K + 1/n \cdot 10,15178 - 9,84584 = 0$$

$$10,15178 \log K + 1/n \cdot 17,67409 - 16,85131 = 0$$

$$\log K = 0,9865 \qquad 1/n = 0,3868$$

Die experimentale Gleichung lautet dann :

$$0,9865 + 0,3868 \log C_2 - \log X_1 = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1$ -Werten :

| Nr. | $\text{Cr}_2\text{O}_3$<br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|------------------------------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 156,02                             | 1,44264    | 1,46711   | (-) 0,02447 |
| 2   | 208,02                             | 1,55485    | 1,54993   | (+) 0,00492 |
| 3   | 260,03                             | 1,64601    | 1,60084   | (+) 0,04517 |
| 4   | 312,03                             | 1,68556    | 1,69936   | (-) 0,01380 |
| 5   | 364,05                             | 1,73416    | 1,74784   | (-) 0,01368 |
| 6   | 416,05                             | 1,78262    | 1,98063   | (+) 0,00199 |

TABELLE XXXIII

**B. Mit Chromsulfat Lösung**

$$\text{Versuchs-Lösung : } \left\{ \begin{array}{l} 100,0 \text{ ccm } 2,094791\% \text{ tige} \\ \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ an die } \text{Cr}_2\text{O}_3 \\ 13,0 \text{ ccm n-NaOH} \\ 86,0 \text{ ccm H}_2\text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1,043596\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 1,617616\% \text{ SO}_3 \\ 64,51\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \end{array}$$

2<sup>h</sup> lang behandelt.

| Nr. | $C_0$ | $C_1$  | $C_2$  | $X_0$  | $X_1$ | $\log C_2$ | $\log X_1$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|-------|------------|------------|
| 1   | 15,0  | 156,54 | 21,28  | 135,26 | 27,05 | 1,32797    | 1,43217    |
| 2   | 20,0  | 208,72 | 41,04  | 167,68 | 33,54 | 1,61321    | 1,52556    |
| 3   | 25,0  | 260,90 | 55,73  | 205,17 | 41,03 | 1,74609    | 1,61310    |
| 4   | 30,0  | 313,08 | 80,04  | 233,04 | 46,61 | 1,90331    | 1,66848    |
| 5   | 35,0  | 365,26 | 99,80  | 265,46 | 53,09 | 1,99913    | 1,72501    |
| 6   | 40,0  | 417,44 | 127,66 | 289,78 | 57,96 | 2,10619    | 1,76313    |

| Nr. | $C_0$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $X_0'$ | $X_1'$ | $\log C_2'$ | $\log X_1'$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 1   | 15,0  | 242,64 | 32,03  | 210,61 | 42,12  | 1,50556     | 1,62449     |
| 2   | 20,0  | 323,52 | 48,85  | 274,67 | 54,93  | 1,68886     | 1,73981     |
| 3   | 25,0  | 404,40 | 64,86  | 339,54 | 67,91  | 1,81198     | 1,83193     |
| 4   | 30,0  | 485,28 | 86,48  | 398,80 | 79,76  | 1,93692     | 1,90179     |
| 5   | 35,0  | 566,17 | 108,91 | 457,26 | 91,45  | 2,03703     | 1,96118     |
| 6   | 40,0  | 647,05 | 128,93 | 518,12 | 103,62 | 2,11025     | 2,01536     |

Diagramm H  
zu TABELLE XXXI u. XXXII

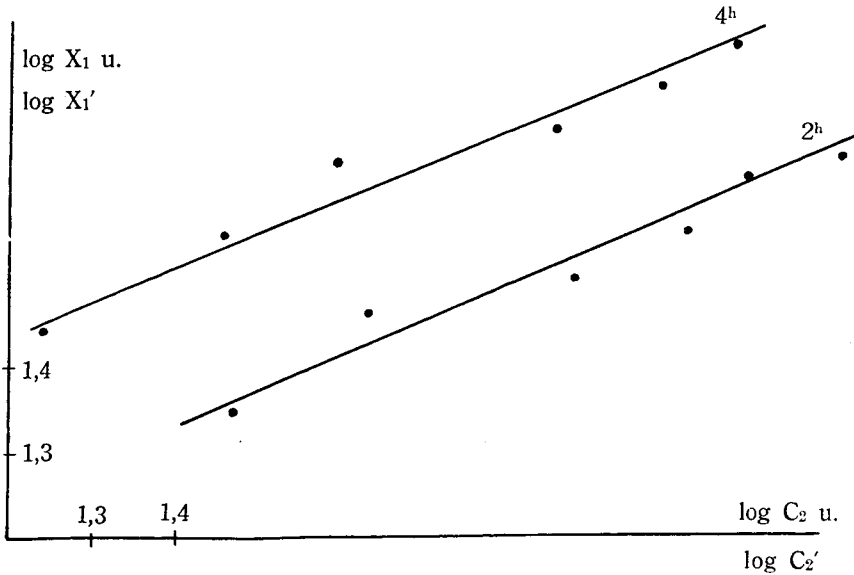


TABELLE XXXIII a

a).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 

Die Beobachtungsgleichungen :

$$\log K + 1/n \ 1,32797 - 1,43217 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,61321 - 1,52556 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,74609 - 1,61310 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,90331 - 1,66848 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,99913 - 1,72501 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,10619 - 1,76313 = 0$$

Die normalen Gleichungen :

$$6 \log K + 1/n \ 10,69590 - 9,72745 = 0$$

$$10,69590 \log K + 1/n \ 19,46993 - 17,51719 = 0$$

$$\log K = 0,8401 \quad 1/n = 0,4382$$

Die experimentale Gleichung lautet dann :

$$0,8401 + 0,4382 \log C_2 - \log X_1 = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1$ -Werten :

| Nr. | $\text{Cr}_2\text{O}_3$<br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|------------------------------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 156,54                             | 1,43217    | 1,42200   | (+) 0,01017 |
| 2   | 208,72                             | 1,52556    | 1,54701   | (-) 0,02145 |
| 3   | 260,90                             | 1,61310    | 1,60520   | (+) 0,00790 |
| 4   | 313,08                             | 1,66848    | 1,67413   | (-) 0,00565 |
| 5   | 365,26                             | 1,72501    | 1,71612   | (+) 0,00889 |
| 6   | 417,44                             | 1,76313    | 1,76303   | (+) 0,00010 |

TABELLE XXXIII b

b).  $\text{SO}_3$ 

Die Beobachtungsgleichungen :

$$\log K + 1/n \ 1,50556 - 1,62449 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,68886 - 1,73981 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,81198 - 1,83193 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,93692 - 1,90179 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,03703 - 1,96118 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,11025 - 2,01536 = 0$$

Die normalen Gleichungen:

$$\begin{aligned} 6 \log K + 1/n \cdot 11,09060 - 11,07456 &= 0 \\ 11,09060 \log K + 1/n \cdot 20,75654 - 20,63500 &= 0 \\ \log K &= 0,6600 \quad 1/n = 0,6415 \end{aligned}$$

Die experimentale Gleichung lautet dann:

$$0,6600 + 0,6415 \log C_2' - \log X_1' = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1'$ -Werten:

| Nr. | SO <sub>3</sub><br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|----------------------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 246,24                     | 1,62449    | 1,62582   | (-) 0,00607 |
| 2   | 323,52                     | 1,73981    | 1,74340   | (-) 0,00359 |
| 3   | 404,40                     | 1,83193    | 1,82239   | (+) 0,00954 |
| 4   | 485,28                     | 1,90179    | 1,90253   | (-) 0,00074 |
| 5   | 566,17                     | 1,96118    | 1,96675   | (-) 0,00557 |
| 6   | 647,05                     | 2,01536    | 2,01373   | (+) 0,00163 |

TABELLE XXXIV

Mit Chromsulfat-Lösung

$$\text{Versuchs-Lösung: } \left\{ \begin{array}{l} 100,0 \text{ ccm } 2,094791\% \text{ tige} \\ \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ an die } \text{Cr}_2\text{O}_3 \\ 13,0 \text{ ccm n-NaOH} \\ 86,0 \text{ ccm H}_2\text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1,043596\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 1,617616\% \text{ SO}_3 \\ 64,51\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \end{array}$$

3<sup>h</sup> lang behandelt.

| Nr. | C <sub>0</sub> | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | X <sub>0</sub> | X <sub>1</sub> | log C <sub>2</sub> | log X <sub>1</sub> |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|--------------------|
| 1   | 15,0           | 156,54         | 14,69          | 141,85         | 28,37          | 1,16702            | 1,45286            |
| 2   | 20,0           | 208,72         | 32,42          | 176,30         | 35,26          | 1,51081            | 1,54728            |
| 3   | 25,0           | 260,90         | 46,10          | 214,80         | 42,96          | 1,66370            | 1,63306            |
| 4   | 30,0           | 313,08         | 57,75          | 255,33         | 51,07          | 1,76155            | 1,70817            |
| 5   | 35,0           | 365,26         | 74,47          | 290,79         | 58,16          | 1,87198            | 1,76462            |
| 6   | 40,0           | 417,44         | 91,19          | 326,25         | 65,25          | 1,95995            | 1,81458            |

| Nr. | $C_0$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $X_0'$ | $X_1'$ | $\log C_2'$ | $\log X_1'$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 1   | 15,0  | 242,64 | 24,02  | 218,62 | 43,72  | 1,38057     | 1,64068     |
| 2   | 20,0  | 323,52 | 40,84  | 282,68 | 56,54  | 1,61109     | 1,75236     |
| 3   | 25,0  | 404,40 | 57,66  | 346,74 | 69,35  | 1,76087     | 1,84105     |
| 4   | 30,0  | 485,28 | 68,87  | 416,41 | 83,28  | 1,83803     | 1,92054     |
| 5   | 35,0  | 566,17 | 87,29  | 478,88 | 95,78  | 1,94096     | 1,98127     |
| 6   | 40,0  | 647,05 | 104,91 | 542,14 | 108,43 | 2,02078     | 2,03503     |

TABELLE XXXIV a

a).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 

Die Beobachtungsgleichungen:

$$\log K + 1/n \ 1,16702 - 1,45286 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,51081 - 1,54728 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,66370 - 1,63306 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,76155 - 1,70817 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,87198 - 1,76462 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,95995 - 1,81458 = 0$$

Die normalen Gleichungen:

$$6 \log K + 1/n \ 9,93501 - 9,92057 = 0$$

$$9,93501 \log K + 1/n \ 16,86116 - 16,61894 = 0$$

$$\log K = 0,8785 \quad 1/n = 0,4680$$

Die experimentale Gleichung lautet dann:

$$0,8785 + 0,4680 \log C_2 - \log X_1 = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1$ -Werten:

| Nr. | $\text{Cr}_2\text{O}_3$<br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|------------------------------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 156,54                             | 1,45286    | 1,42467   | (+) 0,02819 |
| 2   | 208,72                             | 1,54728    | 1,58556   | (-) 0,03828 |
| 3   | 260,90                             | 1,63306    | 1,65711   | (-) 0,02405 |
| 4   | 313,08                             | 1,70817    | 1,70291   | (+) 0,00526 |
| 5   | 365,26                             | 1,76462    | 1,75459   | (+) 0,01003 |
| 6   | 417,44                             | 1,81458    | 1,79576   | (+) 0,01882 |

TABELLE XXXIV b

b).  $\text{SO}_3$ 

Die Beobachtungsgleichungen :

$$\log K + 1/n \ 1,38057 - 1,64068 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,61109 - 1,75236 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,76087 - 1,84105 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,83803 - 1,92054 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,94096 - 1,98127 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,02078 - 2,03503 = 0$$

Die normalen Gleichungen :

$$6 \log K + 1/n \ 10,55230 - 11,17093 = 0$$

$$10,55230 \log K + 1/n \ 18,83147 - 19,81806 = 0$$

$$\log K = 0,7565 \qquad 1/n = 0,6285$$

Die experimentale Gleichung lautet dann :

$$0,7565 + 0,6285 \log C_2' - \log X_1' = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1'$ -Werten :

| Nr. | $\text{SO}_3$<br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|--------------------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 242,64                   | 1,64068    | 1,62419   | (+) 0,01649 |
| 2   | 323,52                   | 1,75236    | 1,76907   | (-) 0,01671 |
| 3   | 404,40                   | 1,84105    | 1,86321   | (-) 0,02216 |
| 4   | 485,28                   | 1,92054    | 1,91170   | (+) 0,00884 |
| 5   | 566,17                   | 1,98127    | 1,97639   | (-) 0,00488 |
| 6   | 647,05                   | 2,03515    | 2,02656   | (+) 0,00859 |

Diagramm I  
zu TABELLE XXXIII u. XXXIV  
(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

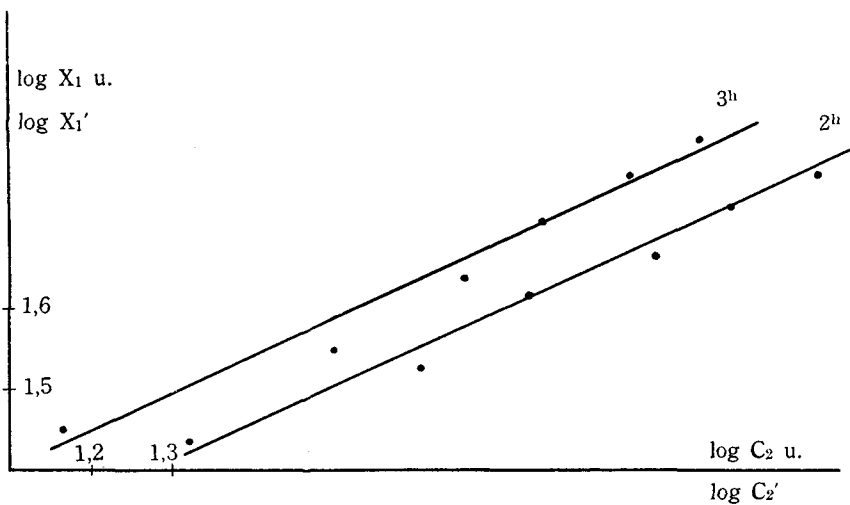


Diagramm J.  
zu TABELLE XXXIII u. XXXIV  
(SO<sub>3</sub>)

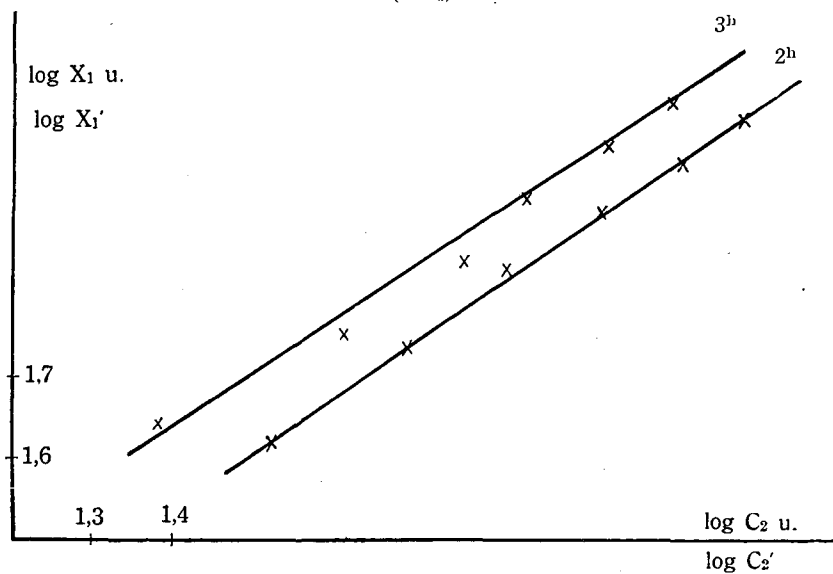


TABELLE XXXV

Einfluss der Basizität auf die Adsorption :

**A. Chromalaun-Lösung**

(62,34% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>1)</sup>)

Versuchs-Lösung :  $\begin{cases} 1,000\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 1,604\% \text{ SO}_3 \end{cases}$

| Nr. | C <sub>0</sub> | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | X <sub>0</sub> | X <sub>2</sub> | log C <sub>2</sub> | log X <sub>1</sub> |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|--------------------|
| 1   | 15,0           | 150,00         | 125,13         | 24,87          | 4,974          | 2,09726            | 0,69671            |
| 2   | 20,0           | 200,00         | 168,19         | 31,81          | 6,362          | 2,22583            | 0,80359            |
| 3   | 25,0           | 250,00         | 225,94         | 24,06          | 4,801          | 2,35392            | 0,68133            |
| 4   | 30,0           | 300,00         | 273,06         | 26,94          | 5,388          | 2,43632            | 0,73143            |
| 5   | 35,0           | 350,00         | 322,70         | 27,30          | 5,460          | 2,50880            | 0,73719            |
| 6   | 40,0           | 400,00         | 372,80         | 27,20          | 5,440          | 2,57148            | 0,73560            |

| Nr. | C <sub>0</sub> | C <sub>1</sub> ' | C <sub>2</sub> ' | X <sub>0</sub> ' | X <sub>1</sub> ' | log C <sub>2</sub> ' | log X <sub>1</sub> ' |
|-----|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------------|----------------------|
| 1   | 15,0           | 240,61           | 173,77           | 66,84            | 13,368           | 2,24005              | 1,12613              |
| 2   | 20,0           | 320,81           | 240,24           | 80,57            | 16,114           | 2,38057              | 1,20710              |
| 3   | 25,0           | 401,01           | 300,30           | 100,71           | 20,142           | 2,47756              | 1,30406              |
| 4   | 30,0           | 481,21           | 389,19           | 92,02            | 18,404           | 2,59017              | 1,26482              |
| 5   | 35,0           | 561,41           | 442,84           | 118,57           | 23,714           | 2,64621              | 1,37493              |
| 6   | 40,0           | 641,61           | 520,52           | 121,09           | 24,218           | 2,71642              | 1,38417              |

TABELLE XXXVI

**B. Chromalaun-Lösung**

(76,69% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Versuchs-Lösung :  $\begin{cases} 1,00\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 1,604\% \text{ SO}_3 \end{cases}$

1) auf Säure berechnet!

| Nr. | $C_0$ | $C_1$  | $C_2$  | $X_0$ | $X_1$ | $\log C_2$ | $\log X_1$ |
|-----|-------|--------|--------|-------|-------|------------|------------|
| 1   | 15,0  | 150,00 | 97,77  | 52,23 | 10,45 | 1,99021    | 1,01912    |
| 2   | 20,0  | 200,00 | 156,53 | 43,47 | 8,69  | 2,19451    | 0,93902    |
| 3   | 25,0  | 250,00 | 204,66 | 45,34 | 9,07  | 2,31112    | 0,95761    |
| 4   | 30,0  | 300,00 | 245,19 | 54,81 | 10,96 | 2,38952    | 1,03981    |
| 5   | 35,0  | 350,00 | 299,40 | 50,60 | 10,12 | 2,47625    | 1,00518    |
| 6   | 40,0  | 400,00 | 347,02 | 52,98 | 10,60 | 2,54033    | 1,02531    |

| Nr. | $C_0$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $X_0'$ | $X_1'$ | $\log C_2'$ | $\log X_1'$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 1   | 15,0  | 195,56 | 120,12 | 75,44  | 15,09  | 2,07954     | 1,17869     |
| 2   | 20,0  | 260,74 | 196,19 | 64,55  | 12,91  | 2,29270     | 1,11093     |
| 3   | 25,0  | 325,92 | 257,85 | 68,07  | 13,61  | 2,41145     | 1,13386     |
| 4   | 30,0  | 391,10 | 313,91 | 77,19  | 15,44  | 2,49679     | 1,18865     |
| 5   | 35,0  | 456,28 | 384,38 | 71,90  | 14,38  | 2,58478     | 1,15776     |
| 6   | 40,0  | 521,46 | 448,44 | 73,02  | 14,60  | 2,65167     | 1,16435     |

TABELLE XXXVII

**C. Chromalaun-Lösung**(86,58%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )
 Versuchs-Lösung :  $\begin{cases} 1,00\% \text{Cr}_2\text{O}_3 \\ 1,155\% \text{SO}_3 \end{cases}$ 

| Nr. | $C_0$ | $C_1$  | $C_2$  | $X_0$ | $X_1$ | $\log C_2$ | $\log X_1$ |
|-----|-------|--------|--------|-------|-------|------------|------------|
| 1   | 15,0  | 150,00 | 103,85 | 46,15 | 9,23  | 2,01662    | 0,96520    |
| 2   | 20,0  | 200,00 | 143,87 | 56,13 | 11,23 | 2,15806    | 1,05038    |
| 3   | 25,0  | 250,00 | 190,98 | 59,02 | 11,80 | 2,28103    | 1,07188    |
| 4   | 30,0  | 300,00 | 233,54 | 66,46 | 13,29 | 2,36829    | 1,12352    |
| 5   | 35,0  | 350,00 | 275,59 | 74,41 | 14,88 | 2,44028    | 1,17260    |
| 6   | 40,0  | 400,00 | 321,18 | 78,82 | 15,76 | 2,50678    | 1,19756    |

| Nr. | $C_0$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $X_0'$ | $X_1'$ | $\log C_2'$ | $\log X_1'$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 1   | 15,0  | 173,21 | 120,92 | 52,29  | 10,46  | 2,08243     | 1,01953     |
| 2   | 20,0  | 230,95 | 168,98 | 61,97  | 12,39  | 2,22789     | 1,09307     |
| 3   | 25,0  | 288,69 | 218,61 | 70,08  | 14,02  | 2,33965     | 1,14675     |
| 4   | 30,0  | 346,43 | 273,07 | 73,36  | 14,67  | 2,43632     | 1,16643     |
| 5   | 35,0  | 404,17 | 323,52 | 80,65  | 16,13  | 2,50987     | 1,20763     |
| 6   | 40,0  | 461,91 | 371,57 | 90,34  | 18,07  | 2,57008     | 1,25696     |

TABELLE XXXVII a

 a).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 

Die Beobachtungsgleichungen:

$$\log K + 1/n \ 2,01662 - 0,96520 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,15806 - 1,05038 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,28103 - 1,07188 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,36829 - 1,12352 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,44028 - 1,17260 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,50678 - 1,19756 = 0$$

Die normalen Gleichungen:

$$6 \log K + 1/n \ 13,77106 - 6,58114 = 0$$

$$13,77106 \log K + 1/n \ 31,77480 - 15,18752 = 0$$

$$\log K = 0,0335 \quad 1/n = 0,4925$$

Die experimentale Gleichung lautet dann:

$$0,0335 + 0,4925 \log C_2 - \log X_1 = 0$$

 Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1$ -Werten:

| Nr. | $\text{Cr}_2\text{O}_3$<br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|------------------------------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 150,00                             | 0,96520    | 0,95969   | (+) 0,00551 |
| 2   | 200,00                             | 1,05038    | 1,02934   | (+) 0,02104 |
| 3   | 250,00                             | 1,07188    | 1,08991   | (-) 0,01803 |
| 4   | 300,00                             | 1,12352    | 1,13288   | (-) 0,00936 |
| 5   | 350,00                             | 1,17260    | 1,16834   | (+) 0,00426 |
| 6   | 400,00                             | 1,19756    | 1,20109   | (-) 0,00353 |

TABELLE XXXVII b

b).  $\text{SO}_3$ 

Die Beobachtungsgleichungen:

$$\log K + 1/n \ 2,08243 - 1,01953 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,22789 - 1,09307 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,33965 - 1,14675 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,43632 - 1,16643 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,50987 - 1,20763 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,57008 - 1,25696 = 0$$

Die normalen Gleichungen:

$$6 \log K + 1/n \ 14,16624 - 6,89037 = 0$$

$$14,16624 \log K + 1/n \ 33,61438 - 16,34461 = 0$$

$$\log K = 0,0737 \quad 1/n = 0,4552$$

Die experimentale Gleichung lautet dann:

$$0,0737 + 0,4552 \log C_2' - \log X_1' = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1'$ -Werten:

| Nr. | $\text{SO}_3$<br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|--------------------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 173,21                   | 1,01953    | 1,02262   | (-) 0,00309 |
| 2   | 230,95                   | 1,09307    | 1,08784   | (+) 0,00523 |
| 3   | 288,69                   | 1,14675    | 1,13871   | (+) 0,00804 |
| 4   | 346,43                   | 1,16643    | 1,18271   | (-) 0,01628 |
| 5   | 404,17                   | 1,20763    | 1,21619   | (-) 0,00856 |
| 6   | 461,91                   | 1,25696    | 1,24360   | (+) 0,01336 |

TABELLE XXXVIII

**D. Chromalaun-Lösung**(106,95%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )Versuchs-Lösung:  $\begin{cases} 1,00\% \text{Cr}_2\text{O}_3 \\ 0,935\% \text{SO}_3 \end{cases}$

| Nr. | $C_0$ | $C_1$  | $C_2$  | $X_0$  | $X_1$ | $\log C_2$ | $\log X_1$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|-------|------------|------------|
| 1   | 15,0  | 150,00 | 54,71  | 95,29  | 19,06 | 1,73807    | 1,28012    |
| 2   | 20,0  | 200,00 | 82,57  | 117,43 | 23,49 | 1,91682    | 1,37088    |
| 3   | 25,0  | 250,00 | 118,54 | 131,46 | 26,29 | 2,07372    | 1,41979    |
| 4   | 30,0  | 300,00 | 157,55 | 142,45 | 28,49 | 2,19756    | 1,45469    |
| 5   | 35,0  | 350,00 | 194,02 | 155,98 | 31,20 | 2,28780    | 1,49415    |
| 6   | 40,0  | 400,00 | 231,51 | 168,49 | 33,70 | 2,36455    | 1,52763    |

| Nr. | $C_0$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $X_0'$ | $X_1'$ | $\log C_2'$ | $\log X_1'$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 1   | 15,0  | 140,19 | 59,26  | 80,93  | 16,19  | 1,77276     | 1,20925     |
| 2   | 20,0  | 186,92 | 93,69  | 93,23  | 18,65  | 1,97169     | 1,27068     |
| 3   | 25,0  | 233,65 | 120,92 | 112,73 | 22,55  | 2,08243     | 1,35315     |
| 4   | 30,0  | 280,38 | 148,14 | 132,24 | 26,45  | 2,17056     | 1,42243     |
| 5   | 35,0  | 337,11 | 189,38 | 147,73 | 29,55  | 2,27738     | 1,47056     |
| 6   | 40,0  | 373,84 | 217,82 | 156,02 | 31,20  | 2,33806     | 1,49415     |

TABELLE XXXVIII a

 a).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 

Die Beobachtungsgleichungen :

$$\log K + 1/n \cdot 1,73807 - 1,28012 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 1,91682 - 1,37088 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,07372 - 1,41979 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,19756 - 1,45469 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,28780 - 1,49415 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,36455 - 1,52763 = 0$$

Die normalen Gleichungen :

$$6 \log K + 1/n \cdot 12,57852 - 8,54726 = 0$$

$$12,57852 \log K + 1/n \cdot 26,55080 - 17,92417 = 0$$

$$\log K = 1,3606 \quad 1/n = 0,0305$$

Die experimentale Gleichung lautet dann :

$$1,3606 + 0,0305 \log C_2 - \log X_1 = 0$$

 Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1$ -Werten :

| Nr. | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|---|------------|-----------|-------------|
| 1   | 150,00                                    | 1,27012    | 1,41361   | (-) 0,14349 |
| 2   | 200,00                                    | 1,37088    | 1,41906   | (-) 0,04818 |
| 3   | 250,00                                    | 1,41979    | 1,42385   | (-) 0,00406 |
| 4   | 300,00                                    | 1,45439    | 1,42763   | (+) 0,02676 |
| 5   | 350,00                                    | 1,49415    | 1,43038   | (+) 0,06377 |
| 6   | 400,00                                    | 1,52763    | 1,43272   | (+) 0,09491 |

TABELLE XXXVIII b

b). SO<sub>3</sub>

Die Beobachtungsgleichungen :

$$\log K + 1/n \ 1,77276 - 1,20925 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,97169 - 1,27068 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,08243 - 1,35315 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,17056 - 1,42243 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,27738 - 1,47056 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,33806 - 1,49415 = 0$$

Die normalen Gleichungen :

$$6 \log K + 1/n \ 12,61288 - 8,22022 = 0$$

$$12,61288 \log K + 1/n \ 26,73106 - 17,39684 = 0$$

$$\log K = 0,2389 \quad 1/n = 0,5381$$

Die experimentale Gleichung lautet dann :

$$0,2389 + 0,5381 \log C_2' - \log X_1' = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten log X<sub>1</sub>'-Werten :

| Nr. | SO <sub>3</sub><br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|----------------------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 140,19                     | 1,20925    | 1,19282   | (+) 0,01643 |
| 2   | 186,92                     | 1,27068    | 1,29987   | (-) 0,02919 |
| 3   | 233,65                     | 1,35315    | 1,35946   | (-) 0,00631 |
| 4   | 280,38                     | 1,42243    | 1,40688   | (+) 0,01555 |
| 5   | 337,11                     | 1,47056    | 1,46436   | (+) 0,00620 |
| 6   | 373,84                     | 1,49415    | 1,49701   | (-) 0,00286 |

Diagramm K  
zu TABELLE XXXV

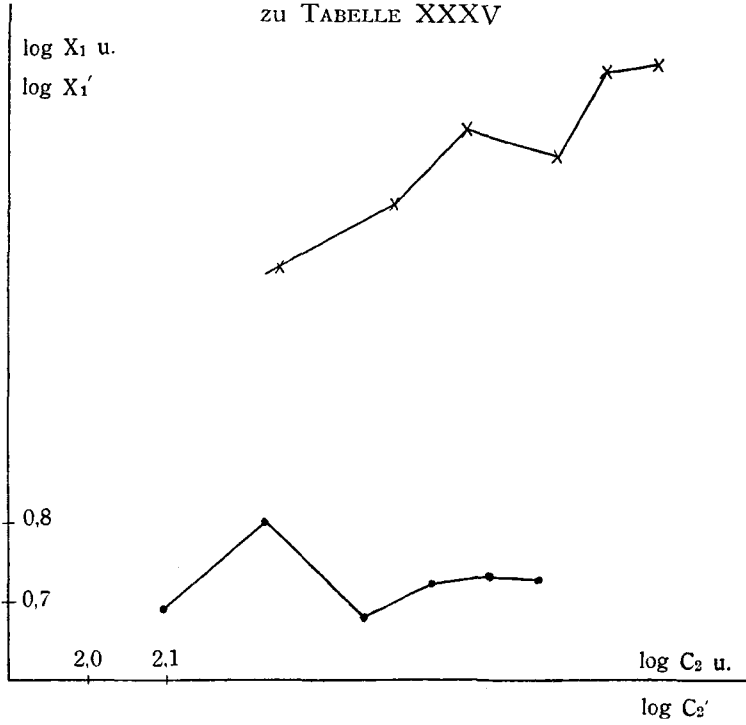


Diagramm L  
zu TABELLE XXXVI

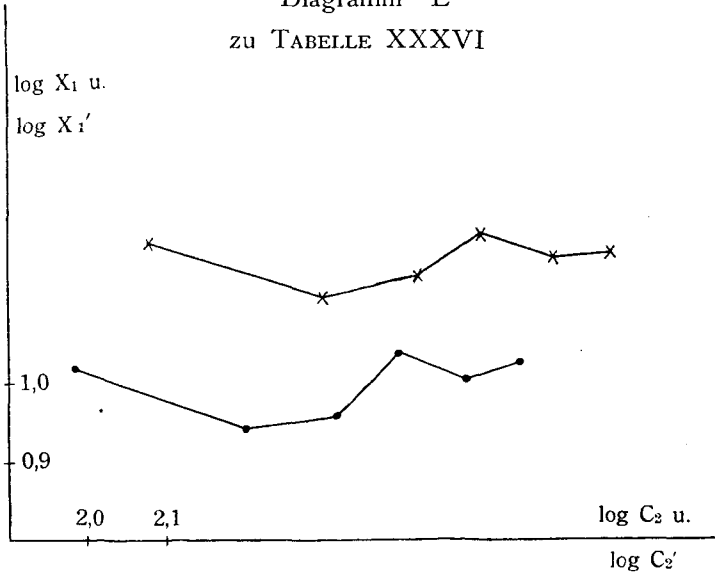


Diagramm M  
zu TABELLE XXXVII

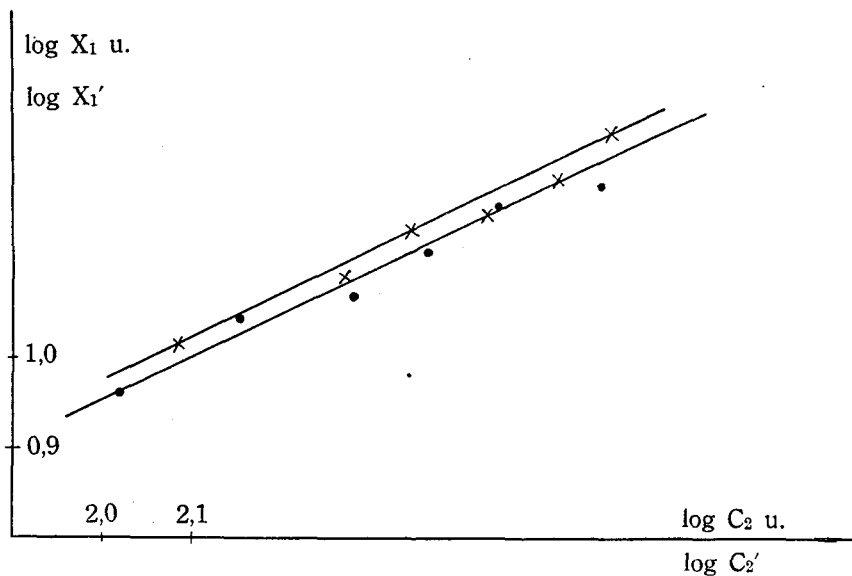


Diagramm N  
zu TABELLE XXXVIII

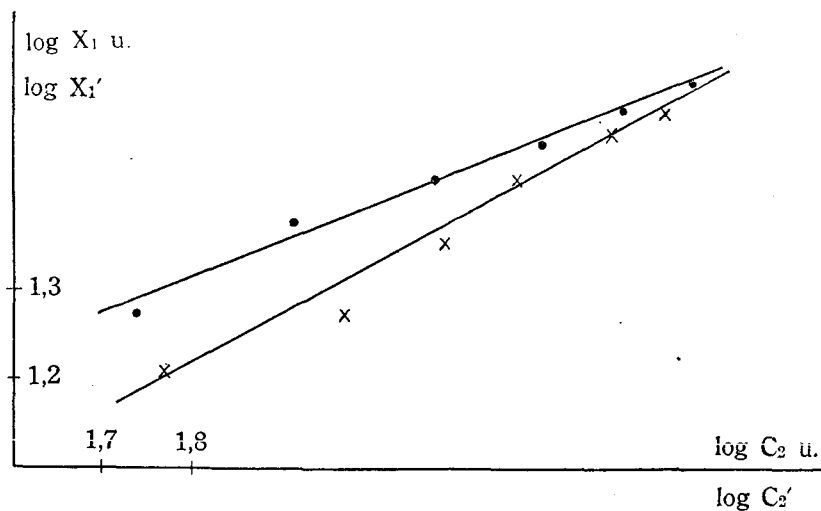


TABELLE XXXIX

Einfluss des Reduktionsmittels auf die Adsorption:

**A. Mit Natriumthiosulfat reduzierte Chromsäure-Lösung**

$$\text{Versuchs-Lösung: } \left\{ \begin{array}{l} 150,0 \text{ ccm Stammlösung} \\ 27,9 \text{ ccm n-NaOH} \\ 50,1 \text{ ccm H}_2\text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 0,96254\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 0,94297\% \text{ Cl} \\ 102,07\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \end{array}$$

| Nr. | $C_0$ | $C_1$  | $C_2$  | $X_0$  | $X_1$ | $\log C_2$ | $\log X_1$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|-------|------------|------------|
| 1   | 15,0  | 144,38 | 36,98  | 107,40 | 21,48 | 1,56797    | 1,33203    |
| 2   | 20,0  | 192,51 | 62,31  | 130,20 | 26,04 | 1,79456    | 1,41564    |
| 3   | 25,0  | 240,64 | 89,16  | 151,48 | 30,30 | 1,95017    | 1,48144    |
| 4   | 30,0  | 288,76 | 117,53 | 171,23 | 34,25 | 2,07004    | 1,53466    |
| 5   | 35,0  | 336,89 | 145,90 | 190,99 | 38,20 | 2,16406    | 1,58206    |
| 6   | 40,0  | 385,02 | 187,95 | 197,07 | 39,41 | 2,27416    | 1,59561    |

| Nr. | $C_0$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $X_0'$ | $X_1'$ | $\log C_2'$ | $\log X_1'$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 1   | 15,0  | 141,45 | 58,14  | 83,31  | 16,66  | 1,76448     | 1,22167     |
| 2   | 20,0  | 188,59 | 77,28  | 111,31 | 22,26  | 1,88807     | 1,34753     |
| 3   | 25,0  | 235,74 | 105,64 | 130,10 | 26,02  | 2,02366     | 1,41531     |
| 4   | 30,0  | 282,89 | 143,93 | 138,96 | 27,79  | 2,15806     | 1,44389     |
| 5   | 35,0  | 330,04 | 181,50 | 148,54 | 29,71  | 2,25888     | 1,47290     |
| 6   | 40,0  | 377,19 | 223,39 | 153,80 | 30,76  | 2,34908     | 1,48799     |

TABELLE XXXIX a

 a).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 

Die Beobachtungsgleichungen:

$$\log K + 1/n \cdot 1,56797 - 1,33203 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 1,79456 - 1,41564 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 1,95017 - 1,48144 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,07004 - 1,53466 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,16406 - 1,58206 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,27416 - 1,59561 = 0$$

Die normalen Gleichungen:

$$6 \log K + 1/n \cdot 11,82096 - 8,94144 = 0$$

$$11,82096 \log K + 1/n \cdot 23,62217 - 17,74724 = 0$$

$$\log K = 0,7142 \quad 1/n = 0,3939$$

Die experimentale Gleichung lautet dann:

$$0,7142 + 0,3939 \log C_2 - \log X_1 = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1$ -Werten:

| Nr. | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|---|------------|-----------|-------------|
| 1   | 144,38                                    | 1,33203    | 1,33182   | (+) 0,00021 |
| 2   | 192,51                                    | 1,41564    | 1,42108   | (-) 0,00544 |
| 3   | 240,64                                    | 1,48144    | 1,48237   | (-) 0,00093 |
| 4   | 288,76                                    | 1,53466    | 1,52959   | (+) 0,00512 |
| 5   | 336,89                                    | 1,58206    | 1,56662   | (+) 0,01544 |
| 6   | 385,02                                    | 1,59561    | 1,60999   | (-) 0,01438 |

TABELLE XL

### B. Mit Natriumsulfit reduzierte Chromsäure-Lösung

$$\text{Versuchs-Lösung: } \left\{ \begin{array}{l} 150,0 \text{ ccm Stammlösung} \\ 23,3 \text{ ccm n-NaOH} \\ 54,7 \text{ ccm H}_2\text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1,013200\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 1,176940\% \text{ Cl} \\ 86,09\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \end{array}$$

| Nr. | C <sub>0</sub> | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | X <sub>0</sub> | X <sub>1</sub> | log C <sub>2</sub> | log X <sub>1</sub> |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|--------------------|
| 1   | 15,0           | 151,98         | 68,90          | 83,08          | 16,62          | 1,83822            | 1,22063            |
| 2   | 20,0           | 202,62         | 113,48         | 89,14          | 17,83          | 2,05500            | 1,25115            |
| 3   | 25,0           | 253,30         | 154,00         | 99,30          | 19,86          | 2,18752            | 1,29798            |
| 4   | 30,0           | 303,96         | 199,60         | 104,36         | 20,87          | 2,30016            | 1,31952            |
| 5   | 35,0           | 354,62         | 245,19         | 109,43         | 21,89          | 2,38952            | 1,34025            |
| 6   | 40,0           | 405,28         | 290,28         | 115,00         | 23,00          | 2,46285            | 1,36173            |

| Nr. | $C_0$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $X_0'$ | $X_1'$ | $\log C_2'$ | $\log X_1'$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 1   | 15,0  | 176,54 | 77,99  | 98,55  | 19,71  | 1,89204     | 1,29469     |
| 2   | 20,0  | 235,39 | 119,82 | 115,57 | 23,11  | 2,07846     | 1,36380     |
| 3   | 25,0  | 294,24 | 157,40 | 136,84 | 27,37  | 2,19700     | 1,43727     |
| 4   | 30,0  | 353,08 | 204,90 | 148,18 | 29,64  | 2,31154     | 1,47188     |
| 5   | 35,0  | 411,93 | 249,57 | 162,36 | 32,47  | 2,39724     | 1,51148     |
| 6   | 40,0  | 470,78 | 319,76 | 151,02 | 30,20  | 2,50488     | 1,48001     |

TABELLE XL a

b). Cl

Die Beobachtungsgleichungen :

$$\log K + 1/n \cdot 1,89204 - 1,29469 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,07846 - 1,36380 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,19700 - 1,43727 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,31154 - 1,47188 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,39724 - 1,51148 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,50488 - 1,48001 = 0$$

Die normalen Gleichungen :

$$6 \log K + 1/n \cdot 13,38116 - 8,55913 = 0$$

$$13,38116 \log K + 1/n \cdot 30,09103 - 19,17483 = 0$$

$$\log K = 0,6518 \quad 1/n = 0,3474$$

Die experimentale Gleichung lautet dann :

$$0,6518 + 0,3474 \log C_2' - \log X_1' = 0$$

 Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1'$ -Werten :

| Nr. | Cl<br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|---------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 176,54        | 1,29469    | 1,30910   | (-) 0,01441 |
| 2   | 235,39        | 1,36380    | 1,37386   | (-) 0,01006 |
| 3   | 294,24        | 1,43727    | 1,41504   | (+) 0,02213 |
| 4   | 353,08        | 1,47188    | 1,45483   | (+) 0,01705 |
| 5   | 411,93        | 1,51148    | 1,48460   | (+) 0,02688 |
| 6   | 470,78        | 1,48001    | 1,52200   | (-) 0,04199 |

Diagramm O  
zu TABELLE XXXIX

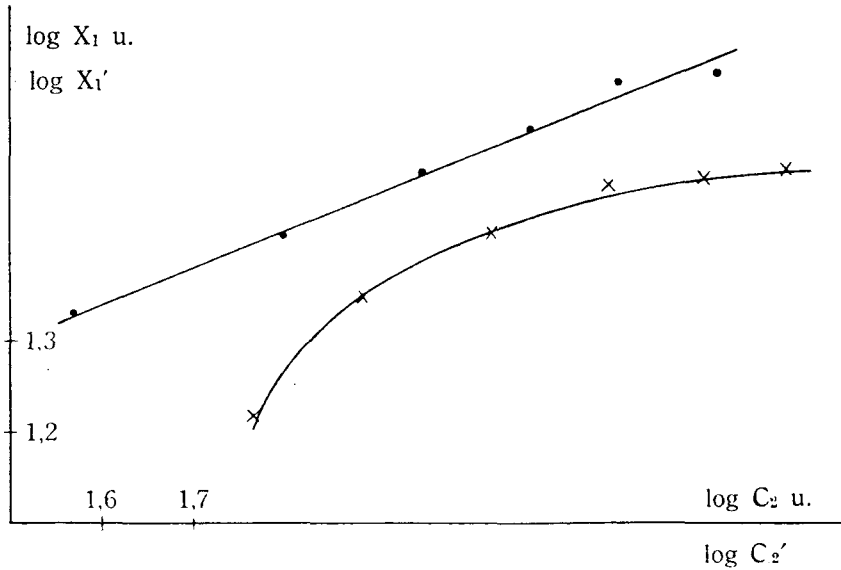
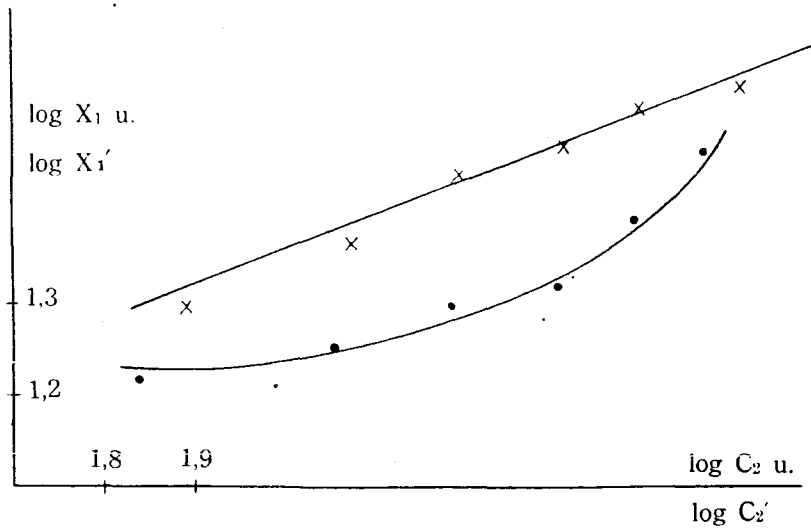


Diagramm P  
zu TABELLE XL



(TABELLE XLI)

**C. Mit Methylalkohol reduzierte Chromsäure-Lösung**

(mit HCl)

Versuchs-Lösung:  $\left\{ \begin{array}{l} 150,0 \text{ ccm Stammlösung}^{1)} \\ 29,1 \text{ ccm n-NaOH}^{2)} \\ 48,9 \text{ ccm H}_2\text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1,0031\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 1,0068\% \text{ Cl} \\ 93,94\% \text{ Cr}_2\text{O}_3^{3)} \end{array}$

| Nr. | $C_0$ | $C_1$  | $C_2$  | $X_0$  | $X_1$ | $\log C_2$ | $\log X_1$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|-------|------------|------------|
| 1   | 15,0  | 150,46 | 73,46  | 77,00  | 15,40 | 1,86605    | 1,18752    |
| 2   | 20,0  | 200,61 | 109,43 | 91,18  | 18,24 | 2,03902    | 1,26102    |
| 3   | 25,0  | 250,77 | 149,95 | 100,82 | 20,16 | 2,17609    | 1,30449    |
| 4   | 30,0  | 300,92 | 192,51 | 108,41 | 21,68 | 2,28443    | 1,33606    |
| 5   | 35,0  | 351,07 | 234,56 | 116,51 | 23,30 | 2,37033    | 1,36736    |
| 6   | 40,0  | 401,23 | 276,60 | 124,63 | 24,93 | 2,44185    | 1,39673    |

| Nr. | $C_0$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $X_0'$ | $X_1'$ | $\log C_2'$ | $\log X_1'$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 1   | 15,0  | 151,02 | 82,94  | 68,08  | 13,62  | 1,91876     | 1,13418     |
| 2   | 20,0  | 201,36 | 121,24 | 80,12  | 16,02  | 2,08350     | 1,20466     |
| 3   | 25,0  | 251,70 | 159,53 | 92,17  | 18,43  | 2,20276     | 1,26553     |
| 4   | 30,0  | 302,03 | 206,32 | 95,71  | 19,14  | 2,31450     | 1,28194     |
| 5   | 35,0  | 352,24 | 248,15 | 104,09 | 20,82  | 2,39480     | 1,31848     |
| 6   | 40,0  | 402,71 | 296,36 | 106,35 | 21,27  | 2,47188     | 1,32777     |

TABELLE XLI a

a).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Die Beobachtungsgleichungen :

$$\log K + 1/n \ 1,86605 - 1,18752 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,03902 - 1,26102 = 0$$

1) Diese Stammlösung wurde jeweils aus 50 ccm 1/5 mol.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  41,5 ccm 2 mol. HCl (1 mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) X g. Reduktionsmittel bereitet und auf 250 ccm mit  $\text{H}_2\text{O}$  aufgefüllt.

2) Die zur Erreichung der Ausflockungszahl notwendige minimale n-NaOH-Menge.

3) auf Säure berechnet !

$$\log K + 1/n \ 2,17609 - 1,30449 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,28443 - 1,33606 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,37033 - 1,36736 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,44185 - 1,39672 = 0$$

Die normalen Gleichungen:

$$6 \log K + 1/n \ 13,17777 - 7,85317 = 0$$

$$13,17777 \log K + 1/n \ 29,17482 - 17,32972 = 0$$

$$\log K = 0,5360 \quad 1/n = 0,3519$$

Die experimentale Gleichung lautet dann:

$$0,5360 + 0,3519 \log C_2 - \log X_1 = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1$ -Werten:

| Nr. | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|---|------------|-----------|-------------|
| 1   | 150,45                                    | 1,18752    | 1,19266   | (-) 0,00514 |
| 2   | 200,61                                    | 1,26102    | 1,25353   | (+) 0,00749 |
| 3   | 250,77                                    | 1,30449    | 1,30177   | (+) 0,00272 |
| 4   | 300,92                                    | 1,33606    | 1,33989   | (-) 0,00383 |
| 5   | 351,07                                    | 1,36736    | 1,37012   | (-) 0,00276 |
| 6   | 401,23                                    | 1,39672    | 1,39529   | (+) 0,00143 |

TABELLE XLI b

b). Cl

Die Beobachtungsgleichungen:

$$\log K + 1/n \ 1,91876 - 1,13418 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,08350 - 1,20466 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,20276 - 1,26553 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,31450 - 1,28194 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,39480 - 1,31848 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,47188 - 1,32777 = 0$$

Die normalen Gleichungen:

$$6 \log K + 1/n \ 13,38620 - 7,53256 = 0$$

$$13,38620 \log K + 1/n \ 30,07693 - 16,88043 = 0$$

$$\log K = 0,4652 \quad 1/n = 0,3542$$

Die experimentale Gleichung lautet dann :

$$0,4652 + 0,3542 \log C_2' - \log X_1' = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1'$ -Werten :

| Nr. | Cl Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 151,02     | 1,13418    | 1,14482   | (-) 0,01064 |
| 2   | 201,36     | 1,20466    | 1,20318   | (+) 0,00148 |
| 3   | 251,70     | 1,26553    | 1,24542   | (+) 0,02011 |
| 4   | 302,03     | 1,28194    | 1,28500   | (-) 0,00306 |
| 5   | 352,24     | 1,31848    | 1,31344   | (+) 0,00504 |
| 6   | 402,71     | 1,32777    | 1,34074   | (-) 0,01297 |

TABELLE XLII

#### D. Mit Methylalkohol reduzierte Chromsäure-Lösung

(mit  $H_2SO_4$ )

Versuchs-Lösung:  $\left\{ \begin{array}{l} 150,0 \text{ ccm Stammlösung :} \\ 30,1 \text{ ccm n-NaOH} \\ 47,9 \text{ ccm H}_2\text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1,018266\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 1,145144\% \text{ SO}_3 \\ 88,92\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \end{array}$

| Nr. | $C_0$ | $C_1$  | $C_2$  | $X_0$  | $X_1$ | $\log C_2$ | $\log X_1$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|-------|------------|------------|
| 1   | 15,0  | 152,74 | 55,73  | 97,01  | 19,40 | 1,74609    | 1,28780    |
| 2   | 20,0  | 203,65 | 104,36 | 99,29  | 19,86 | 2,01870    | 1,29798    |
| 3   | 25,0  | 254,57 | 142,86 | 111,71 | 22,34 | 2,15503    | 1,34908    |
| 4   | 30,0  | 305,48 | 189,46 | 116,02 | 23,20 | 2,27761    | 1,36549    |
| 5   | 35,0  | 356,39 | 233,04 | 123,35 | 24,67 | 2,36736    | 1,39217    |
| 6   | 40,0  | 407,31 | 279,64 | 127,67 | 25,53 | 2,44654    | 1,40705    |

| Nr. | $C_0$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $X_0'$ | $X_1'$ | $\log C_2'$ | $\log X_1'$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 1   | 15,0  | 171,77 | 87,29  | 84,48  | 16,90  | 1,94096     | 1,22789     |
| 2   | 20,0  | 229,03 | 132,93 | 96,10  | 19,22  | 2,12352     | 1,28375     |
| 3   | 25,0  | 286,29 | 182,58 | 103,71 | 20,74  | 2,26150     | 1,31681     |
| 4   | 30,0  | 343,54 | 234,63 | 108,91 | 21,78  | 2,37033     | 1,33806     |
| 5   | 35,0  | 400,80 | 280,28 | 120,52 | 24,10  | 2,44762     | 1,38202     |
| 6   | 40,0  | 458,06 | 337,14 | 120,92 | 24,18  | 2,52776     | 1,38346     |

TABELLE XLII a

a).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 

Die Beobachtungsgleichungen :

$$\log K + 1/n \ 1,74609 - 1,28780 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,01870 - 1,29798 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,15503 - 1,34908 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,27761 - 1,36549 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,36736 - 1,39217 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,44654 - 1,40705 = 0$$

Die normalen Gleichungen :

$$6 \log K + 1/n \ 13,01133 - 8,09957 = 0$$

$$13,01133 \log K + 1/n \ 28,54559 - 17,62437 = 0$$

$$\log K = 0,9555 \quad 1/n = 0,1819$$

Die experimentale Gleichung lautet dann :

$$0,9555 + 0,1819 \log C_2 - \log X_1 = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1$ -Werten :

| Nr. | $\text{Cr}_2\text{O}_3$<br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|------------------------------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 152,74                             | 1,28780    | 1,27311   | (+) 0,01469 |
| 2   | 203,65                             | 1,29793    | 1,32270   | (-) 0,02477 |
| 3   | 254,57                             | 1,34908    | 1,34750   | (+) 0,00158 |
| 4   | 305,48                             | 1,36549    | 1,36980   | (-) 0,00431 |
| 5   | 356,39                             | 1,39217    | 1,38612   | (-) 0,00605 |
| 6   | 407,31                             | 1,40705    | 1,40053   | (+) 0,00652 |

TABELLE XLII b

b).  $\text{SO}_3$ 

Die Beobachtungsgleichungen :

$$\log K + 1/n \ 1,94096 - 1,22789 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,12352 - 1,28375 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,26150 - 1,31681 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,37033 - 1,33806 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,44762 - 1,38202 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,52776 - 1,38346 = 0$$

Die normalen Gleichungen:

$$6 \log K + 1/n \cdot 13,67169 - 7,93199 = 0$$

$$13,67169 \log K + 1/n \cdot 31,38992 - 18,13868 = 0$$

$$\log K = 0,7006 \quad 1/n = 0,2727$$

Die experimentale Gleichung lautet dann:

$$0,7006 + 0,2727 \log C_2' - \log X_1' = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1'$ -Werten:

| Nr. | SO <sub>3</sub><br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|----------------------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 171,77                     | 1,22789    | 1,22990   | (-) 0,00201 |
| 2   | 229,03                     | 1,28375    | 1,27968   | (+) 0,00407 |
| 3   | 286,29                     | 1,31681    | 1,31731   | (-) 0,00050 |
| 4   | 343,54                     | 1,33806    | 1,34699   | (-) 0,00893 |
| 5   | 400,80                     | 1,38202    | 1,36807   | (+) 0,01395 |
| 6   | 458,06                     | 1,38346    | 1,38992   | (-) 0,00646 |

Diagramm Q'  
zu TABELLE XLI

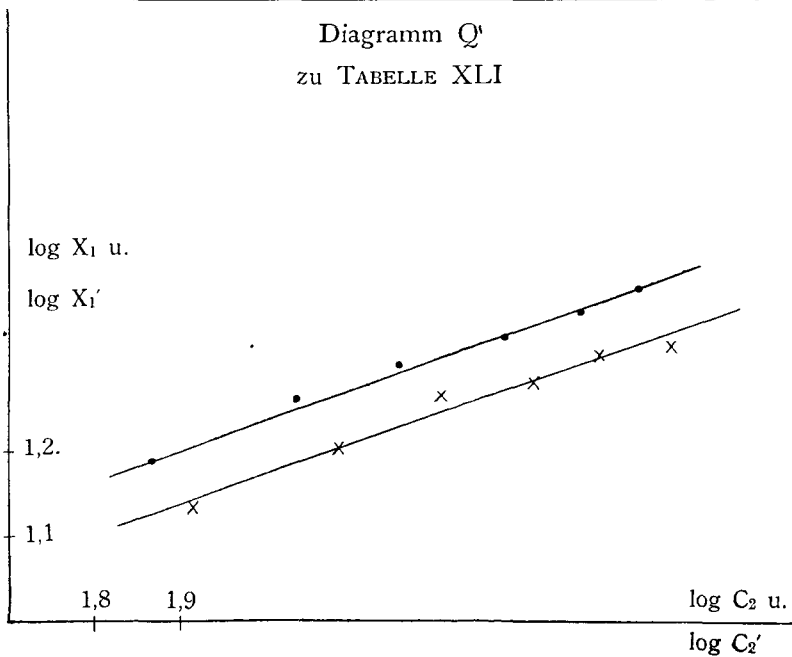


Diagramm R  
zu TABELLE XLII

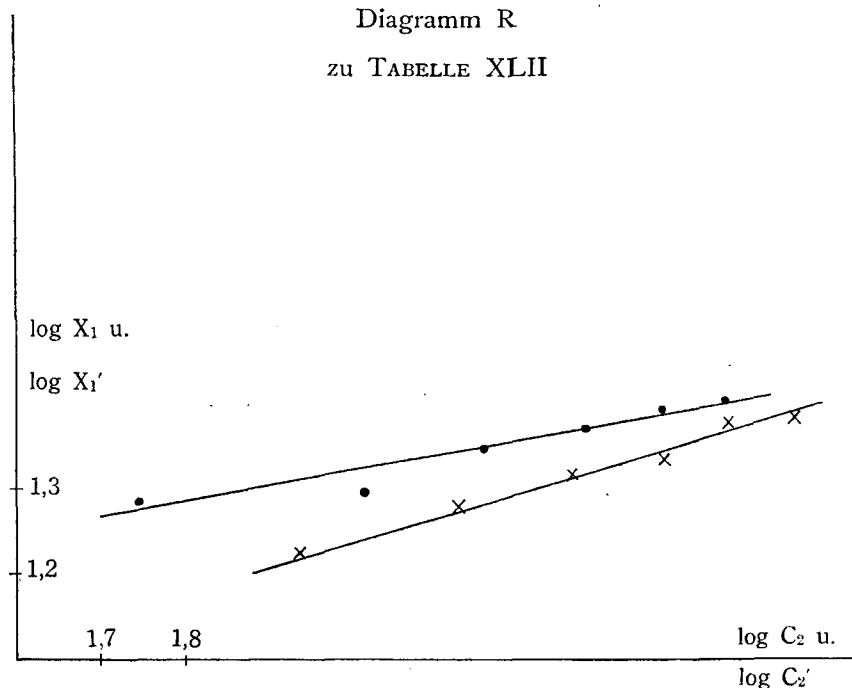


TABELLE XLIII

**E. Mit Milchzucker reduzierte Chromsäure-Lösung**

Versuchs-Lösung:  $\left\{ \begin{array}{l} 150,0 \text{ ccm Stammlösung} \\ 60,2 \text{ ccm n-NaOH} \\ 17,8 \text{ ccm H}_2\text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 0,992936\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 0,87207\% \text{ Cl} \\ 113,85\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \end{array}$

| Nr. | $C_0$ | $C_1$  | $C_2$  | $X_0$  | $X_1$ | $\log C_2$ | $\log X_1$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|-------|------------|------------|
| 1   | 15,0  | 148,94 | 61,81  | 87,13  | 17,43 | 1,79106    | 1,24130    |
| 2   | 20,0  | 198,59 | 94,23  | 104,36 | 20,87 | 1,97419    | 1,31952    |
| 3   | 25,0  | 248,23 | 131,21 | 117,02 | 23,40 | 2,11793    | 1,36922    |
| 4   | 30,0  | 297,88 | 163,13 | 134,75 | 26,95 | 2,21245    | 1,43056    |
| 5   | 35,0  | 347,53 | 204,16 | 143,37 | 28,67 | 2,31006    | 1,45743    |
| 6   | 40,0  | 397,17 | 250,26 | 146,91 | 29,38 | 2,39846    | 1,46805    |

| Nr. | $C_0$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $X_0'$ | $X_1'$ | $\log C_2'$ | $\log X_1'$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 1   | 15,0  | 130,81 | 75,86  | 54,95  | 10,99  | 1,88001     | 1,04100     |
| 2   | 20,0  | 174,41 | 97,13  | 77,28  | 15,46  | 1,98735     | 1,18921     |
| 3   | 25,0  | 218,01 | 124,08 | 93,93  | 18,79  | 2,09377     | 1,27393     |
| 4   | 30,0  | 261,62 | 151,73 | 109,89 | 21,98  | 2,18099     | 1,34203     |
| 5   | 35,0  | 305,22 | 186,47 | 118,75 | 23,75  | 2,27068     | 1,37566     |
| 6   | 40,0  | 348,83 | 219,79 | 129,04 | 25,81  | 2,34203     | 1,41179     |

TABELLE XLIII a

 a).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 

Die Beobachtungsgleichungen:

$$\log K + 1/n \cdot 1,79106 - 1,24130 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 1,97419 - 1,31952 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,11793 - 1,36922 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,21245 - 1,43056 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,31006 - 1,45743 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,39846 - 1,46805 = 0$$

Die normalen Gleichungen:

$$6 \log K + 1/n \cdot 12,80415 - 8,28608 = 0$$

$$12,80415 \log K + 1/n \cdot 27,57489 - 17,78098 = 0$$

$$\log K = 0,5438 \quad 1/n = 0,3923$$

Die experimentale Gleichung lautet dann:

$$0,5438 + 0,3923 \log C_2 - \log X_1 = 0$$

 Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1$ -Werten:

| Nr. | $\text{Cr}_2\text{O}_3$<br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|------------------------------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 148,94                             | 1,24130    | 1,24643   | (-) 0,00513 |
| 2   | 198,59                             | 1,31952    | 1,31828   | (+) 0,00124 |
| 3   | 248,23                             | 1,36922    | 1,37466   | (-) 0,00544 |
| 4   | 297,88                             | 1,43056    | 1,41174   | (+) 0,01882 |
| 5   | 347,53                             | 1,45743    | 1,45004   | (+) 0,00739 |
| 6   | 397,17                             | 1,46805    | 1,48472   | (-) 0,01667 |

TABELLE XLIV

## F. Mit Dextrin reduzierte Chromsäure-Lösung

$$\text{Versuchs-Lösung: } \left\{ \begin{array}{l} 150,0 \text{ ccm Stammlösung} \\ 71,6 \text{ ccm n-NaOH} \\ 6,4 \text{ ccm H}_2\text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 0,98787\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 0,70900\% \text{ Cl} \\ 139,33\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \end{array}$$

| Nr. | $C_0$ | $C_1$  | $C_2$  | $X_0$  | $X_1$ | $\log C_2$ | $\log X_1$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|-------|------------|------------|
| 1   | 15,0  | 148,18 | 22,80  | 125,38 | 25,08 | 1,35793    | 1,39933    |
| 2   | 20,0  | 197,57 | 38,00  | 159,57 | 31,91 | 1,57978    | 1,50393    |
| 3   | 25,0  | 246,97 | 49,21  | 197,76 | 39,55 | 1,69205    | 1,59715    |
| 4   | 30,0  | 296,36 | 78,52  | 217,84 | 43,57 | 1,89498    | 1,63919    |
| 5   | 35,0  | 355,75 | 99,80  | 245,95 | 49,19 | 1,99913    | 1,69188    |
| 6   | 40,0  | 395,15 | 120,06 | 275,09 | 55,02 | 2,07954    | 1,74052    |

| Nr. | $C_0$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $X_0'$ | $X_1'$ | $\log C_2'$ | $\log X_1'$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 1   | 15,0  | 106,35 | 30,49  | 75,86  | 15,17  | 1,48416     | 1,18099     |
| 2   | 20,0  | 141,80 | 43,25  | 98,55  | 19,71  | 1,63599     | 1,29469     |
| 3   | 25,0  | 171,25 | 52,85  | 118,40 | 23,68  | 1,72304     | 1,37438     |
| 4   | 30,0  | 212,70 | 74,45  | 138,25 | 27,65  | 1,87186     | 1,44170     |
| 5   | 35,0  | 248,15 | 93,59  | 154,56 | 30,91  | 1,97123     | 1,49010     |
| 6   | 40,0  | 283,60 | 110,60 | 173,00 | 34,60  | 1,04376     | 1,53908     |

TABELLE XLIV a

a).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 

Die Beobachtungsgleichungen :

$$\log K + 1/n \ 1,35793 - 1,39933 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,57978 - 1,50393 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,69205 - 1,59715 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,89498 - 1,63919 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,99913 - 1,69188 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,07954 - 1,74052 = 0$$

Die normalen Gleichungen :

$$\begin{aligned} 6 \log K + 1/n \ 10,60341 - 9,57200 &= 0 \\ 10,60341 + 1/n \ 19,11466 - 17,08653 &= 0 \\ \log K = 0,7935 & \quad 1/n = 0,4537 \end{aligned}$$

Die experimentale Gleichung lautet dann :

$$0,7935 + 0,4537 \log C_2 - \log X_1 = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1$ -Werten :

| Nr. | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|---|------------|-----------|-------------|
| 1   | 148,18                                    | 1,39933    | 1,40959   | (-) 0,01026 |
| 2   | 197,57                                    | 1,50393    | 1,51025   | (-) 0,00632 |
| 3   | 246,97                                    | 1,59715    | 1,56118   | (+) 0,03597 |
| 4   | 296,36                                    | 1,63919    | 1,65325   | (-) 0,01406 |
| 5   | 345,75                                    | 1,69188    | 1,70051   | (-) 0,00863 |
| 6   | 395,15                                    | 1,74052    | 1,73699   | (+) 0,00353 |

TABELLE XLIV b

b). Cl

Die Beobachtungsgleichungen :

$$\begin{aligned} \log K + 1/n \ 1,48416 - 1,18099 &= 0 \\ \log K + 1/n \ 1,63599 - 1,29469 &= 0 \\ \log K + 1/n \ 1,72304 - 1,37438 &= 0 \\ \log K + 1/n \ 1,87186 - 1,44170 &= 0 \\ \log K + 1/n \ 1,97123 - 1,49010 &= 0 \\ \log K + 1/n \ 2,04376 - 1,53908 &= 0 \end{aligned}$$

Die normalen Gleichungen :

$$\begin{aligned} 6 \log K + 1/n \ 10,73004 - 8,32094 &= 0 \\ 10,73004 \log K + 1/n \ 19,41462 - 15,02049 &= 0 \\ \log K = 0,2788 & \quad 1/n = 0,6196 \end{aligned}$$

Die experimentale Gleichung lautet dann :

$$0,2788 + 0,6196 \log C_2' - \log X_1' = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1'$ -Werten :

| Nr. | Cl<br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|---------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 106,35        | 1,18099    | 1,19839   | (-) 0,00174 |
| 2   | 141,80        | 1,29469    | 1,29246   | (+) 0,00223 |
| 3   | 171,25        | 1,37438    | 1,34640   | (+) 0,02798 |
| 4   | 212,70        | 1,44170    | 1,43860   | (+) 0,00310 |
| 5   | 248,15        | 1,48010    | 1,50017   | (-) 0,02007 |
| 6   | 283,60        | 1,53908    | 1,54511   | (-) 0,00603 |

Diagramm S  
zu TABELLE XLIII

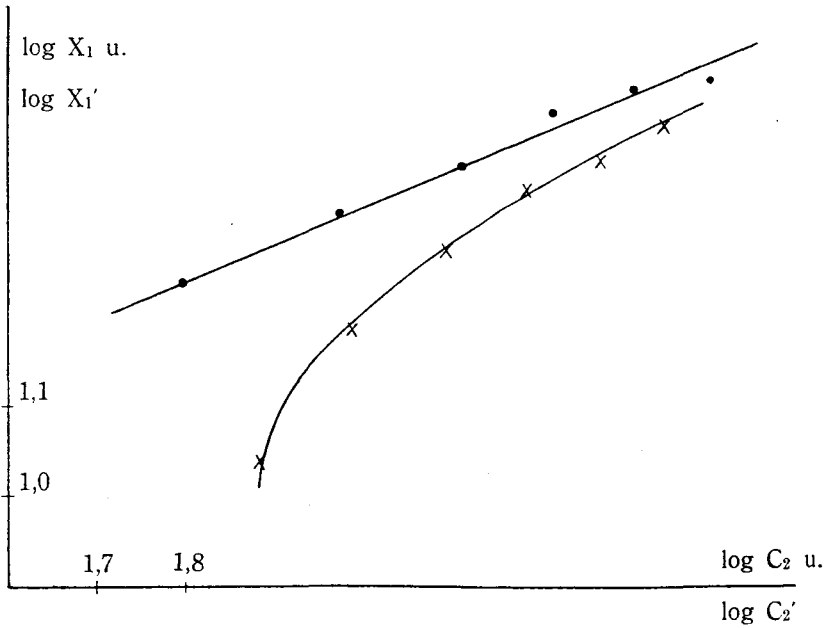


Diagramm T  
zu TABELLE XLIV

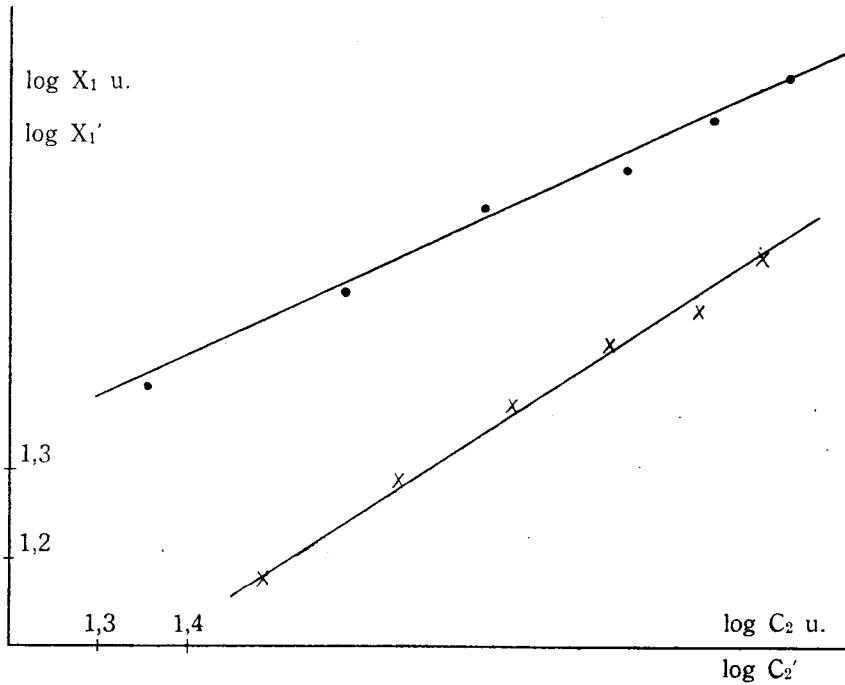


TABELLE XLV

**G. Mit Glukose reduzierte Chromsäure-Lösung**

Versuchs-Lösung:  $\left\{ \begin{array}{l} 150,0 \text{ ccm Stammlösung} \\ 53,3 \text{ ccm n-NaOH} \\ 24,7 \text{ ccm H}_2\text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1,018266\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 0,99969\% \text{ Cl} \\ 101,85\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \end{array}$

| Nr. | $C_0$ | $C_1$  | $C_2$  | $X_0$  | $X_1$ | $\log C_2$ | $\log X_1$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|-------|------------|------------|
| 1   | 15,0  | 152,74 | 72,44  | 80,30  | 16,06 | 1,85998    | 1,20575    |
| 2   | 20,0  | 203,65 | 111,95 | 91,70  | 18,34 | 2,04922    | 1,26340    |
| 3   | 25,0  | 254,57 | 149,44 | 105,13 | 21,03 | 2,17435    | 1,32284    |
| 5   | 30,0  | 305,48 | 190,99 | 114,49 | 22,90 | 2,28103    | 1,35984    |
| 4   | 35,0  | 356,39 | 233,04 | 123,35 | 24,67 | 2,36736    | 1,39217    |
| 6   | 40,0  | 407,31 | 271,54 | 135,77 | 27,15 | 2,43377    | 1,43377    |

| Nr. | $C_0$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $X_0'$ | $X_1'$ | $\log C_2'$ | $\log X_1'$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 1   | 15,0  | 149,95 | 75,15  | 74,80  | 14,96  | 1,87593     | 1,17493     |
| 2   | 20,0  | 199,94 | 114,86 | 85,08  | 17,02  | 2,06032     | 1,23096     |
| 3   | 25,0  | 249,92 | 153,85 | 96,07  | 19,21  | 2,18724     | 1,28353     |
| 4   | 30,0  | 299,91 | 186,47 | 113,44 | 22,69  | 2,27068     | 1,35583     |
| 5   | 35,0  | 349,89 | 232,55 | 117,34 | 23,47  | 2,36661     | 1,37051     |
| 6   | 40,0  | 399,88 | 271,55 | 128,33 | 25,67  | 2,43393     | 1,40943     |

TABELLE XLV a

a).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 

Die Beobachtungsgleichungen :

$$\log K + 1/n \ 1,85998 - 1,20575 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,04922 - 1,26340 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,17435 - 1,32284 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,28103 - 1,35984 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,36736 - 1,39217 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,43377 - 1,43377 = 0$$

Die normalen Gleichungen :

$$6 \log K + 1/n \ 13,16571 - 7,97777 = 0$$

$$13,16571 \log K + 1/n \ 29,11735 - 17,59504 = 0$$

$$\log K = 0,4682 \quad 1/n = 0,3926$$

Die experimentale Gleichung lautet dann :

$$0,4682 + 0,3926 \log C_2 - \log X_1 = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1$ -Werten :

| Nr. | $\text{Cr}_2\text{O}_3$<br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|------------------------------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 152,74                             | 1,20575    | 1,19843   | (+) 0,00732 |
| 2   | 203,65                             | 1,26340    | 1,27272   | (-) 0,00932 |
| 3   | 254,57                             | 1,32284    | 1,32185   | (+) 0,00099 |
| 4   | 305,48                             | 1,35984    | 1,36373   | (-) 0,00389 |
| 5   | 356,39                             | 1,39217    | 1,39763   | (-) 0,00546 |
| 6   | 407,31                             | 1,43377    | 1,42370   | (+) 0,01007 |

TABELLE XLV b

b). Cl

Die Beobachtungsgleichungen :

$$\log K + 1/n \ 1,87593 - 1,17493 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,06032 - 1,23096 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,18724 - 1,28353 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,27068 - 1,35583 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,36661 - 1,37051 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,43393 - 1,40943 = 0$$

Die normalen Gleichungen :

$$6 \log K + 1/n \ 13,19471 - 7,82519 = 0$$

$$13,19471 \log K + 1/n \ 29,22890 - 17,30022 = 0$$

$$\log K - 0,3792 \qquad 1/n = 0,4322$$

Die experimentale Gleichung lautet dann :

$$0,3792 + 0,4322 \log C_2' - \log X_1' = 0$$

 Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1'$ -Werten :

| Nr. | Cl Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 149,95     | 1,17493    | 1,18995   | (-) 0,01502 |
| 2   | 199,94     | 1,23096    | 1,26964   | (-) 0,03868 |
| 3   | 249,92     | 1,28353    | 1,32450   | (-) 0,04097 |
| 4   | 299,91     | 1,35583    | 1,36056   | (-) 0,00473 |
| 5   | 349,89     | 1,37051    | 1,40202   | (-) 0,03151 |
| 6   | 399,88     | 1,40943    | 1,43111   | (-) 0,02168 |

TABELLE XLVI

**H. Mit Formaldehyd reduzierte Chromsäure-Lösung**

$$\text{Versuchs-Lösung: } \left\{ \begin{array}{l} 150,0 \text{ ccm Stammlösung} \\ 33,1 \text{ ccm n-NaOH} \\ 44,9 \text{ ccm H}_2\text{O} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 1,018260\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 1,06040\% \text{ Cl} \\ 92,06\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \end{array} \right.$$

| Nr. | $C_0$ | $C_1$  | $C_2$  | $X_0$  | $X_1$ | $\log C_2$ | $\log X_1$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|-------|------------|------------|
| 1   | 15,0  | 152,74 | 69,91  | 82,83  | 16,57 | 1,84454    | 1,21932    |
| 2   | 20,0  | 203,65 | 108,75 | 94,90  | 18,98 | 2,03663    | 1,27830    |
| 3   | 25,0  | 254,57 | 154,99 | 99,58  | 19,92 | 2,19033    | 1,29929    |
| 4   | 30,0  | 305,48 | 192,00 | 113,48 | 22,70 | 2,28330    | 1,35603    |
| 5   | 35,0  | 356,39 | 232,02 | 124,37 | 24,87 | 2,36549    | 1,39568    |
| 6   | 40,0  | 407,31 | 279,14 | 128,17 | 25,63 | 2,44576    | 1,40875    |

| Nr. | $C_0$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $X_0'$ | $X_1'$ | $\log C_2'$ | $\log X_1'$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 1   | 15,0  | 165,91 | 87,92  | 77,99  | 15,60  | 1,94409     | 1,19312     |
| 2   | 20,0  | 221,21 | 132,58 | 88,63  | 17,73  | 2,12254     | 1,24871     |
| 3   | 25,0  | 276,51 | 168,74 | 107,77 | 21,55  | 2,22712     | 1,33345     |
| 4   | 30,0  | 331,81 | 211,99 | 119,82 | 23,96  | 2,32634     | 1,37949     |
| 5   | 35,0  | 387,11 | 258,08 | 126,03 | 25,81  | 2,41179     | 1,41179     |
| 6   | 40,0  | 442,42 | 294,94 | 147,48 | 29,50  | 2,46967     | 1,46982     |

TABELLE XLVIa

a).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 

Die Beobachtungsgleichungen :

$$\log K + 1/n \cdot 1,84454 - 1,21932 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,03663 - 1,27830 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,19033 - 1,29929 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,28330 - 1,25603 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,36549 - 1,39568 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,44576 - 1,40875 = 0$$

Die normalen Gleichungen :

$$6 \log K + 1/n \cdot 13,16605 - 7,85737 = 0$$

$$13,16605 \log K + 1/n \cdot 29,13848 - 17,31319 = 0$$

$$\log K = 0,6767 \quad 1/n = 0,2884$$

Die experimentale Gleichung lautet dann :

$$0,6767 + 0,2884 \log C_2 - \log X_1 = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1'$ -Werten :

| Nr. | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|---|------------|-----------|-------------|
| 1   | 152,74                                    | 1,21932    | 1,20867   | (+) 0,01065 |
| 2   | 203,65                                    | 1,27830    | 1,26406   | (+) 0,01424 |
| 3   | 254,57                                    | 1,29929    | 1,30839   | (-) 0,00910 |
| 4   | 305,48                                    | 1,35603    | 1,33520   | (+) 0,02083 |
| 5   | 356,39                                    | 1,39568    | 1,35891   | (+) 0,03677 |
| 6   | 407,31                                    | 1,40875    | 1,38206   | (+) 0,02669 |

TABELLE XLVIb

## b). Cl

Die Beobachtungsgleichungen :

$$\begin{aligned} \log K + 1/n \ 1,94409 - 1,19312 &= 0 \\ \log K + 1/n \ 2,12254 - 1,24871 &= 0 \\ \log K + 1/n \ 2,22712 - 1,33345 &= 0 \\ \log K + 1/n \ 2,32634 - 1,37949 &= 0 \\ \log K + 1/n \ 2,41179 - 1,41179 &= 0 \\ \log K + 1/n \ 2,46967 - 1,46982 &= 0 \end{aligned}$$

Die normalen Gleichungen :

$$\begin{aligned} 6 \log K + 1/n \ 13,50155 - 8,03638 &= 0 \\ 13,50155 \log K + 1/n \ 30,57259 - 18,18379 &= 0 \\ \log K = 0,1605 & \quad 1/n = 0,5239 \end{aligned}$$

Die experimentale Gleichung lautet dann :

$$0,1605 + 0,5239 \log C_2' - \log X_1' = 0$$

 Vergleich der beobachteten mit den berechneten log X<sub>1</sub>'-Werten :

| Nr. | Cl<br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|---------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 165,91        | 1,19312    | 1,17901   | (+) 0,01411 |
| 2   | 221,21        | 1,24871    | 1,27250   | (-) 0,02379 |
| 3   | 276,51        | 1,33345    | 1,32729   | (+) 0,00616 |
| 4   | 331,81        | 1,37949    | 1,37927   | (+) 0,00022 |
| 5   | 387,11        | 1,41179    | 1,42404   | (-) 0,01225 |
| 6   | 442,42        | 1,46982    | 1,45436   | (+) 0,01546 |

Diagramm 'U  
zu TABELLE XLV

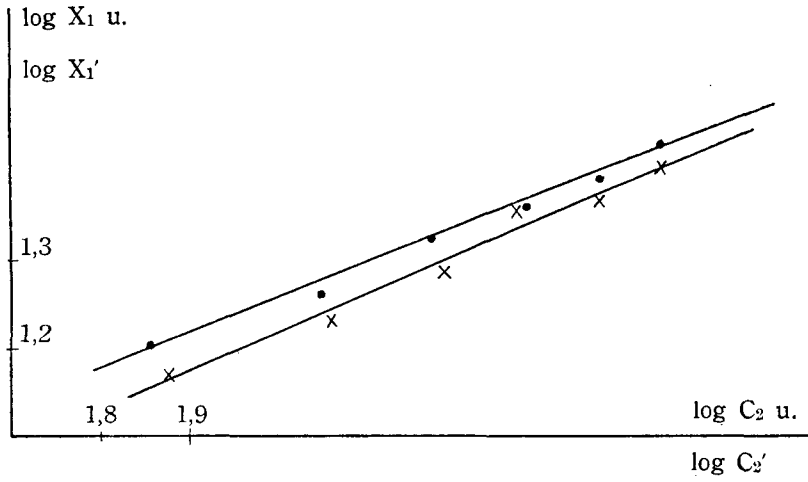


Diagramm V  
zu TABELLE XLVI

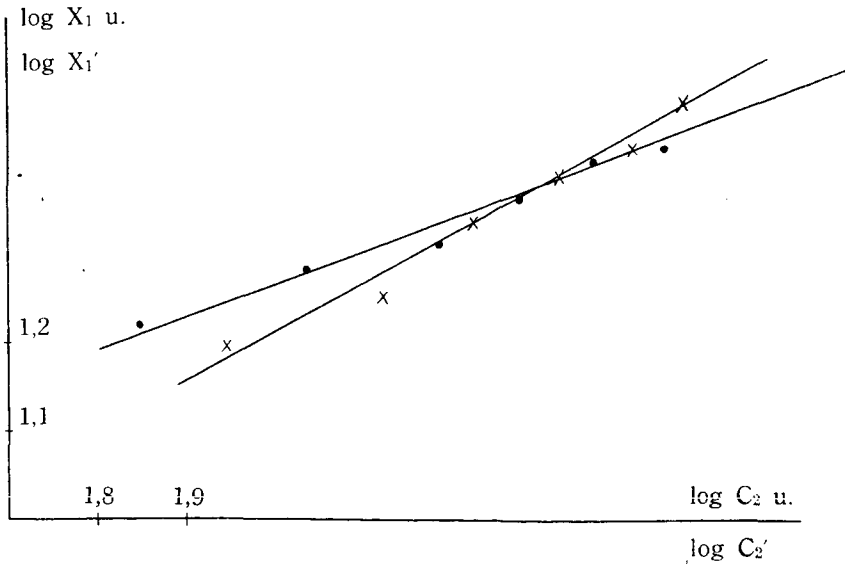


TABELLE XLVII

## I. Mit Glycerin reduzierte Chromsäure-Lösung

Versuchs-Lösung:  $\left\{ \begin{array}{l} 150,0 \text{ ccm Stammlösung} \\ 84,8 \text{ ccm n-NaOH} \\ 221,2 \text{ ccm H}_2\text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 0,50660\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 0,25524\% \text{ Cl} \\ 198,47\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \end{array}$

| Nr. | $C_0$ | $C_1$  | $C_2$ | $X_0$  | $X_1$ | $\log C_2$ | $\log X_1$ |
|-----|-------|--------|-------|--------|-------|------------|------------|
| 1   | 30,0  | 151,98 | 23,32 | 128,66 | 25,73 | 1,36773    | 1,41044    |
| 2   | 40,0  | 202,64 | 31,92 | 170,72 | 34,14 | 1,50406    | 1,53326    |
| 3   | 50,0  | 253,30 | 41,03 | 212,27 | 42,45 | 1,61310    | 1,62788    |
| 4   | 60,0  | 303,96 | 54,21 | 249,75 | 49,95 | 1,73408    | 1,69854    |
| 5   | 70,0  | 354,62 | 64,34 | 290,28 | 58,06 | 1,80848    | 1,76388    |
| 6   | 80,0  | 405,28 | 70,92 | 334,36 | 66,87 | 1,85077    | 1,82523    |

| Nr. | $C_0$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $X_0'$ | $X_1'$ | $\log C_2'$ | $\log X_1'$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 1   | 30,0  | 76,57  | 21,47  | 55,10  | 11,02  | 1,33183     | 1,04218     |
| 2   | 40,0  | 102,10 | 30,49  | 71,61  | 14,32  | 1,48416     | 1,15594     |
| 3   | 50,0  | 127,62 | 36,87  | 90,75  | 18,15  | 1,56667     | 1,25888     |
| 4   | 60,0  | 153,14 | 47,50  | 105,64 | 21,13  | 1,67669     | 1,32490     |
| 5   | 70,0  | 178,67 | 56,72  | 121,95 | 24,39  | 1,75374     | 1,38721     |
| 6   | 80,0  | 204,19 | 65,23  | 138,96 | 27,79  | 1,81445     | 1,44389     |

TABELLE XLVII a

 a).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 

Die Beobachtungsgleichungen:

$$\log K + 1/n \cdot 1,36773 - 1,41044 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 1,50406 - 1,53326 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 1,61310 - 1,62788 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 1,73408 - 1,69854 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 1,80848 - 1,76388 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 1,85077 - 1,82523 = 0$$

Die normalen Gleichungen :

$$\begin{aligned} 6 \log K + 1/n \ 9,87822 - 9,85923 &= 0 \\ 9,87822 \log K + 1/n \ 16,43796 - 16,37457 &= 0 \\ \log K = 0,2994 & \quad 1/n = 0,8162 \end{aligned}$$

Die experimentale Gleichung lautet dann :

$$0,2994 + 0,8162 \log C_2 - \log X_1 = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1$ -Werten :

| Nr. | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|---|------------|-----------|-------------|
| 1   | 151,98                                    | 1,41044    | 1,41574   | (-) 0,00530 |
| 2   | 202,64                                    | 1,53326    | 1,52701   | (+) 0,00625 |
| 3   | 253,30                                    | 1,62788    | 1,61601   | (+) 0,01187 |
| 4   | 303,96                                    | 1,69854    | 1,71476   | (-) 0,01622 |
| 5   | 354,62                                    | 1,76388    | 1,77448   | (-) 0,01160 |
| 6   | 405,28                                    | 1,82523    | 1,81000   | (+) 0,01523 |

TABELLE XLVII b

b). Cl

Die Beobachtungsgleichungen :

$$\begin{aligned} \log K + 1/n \ 1,33183 - 1,04218 &= 0 \\ \log K + 1/n \ 1,48416 - 1,15594 &= 0 \\ \log K + 1/n \ 1,56667 - 1,25888 &= 0 \\ \log K + 1/n \ 1,67669 - 1,32490 &= 0 \\ \log K + 1/n \ 1,75374 - 1,38721 &= 0 \\ \log K + 1/n \ 1,81445 - 1,44389 &= 0 \end{aligned}$$

Die normalen Gleichungen :

$$\begin{aligned} 6 \log K + 1/n \ 9,62754 - 7,61300 &= 0 \\ 9,62754 \log K + 1/n \ 15,61007 - 12,34999 &= 0 \\ \log K = -0,0622 & \quad 1/n = 0,8295 \end{aligned}$$

Die experimentale Gleichung lautet dann :

$$-0,0622 + 0,8295 \log C_2' - \log X_1' = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1'$ -Werten :

| Nr. | Cl Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 76,57      | 1,04218    | 1,04255   | (-) 0,00037 |
| 2   | 102,10     | 1,15594    | 1,16891   | (-) 0,01297 |
| 3   | 127,62     | 1,25888    | 1,23735   | (+) 0,02153 |
| 4   | 153,14     | 1,32490    | 1,32861   | (-) 0,00371 |
| 5   | 178,67     | 1,38721    | 1,39253   | (-) 0,00532 |
| 6   | 204,19     | 1,44389    | 1,44289   | (+) 0,00100 |

TABELLE XLVIII

**J. Mit Hydroxylamin reduzierte Chromsäure-Lösung**

Versuchs-Lösung:  $\left\{ \begin{array}{l} 150,0 \text{ ccm Stammlösung} \\ 63,5 \text{ ccm n-NaOH} \\ 14,5 \text{ ccm H}_2\text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1,003068\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 1,084070\% \text{ Cl} \\ 92,47\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \end{array}$

| Nr. | $C_0$ | $C_1$  | $C_2$  | $X_0$  | $X_1$ | $\log C_2$ | $\log X_1$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|-------|------------|------------|
| 1   | 15,0  | 150,46 | 57,75  | 92,71  | 18,54 | 1,76155    | 1,26811    |
| 2   | 20,0  | 200,61 | 90,18  | 110,43 | 22,09 | 1,95511    | 1,34420    |
| 3   | 25,0  | 250,77 | 131,77 | 119,00 | 23,80 | 2,11992    | 1,37658    |
| 4   | 30,0  | 300,92 | 168,70 | 132,22 | 26,44 | 2,22712    | 1,42226    |
| 5   | 35,0  | 351,07 | 213,28 | 137,79 | 27,56 | 2,32899    | 1,44028    |
| 6   | 40,0  | 401,23 | 259,89 | 141,34 | 28,27 | 2,41481    | 1,45133    |

| Nr. | $C_0$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $X_0'$ | $X_1'$ | $\log C_2'$ | $\log X_1'$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 1   | 15,0  | 161,71 | 78,41  | 83,30  | 16,66  | 1,89437     | 1,22167     |
| 2   | 20,0  | 216,95 | 119,82 | 97,13  | 19,43  | 2,07846     | 1,28847     |
| 3   | 25,0  | 271,19 | 159,53 | 111,66 | 22,33  | 2,20276     | 1,34889     |
| 4   | 30,0  | 325,43 | 202,48 | 122,95 | 24,59  | 2,30643     | 1,39076     |
| 5   | 35,0  | 379,67 | 244,61 | 135,06 | 27,01  | 2,38846     | 1,43152     |
| 6   | 40,0  | 433,91 | 291,40 | 142,51 | 28,50  | 2,46449     | 1,45484     |

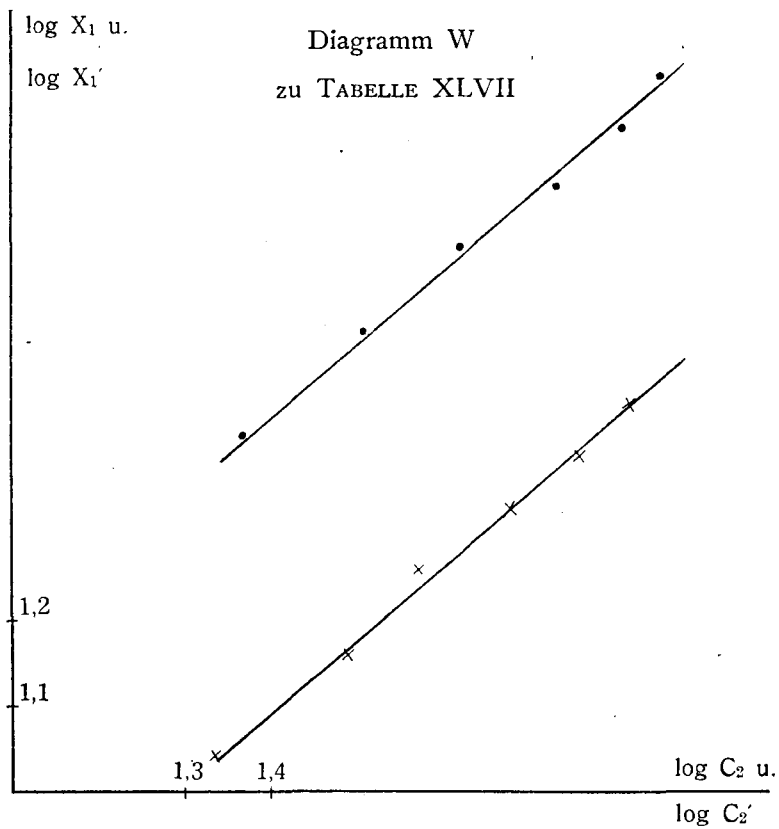


Diagramm X  
zu TABELLE XLVIII

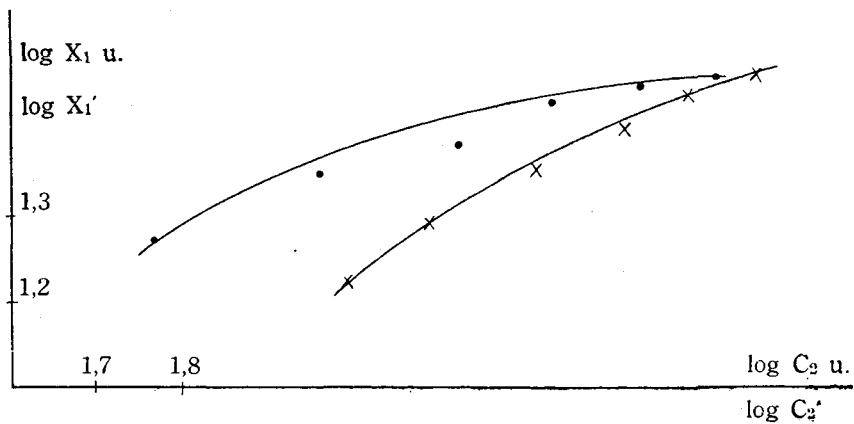


TABELLE XLIX

**K. Mit Stärke reduzierte Chromsäure-Lösung**

Versuchs-Lösung:  $\left\{ \begin{array}{l} 150,0 \text{ ccm Stammlösung} \\ 69,2 \text{ ccm n-NaOH} \\ 8,8 \text{ ccm H}_2\text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1,018266\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 0,57429\% \text{ Cl} \\ 177,31\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \end{array}$

| Nr. | $C_0$ | $C_1$  | $C_2$ | $X_0$  | $X_1$ | $\log C_2$ | $\log X_1$ |
|-----|-------|--------|-------|--------|-------|------------|------------|
| 1   | 15,0  | 152,74 | 8,11  | 144,63 | 28,93 | 0,90902    | 1,46135    |
| 2   | 20,0  | 203,65 | 13,67 | 189,98 | 38,00 | 1,13577    | 1,57978    |
| 3   | 25,0  | 254,57 | 21,78 | 232,79 | 46,56 | 1,33806    | 1,66801    |
| 4   | 30,0  | 305,48 | 31,92 | 273,56 | 54,71 | 1,50406    | 1,73807    |
| 5   | 35,0  | 356,39 | 43,06 | 313,33 | 62,67 | 1,63407    | 1,79706    |
| 6   | 40,0  | 407,31 | 57,25 | 350,06 | 70,01 | 1,75778    | 1,84516    |

| Nr. | $C_0$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $X_0'$ | $X_1'$ | $\log C_2'$ | $\log X_1'$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 1   | 15,0  | 86,14  | 18,43  | 67,71  | 13,54  | 1,26553     | 1,13162     |
| 2   | 20,0  | 114,86 | 23,40  | 91,46  | 18,29  | 1,36922     | 1,26221     |
| 3   | 25,0  | 143,57 | 31,20  | 112,37 | 22,47  | 1,49415     | 1,35160     |
| 4   | 30,0  | 172,29 | 39,70  | 132,59 | 26,52  | 1,59879     | 1,42357     |
| 5   | 35,0  | 201,00 | 49,63  | 151,37 | 30,27  | 1,69574     | 1,48101     |
| 6   | 40,0  | 229,72 | 60,97  | 168,75 | 33,75  | 1,78512     | 1,52827     |

TABELLE XLIX a

 a).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 

Die Beobachtungsgleichungen:

$$\log K + 1/n \cdot 0,90902 - 1,46135 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 1,13577 - 1,57978 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 1,33806 - 1,66801 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 1,50406 - 1,73807 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 1,63407 - 1,79706 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 1,75778 - 1,84516 = 0$$

Die normalen Gleichungen:

$$6 \log K + 1/n \cdot 8,27876 - 10,08943 = 0$$

$$8,27876 \log K + 1/n \cdot 11,92886 - 14,14864 = 0$$

$$\log K = 1,1996 \quad 1/n = 0,3493$$

Die experimentale Gleichung lautet dann:

$$1,1996 + 0,3493 \log C_2 - \log X_1 = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1$ -Werten:

| Nr. | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|---|------------|-----------|-------------|
| 1   | 152,74                                    | 1,46135    | 1,51712   | (-) 0,05577 |
| 2   | 203,65                                    | 1,57978    | 1,59632   | (-) 0,01654 |
| 3   | 254,57                                    | 1,66801    | 1,66698   | (+) 0,00103 |
| 4   | 305,48                                    | 1,73804    | 1,72497   | (+) 0,01310 |
| 5   | 356,39                                    | 1,79706    | 1,77038   | (+) 0,02668 |
| 6   | 407,31                                    | 1,84516    | 1,81359   | (+) 0,03157 |

TABELLE L

### L. Mit Schwefliger Säure reduzierte Chromsäure-Lösung

$$\text{Versuchs-Lösung: } \left\{ \begin{array}{l} 150,0 \text{ ccm Stammlösung} \\ 11,6 \text{ ccm n-NaOH} \\ 66,4 \text{ ccm H}_2\text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1,003068\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 0,992992\% \text{ SO}_3 \\ 100,00\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \end{array}$$

| Nr. | C <sub>0</sub> | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | X <sub>0</sub> | X <sub>1</sub> | log C <sub>2</sub> | log X <sub>1</sub> |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|--------------------|
| 1   | 15,0           | 150,46         | 42,05          | 108,41         | 21,68          | 1,62377            | 1,33606            |
| 2   | 20,0           | 200,61         | 67,89          | 132,72         | 26,54          | 1,83181            | 1,42390            |
| 3   | 25,0           | 250,77         | 97,77          | 153,00         | 30,60          | 1,99021            | 1,48572            |
| 4   | 30,0           | 300,92         | 122,60         | 178,32         | 35,66          | 2,08849            | 1,55218            |
| 5   | 35,0           | 351,07         | 152,49         | 198,58         | 39,72          | 2,18327            | 1,59901            |
| 6   | 40,0           | 401,23         | 187,95         | 213,28         | 42,66          | 2,27416            | 1,63002            |

| Nr. | $C_0$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $X_0'$ | $X_1'$ | $\log C_2'$ | $\log X_1'$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 1   | 15,0  | 148,95 | 57,66  | 91,29  | 18,26  | 1,76087     | 1,26150     |
| 2   | 20,0  | 198,60 | 87,29  | 111,31 | 22,26  | 1,94096     | 1,34753     |
| 3   | 25,0  | 248,25 | 118,52 | 129,73 | 25,95  | 2,07372     | 1,41414     |
| 4   | 30,0  | 297,90 | 148,15 | 149,75 | 29,95  | 2,17085     | 1,47640     |
| 5   | 35,0  | 347,55 | 181,78 | 165,77 | 33,15  | 2,25959     | 1,52048     |
| 6   | 40,0  | 397,20 | 213,81 | 183,39 | 36,67  | 2,33001     | 1,56431     |

TABELLE La

 a).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 

Die Beobachtungsgleichungen:

$$\log K + 1/n \cdot 1,62377 - 1,33606 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 1,83181 - 1,42390 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 1,99021 - 1,48572 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,08849 - 1,55218 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,18327 - 1,59901 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,27416 - 1,63002 = 0$$

Die normalen Gleichungen:

$$6 \log K + 1/n \cdot 11,99171 - 9,02689 = 0$$

$$11,99171 \log K + 1/n \cdot 24,25336 - 18,17436 = 0$$

$$\log K = 0,5763 \quad 1/n = 0,4644$$

Die experimentale Gleichung lautet dann:

$$0,5763 + 0,4644 \log C_2 - \log X_1 = 0$$

 Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1$ -Werten:

| Nr. | $\text{Cr}_2\text{O}_3$<br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|------------------------------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 150,46                             | 1,33606    | 1,33038   | (+) 0,00568 |
| 2   | 200,61                             | 1,42390    | 1,42696   | (-) 0,00306 |
| 3   | 250,77                             | 1,48572    | 1,50055   | (-) 0,01483 |
| 4   | 300,92                             | 1,55218    | 1,54619   | (+) 0,00599 |
| 5   | 351,07                             | 1,59901    | 1,59021   | (+) 0,00880 |
| 6   | 401,23                             | 1,63002    | 1,63242   | (-) 0,00240 |

TABELLE L b

b).  $\text{SO}_3$ 

Die Beobachtungsgleichungen :

$$\log K + 1/n \ 1,76087 - 1,26150 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,94096 - 1,34753 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,07372 - 1,41414 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,17085 - 1,47640 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,25959 - 1,52048 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,33001 - 1,56431 = 0$$

Die normalen Gleichungen :

$$6 \log K + 1/n \ 12,53600 - 8,58436 = 0$$

$$12,53600 \log K + 1/n \ 26,41559 - 18,05493 = 0$$

$$\log K = 0,3161 \quad 1/n = 0,5335$$

Die experimentale Gleichung lautet dann :

$$0,3161 + 0,5335 \log C_2' - \log X_1' = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1'$ -Werten :

| Nr. | $\text{SO}_3$<br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|--------------------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 148,95                   | 1,26150    | 1,25552   | (+) 0,00598 |
| 2   | 198,60                   | 1,34753    | 1,35160   | (-) 0,00407 |
| 3   | 248,25                   | 1,41414    | 1,42243   | (-) 0,00829 |
| 4   | 297,90                   | 1,47640    | 1,47425   | (+) 0,00215 |
| 5   | 347,55                   | 1,52048    | 1,52159   | (-) 0,00111 |
| 6   | 397,20                   | 1,56431    | 1,55916   | (+) 0,00515 |

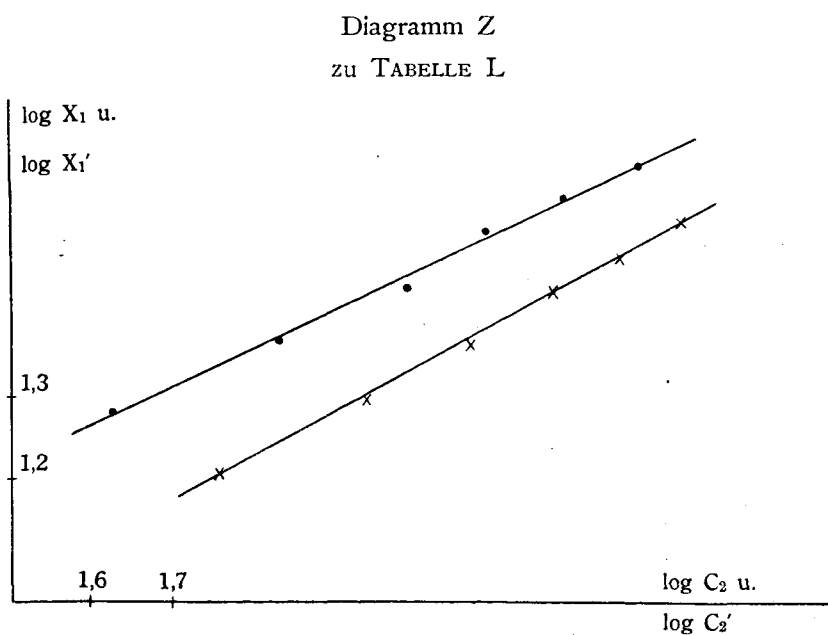
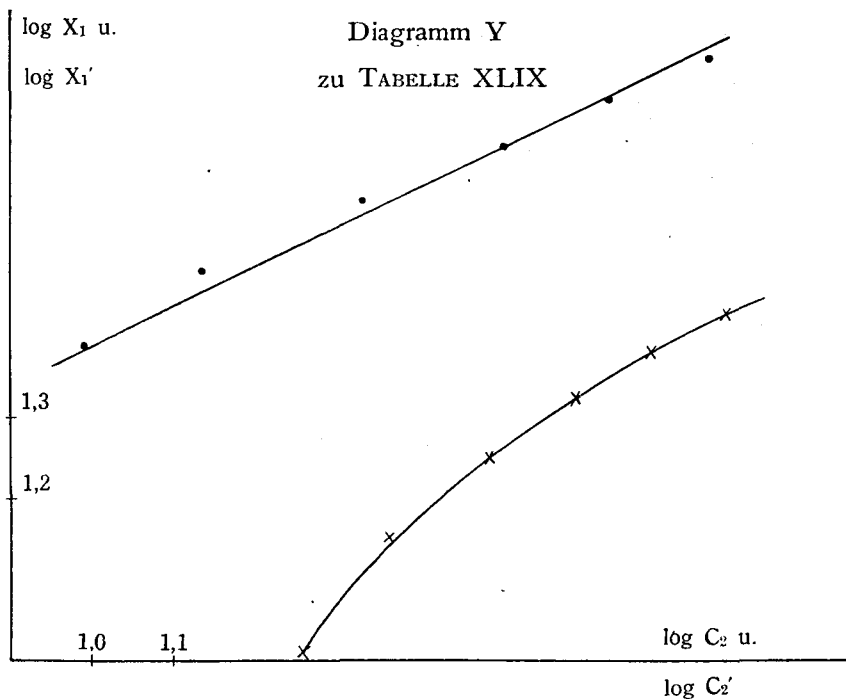


TABELLE LI

Verzeichnis der Konstanten  $\log K$  und  $1/n$  in der  
Adsorptions-Kurve nach Freundlich

| Reduktions-Mittel                               | Ausflock.<br>Zahl | Basizität | $\log K$ u.<br>$1/n$ für<br>$\text{Cr}_2\text{O}_3$ | $\log K$ u.<br>$1/n$ für<br>Säure |
|---|-------------------|-----------|---|-----------------------------------|
| $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2$               | 7,5               | 102,07    | 0,7142<br>0,3939                                    | —<br>—                            |
| $\text{Na}_2\text{SO}_3$                        | 8,4               | 86,09     | —<br>—  | 0,6518<br>0,3474                  |
| Methylalkohol                                   | 10,9              | 93,94     | 0,5360<br>0,3519                                    | 0,4652<br>0,3542                  |
| Methylalkohol<br>(mit $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) | 12,5              | 88,92     | 0,9555<br>0,1819                                    | 0,7006<br>0,2727                  |
| Milchzucker                                     | 15,9              | 113,85    | 0,5438<br>0,3923                                    | —<br>—                            |
| Dextrin   | 14,8              | 139,33    | 0,7935<br>0,4537                                    | 0,2788<br>0,6196                  |
| Glukose   | 16,7              | 101,85    | 0,4682<br>0,3926                                    | 0,3792<br>0,4322                  |
| Formaldehyd                                     | 18,3              | 92,06     | 0,6767<br>0,2884                                    | 0,1605<br>0,5239                  |
| Glyzerin  | 19,2              | 198,47    | 0,2994<br>0,8162                                    | 0,0622<br>0,8295                  |
| Hydroxylamin                                    | 19,9              | 92,47     | —<br>—  | —<br>—                            |
| Lösliche Stärke                                 | 31,6              | 177,31    | 1,1996<br>0,3493                                    | —<br>—                            |
| Schweflige Säure                                | 33,0              | 100,00    | 0,5763<br>0,4644                                    | 0,3161<br>0,5335                  |

TABELLE LII

Einfluss der Neutralesalze-Konzentration auf die Adsorptionsgleichungen

Chromalaun + Hautpulver

A. Einfluss von NaCl

Versuchs-Lösung :  $\left. \begin{array}{l} 1,0000\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 1,1700\% \text{ SO}_3 \\ 85,47\% \text{ Cr}_2\text{O}_3^{\text{D}} \end{array} \right\}$

1.  $\frac{1}{2}$  mol. NaCl  
2. 1 mol. NaCl  
3. 2 mol. NaCl

pro 1 L Vers. Lösg.

$\left. \begin{array}{l} \text{Tabelle LIII.} \\ \text{Tabelle LIV.} \\ \text{Tabelle LV.} \end{array} \right\}$

1) auf Säure berechnet.

B. Einfluss von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Versuchs-Lösung :  $\left\{ \begin{array}{l} 1,0000\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 1,08778\% \text{ SO}_3 \\ 91,93\% \text{ Cr}_2\text{O}_3^{1)} \end{array} \right.$

1.  $\frac{1}{4}$  mol.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   
 2.  $\frac{1}{2}$  mol.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   
 3. 1 mol.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  } pro 1 L Vers. Lösg.

{ Tabelle LVI.  
 { Tabelle LVII.  
 { Tabelle LVIII.

TABELLE LIII

$\frac{1}{2}$  mol.  $\text{NaCl}$

| Nr. | $C_0$ | $C_1$  | $C_2$  | $X_0$  | $X_1$ | $\log C_2$ | $\log X_1$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|-------|------------|------------|
| 1   | 15,0  | 150,00 | 94,23  | 55,77  | 11,15 | 1,97419    | 1,04727    |
| 2   | 20,0  | 200,00 | 126,56 | 73,44  | 14,69 | 2,10243    | 1,16702    |
| 3   | 25,0  | 250,00 | 159,07 | 90,93  | 18,19 | 2,20167    | 1,25983    |
| 4   | 30,0  | 300,00 | 197,08 | 102,92 | 20,58 | 2,29469    | 1,31345    |
| 5   | 35,0  | 350,00 | 224,02 | 125,98 | 25,20 | 2,35025    | 1,40140    |
| 6   | 40,0  | 400,00 | 256,85 | 143,15 | 28,63 | 2,40976    | 1,45682    |

| Nr. | $C_0$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $X_0'$ | $X_1'$ | $\log C_2'$ | $\log X_1'$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 1   | 15,0  | 175,50 | 105,66 | 69,84  | 13,97  | 2,02407     | 1,14520     |
| 2   | 20,0  | 234,00 | 164,16 | 69,84  | 13,97  | 2,21537     | 1,14520     |
| 3   | 25,0  | 292,50 | 215,42 | 77,08  | 15,42  | 2,33325     | 1,18808     |
| 4   | 30,0  | 351,00 | 276,28 | 74,72  | 14,94  | 2,44138     | 1,17435     |
| 5   | 35,0  | 409,50 | 329,99 | 79,51  | 15,90  | 2,51851     | 1,20140     |
| 6   | 40,0  | 468,00 | 392,39 | 75,61  | 15,12  | 2,59373     | 1,17955     |

TABELLE LIII a

a).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Die Beobachtungsgleichungen :

$$\log K + 1/n \cdot 1,97419 - 1,04727 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,10243 - 1,16702 = 0$$

1) auf Säure berechnet.

$$\log K + 1/n \ 2,20167 - 1,25983 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,29469 - 1,31345 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,35025 - 1,40140 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,40976 - 1,45682 = 0$$

Die normalen Gleichungen :

$$6 \log K + 1/n \ 13,33299 - 7,64579 = 0$$

$$13,33299 \log K + 1/n \ 29,76121 - 17,11301 = 0$$

$$\log K = -0,9423 \quad 1/n = 0,9975$$

Die experimentale Gleichung lautet dann :

$$-0,9423 + 0,9975 \log C_2 - \log X_1 = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1$ -Werten :

| Nr. | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|---|------------|-----------|-------------|
| 1   | 150,00                                    | 1,04727    | 1,02695   | (+) 0,02032 |
| 2   | 200,00                                    | 1,16702    | 1,15487   | (+) 0,01215 |
| 3   | 250,00                                    | 1,25983    | 1,25387   | (+) 0,00596 |
| 4   | 300,00                                    | 1,31345    | 1,34665   | (-) 0,03320 |
| 5   | 350,00                                    | 1,40140    | 1,40207   | (-) 0,00067 |
| 6   | 400,00                                    | 1,45682    | 1,46144   | (-) 0,00462 |

TABELLE LIV

1 mol. NaCl

| Nr. | C <sub>0</sub> | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | X <sub>0</sub> | X <sub>1</sub> | log C <sub>2</sub> | log X <sub>1</sub> |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|--------------------|
| 1   | 15,0           | 150,00         | 81,56          | 68,44          | 13,69          | 1,91148            | 1,13640            |
| 2   | 20,0           | 200,00         | 116,01         | 83,99          | 16,80          | 2,06446            | 1,22531            |
| 3   | 25,0           | 250,00         | 155,53         | 94,47          | 18,89          | 2,19173            | 1,27623            |
| 4   | 30,0           | 300,00         | 198,08         | 101,92         | 20,38          | 2,29688            | 1,30920            |
| 5   | 35,0           | 350,00         | 238,10         | 111,90         | 22,38          | 2,37676            | 1,34986            |
| 6   | 40,0           | 400,00         | 277,11         | 122,89         | 24,58          | 2,44264            | 1,39058            |

| Nr. | $C_0$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $X_0'$ | $X_1'$ | $\log C_2'$ | $\log X_1'$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 1   | 15,0  | 175,50 | 116,92 | 58,58  | 11,72  | 2,06781     | 1,06893     |
| 2   | 20,0  | 234,00 | 168,97 | 65,03  | 13,01  | 2,22789     | 1,11428     |
| 3   | 25,0  | 292,50 | 219,42 | 73,08  | 14,62  | 2,34124     | 1,16495     |
| 4   | 30,0  | 351,00 | 277,88 | 73,12  | 14,62  | 2,44389     | 1,16495     |
| 5   | 35,0  | 409,50 | 333,93 | 75,57  | 15,11  | 2,52362     | 1,17926     |
| 6   | 40,0  | 468,00 | 388,20 | 79,80  | 15,96  | 2,58906     | 1,20303     |

TABELLE LIV a

 a).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 

Die Beobachtungs gleichungen :

$$\log K + 1/n \ 1,91148 - 1,13640 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,06446 - 1,22531 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,19173 - 1,27623 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,29688 - 1,30920 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,37676 - 1,34986 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,44264 - 1,39058 = 0$$

Die normalen Gleichungen :

$$6 \log K + 1/n \ 13,28395 - 7,68758 = 0$$

$$13,28395 \log K + 1/n \ 29,61058 - 17,11101 = 0$$

$$\log K = 0,3186 \quad 1/n = 0,4348$$

Die experimentale Gleichung lautet dann :

$$0,3186 + 0,4348 \log C_2 - \log X_1 = 0$$

 Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1$ -Werten :

| Nr. | $\text{Cr}_2\text{O}_3$<br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|------------------------------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 150,00                             | 1,13640    | 1,14971   | (-) 0,01331 |
| 2   | 200,00                             | 1,22531    | 1,21623   | (+) 0,00908 |
| 3   | 250,00                             | 1,27623    | 1,27156   | (+) 0,00467 |
| 4   | 300,00                             | 1,30920    | 1,31728   | (-) 0,00808 |
| 5   | 350,00                             | 1,34986    | 1,35202   | (-) 0,00216 |
| 6   | 400,00                             | 1,39058    | 1,38066   | (+) 0,00992 |

TABELLE LV

**2 mol. NaCl**

| Nr. | $C_0$ | $C_1$  | $C_2$  | $X_0$  | $X_1$ | $\log C_2$ | $\log X_1$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|-------|------------|------------|
| 1   | 15,0  | 150,00 | 68,39  | 81,61  | 16,32 | 1,83499    | 1,21272    |
| 2   | 20,0  | 200,00 | 101,83 | 98,17  | 19,63 | 2,00775    | 1,29292    |
| 3   | 25,0  | 250,00 | 138,81 | 111,19 | 22,24 | 2,14239    | 1,34713    |
| 4   | 30,0  | 300,00 | 176,80 | 123,20 | 24,64 | 2,24748    | 1,39164    |
| 5   | 35,0  | 350,00 | 221,89 | 128,11 | 25,62 | 2,34616    | 1,40858    |
| 6   | 40,0  | 400,00 | 260,39 | 139,61 | 27,92 | 2,41564    | 1,44592    |

| Nt. | $C_0$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $X_0'$ | $X_1'$ | $\log C_2'$ | $\log X_1'$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 1   | 15,0  | 175,50 | 80,88  | 94,62  | 18,92  | 1,90784     | 1,27692     |
| 2   | 20,0  | 234,00 | 112,51 | 121,49 | 24,30  | 2,05115     | 1,38561     |
| 3   | 25,0  | 292,50 | 149,75 | 142,75 | 28,55  | 2,17551     | 1,45561     |
| 4   | 30,0  | 351,00 | 197,80 | 153,20 | 30,64  | 2,29623     | 1,48629     |
| 5   | 35,0  | 409,50 | 238,64 | 170,86 | 34,17  | 2,37767     | 1,53364     |
| 6   | 40,0  | 468,00 | 290,69 | 177,31 | 35,46  | 2,46345     | 1,54974     |

TABELLE LV a

a).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 

Die Beobachtungsgleichungen :

$$\log K + 1/n \cdot 1,83499 - 1,21272 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,00775 - 1,29292 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,14239 - 1,34713 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,24748 - 1,39164 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,34616 - 1,40858 = 0$$

$$\log K + 1/n \cdot 2,41564 - 1,44592 = 0$$

Die normalen Gleichungen :

$$\begin{aligned} 6 \log K + 1/n \cdot 12,99441 - 8,09891 &= 0 \\ 12,99441 \log K + 1/n \cdot 28,37904 - 17,63252 &= 0 \\ \log K = 0,5037 & \quad 1/n = 0,3907 \end{aligned}$$

Die experimentale Gleichung lautet dann :

$$0,5037 + 0,3907 \log C_2 - \log X_1 = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1$ -Werten :

| Nr. | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|---|------------|-----------|-------------|
| 1   | 150,00                                    | 1,21272    | 1,22063   | (-) 0,00791 |
| 2   | 200,00                                    | 1,29292    | 1,28813   | (+) 0,00479 |
| 3   | 250,00                                    | 1,34713    | 1,34073   | (+) 0,00640 |
| 4   | 300,00                                    | 1,39164    | 1,38179   | (+) 0,00985 |
| 5   | 350,00                                    | 1,40858    | 1,42035   | (-) 0,01177 |
| 6   | 400,00                                    | 1,44592    | 1,44749   | (-) 0,00157 |

TABELLE LV b

b). SO<sub>3</sub>

Die Beobachtungsgleichungen :

$$\begin{aligned} \log K + 1/n \cdot 1,90784 - 1,27692 &= 0 \\ \log K + 1/n \cdot 2,05115 - 1,38561 &= 0 \\ \log K + 1/n \cdot 2,17551 - 1,45561 &= 0 \\ \log K + 1/n \cdot 2,29623 - 1,48629 &= 0 \\ \log K + 1/n \cdot 2,37767 - 1,53364 &= 0 \\ \log K + 1/n \cdot 2,46345 - 1,54974 &= 0 \end{aligned}$$

Die normalen Gleichungen :

$$\begin{aligned} 6 \log K + 1/n \cdot 13,27185 - 8,68781 &= 0 \\ 13,27185 \log K + 1/n \cdot 29,57448 - 19,32200 &= 0 \\ \log K = 0,3822 & \quad 1/n = 0,4818 \end{aligned}$$

Die experimentale Gleichung lautet dann :

$$0,3822 + 0,4818 \log C_2' - \log X_1' = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1'$ -Werten :

| Nr. | SO <sub>3</sub><br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|----------------------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 175,50                     | 1,27692    | 1,30140   | (-) 0,02448 |
| 2   | 234,00                     | 1,38561    | 1,37044   | (+) 0,01517 |
| 3   | 292,50                     | 1,45651    | 1,43036   | (+) 0,02615 |
| 4   | 351,00                     | 1,48629    | 1,48852   | (-) 0,00227 |
| 5   | 409,50                     | 1,53364    | 1,52776   | (+) 0,00588 |
| 6   | 468,00                     | 1,54974    | 1,56909   | (-) 0,01935 |

TABELLE LVI

1/4 mol. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

| Nr. | C <sub>0</sub> | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | X <sub>0</sub> | X <sub>1</sub> | log C <sub>2</sub> | log X <sub>1</sub> |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|--------------------|
| 1   | 15,0           | 150,00         | 47,40          | 102,60         | 20,52          | 1,67578            | 1,31218            |
| 2   | 20,0           | 200,00         | 74,47          | 125,53         | 25,11          | 1,87198            | 1,39985            |
| 3   | 25,0           | 250,00         | 95,75          | 154,25         | 30,85          | 1,98114            | 1,48926            |
| 4   | 30,0           | 300,00         | 130,20         | 169,80         | 33,96          | 2,11461            | 1,53097            |
| 5   | 35,0           | 350,00         | 159,07         | 190,93         | 38,19          | 2,20167            | 1,58195            |
| 6   | 40,0           | 400,00         | 186,94         | 213,06         | 42,61          | 2,27161            | 1,62951            |

| Nr. | C <sub>0</sub> | C <sub>1</sub> ' | C <sub>2</sub> ' | X <sub>0</sub> ' | X <sub>1</sub> ' | log C <sub>2</sub> ' | log X <sub>1</sub> ' |
|-----|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------------|----------------------|
| 1   | 15,0           | 163,17           | 90,49            | 72,68            | 14,54            | 1,95660              | 1,16256              |
| 2   | 20,0           | 217,56           | 101,70           | 115,86           | 23,17            | 2,00732              | 1,36493              |
| 3   | 25,0           | 271,94           | 132,13           | 139,81           | 27,96            | 2,12090              | 1,44654              |
| 4   | 30,0           | 326,33           | 144,14           | 182,19           | 36,44            | 2,15866              | 1,56158              |
| 5   | 35,0           | 380,72           | 167,37           | 213,35           | 42,67            | 2,22376              | 1,63012              |
| 6   | 40,0           | 435,11           | 200,20           | 234,91           | 46,98            | 2,30146              | 1,67191              |

TABELLE LVI a

 a).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 

Die Beobachtungsgleichungen :

$$\log K + 1/n \ 1,67578 - 1,31218 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,87198 - 1,39985 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 1,98114 - 1,48926 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,11461 - 1,53091 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,20167 - 1,58195 = 0$$

$$\log K + 1/n \ 2,27161 - 1,62951 = 0$$

Die normalen Gleichungen :

$$6 \log K + 1/n \ 12,11679 - 8,94372 = 0$$

$$12,11679 \log K + 1/n \ 24,71661 - 18,19179 = 0$$

$$\log K = 0,6283 \quad 1/n = 0,4270$$

Die experimentale Gleichung lautet dann :

$$0,6283 + 0,4270 \log C_2 - \log X_1 = 0$$

 Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1$ -Werten :

| Nr. | $\text{Cr}_2\text{O}_3$<br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|------------------------------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 150,00                             | 1,31218    | 1,34436   | (-) 0,03218 |
| 2   | 200,00                             | 1,39985    | 1,42820   | (-) 0,01835 |
| 3   | 250,00                             | 1,48926    | 1,47484   | (+) 0,01442 |
| 4   | 300,00                             | 1,53091    | 1,53187   | (-) 0,00096 |
| 5   | 350,00                             | 1,58195    | 1,56907   | (+) 0,01288 |
| 6   | 400,00                             | 1,62951    | 1,59896   | (+) 0,03055 |

TABELLE LVII

 $1/2 \text{ mol. Na}_2\text{SO}_4$ 

| Nr. | $C_0$ | $C_1$  | $C_2$  | $X_0$  | $X_1$ | $\log C_2$ | $\log X_1$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|-------|------------|------------|
| 1   | 15,0  | 150,00 | 46,61  | 103,39 | 20,68 | 1,66848    | 1,31555    |
| 2   | 20,0  | 200,00 | 62,31  | 137,69 | 27,54 | 1,79456    | 1,43996    |
| 3   | 25,0  | 250,00 | 84,10  | 165,90 | 33,18 | 1,92480    | 1,52088    |
| 4   | 30,0  | 300,00 | 128,17 | 171,83 | 34,37 | 2,10789    | 1,53618    |
| 5   | 35,0  | 350,00 | 167,18 | 182,82 | 36,56 | 2,22324    | 1,56301    |
| 6   | 40,0  | 400,00 | 195,04 | 204,96 | 40,99 | 2,29003    | 1,61268    |

| Nr. | $C_0$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $X_0'$ | $X_1'$ | $\log C_2'$ | $\log X_1'$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 1   | 15,0  | 163,17 | 50,45  | 112,72 | 22,54  | 1,70286     | 1,35295     |
| 2   | 20,0  | 217,56 | 63,26  | 154,30 | 30,86  | 1,80113     | 1,48940     |
| 3   | 25,0  | 271,94 | 86,49  | 185,45 | 37,09  | 1,93697     | 1,56926     |
| 4   | 30,0  | 326,33 | 125,73 | 200,60 | 40,12  | 2,09934     | 1,60336     |
| 5   | 35,0  | 380,72 | 155,36 | 225,36 | 45,07  | 2,19145     | 1,65389     |
| 6   | 40,0  | 435,11 | 177,78 | 257,33 | 51,47  | 2,24993     | 1,71155     |

TABELLE LVIII

1 mol.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 

| Nr. | $C_0$ | $C_1$ | $C_2$  | $X_0$  | $X_1$ | $\log C_2$ | $\log X_1$ |
|-----|-------|-------|--------|--------|-------|------------|------------|
| 1   | 15    | 150   | 50,15  | 99,85  | 19,97 | 1,70027    | 1,30038    |
| 2   | 20    | 200   | 88,66  | 111,34 | 22,27 | 1,94773    | 1,34772    |
| 3   | 25    | 250   | 119,05 | 130,95 | 26,19 | 2,07591    | 1,41814    |
| 4   | 30    | 300   | 157,05 | 142,95 | 28,59 | 2,19618    | 1,45621    |
| 5   | 35    | 350   | 198,59 | 151,41 | 30,28 | 2,29798    | 1,48116    |
| 6   | 40    | 400   | 236,58 | 163,42 | 32,68 | 2,37401    | 1,51428    |

| Nr. | $C_0$ | $C_1'$ | $C_2'$ | $X_0'$ | $X_1'$ | $\log C_2'$ | $\log X_1'$ |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|
| 1   | 15    | 175,50 | 90,49  | 85,01  | 17,00  | 1,95660     | 1,23045     |
| 2   | 20    | 234,00 | 134,53 | 99,47  | 19,89  | 2,12872     | 1,29863     |
| 3   | 25    | 292,50 | 192,99 | 99,51  | 19,90  | 2,28556     | 1,29885     |
| 4   | 30    | 351,00 | 234,63 | 116,37 | 23,27  | 2,37033     | 1,36680     |
| 5   | 35    | 409,50 | 258,66 | 150,84 | 30,17  | 2,41280     | 1,47958     |
| 6   | 40    | 468,00 | 307,54 | 160,46 | 32,09  | 2,48785     | 1,50637     |

TABELLE LVIII a

a).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Die Beobachtungsgleichungen :

$$\begin{aligned} \log K + 1/n \ 1,70027 - 1,30038 &= 0 \\ \log K + 1/n \ 1,94773 - 1,34772 &= 0 \\ \log K + 1/n \ 2,07591 - 1,41814 &= 0 \\ \log K + 1/n \ 2,19618 - 1,45621 &= 0 \\ \log K + 1/n \ 2,29798 - 1,48116 &= 0 \\ \log K + 1/n \ 2,37401 - 1,51428 &= 0 \end{aligned}$$

Die normalen Gleichungen :

$$\begin{aligned} 6 \log K + 1/n \ 12,59208 - 8,51789 &= 0 \\ 12,59208 \log K + 1/n \ 26,73381 - 17,97661 &= 0 \\ \log K = 0,7342 & \quad 1/n = 0,3266 \end{aligned}$$

Die experimentale Gleichung lautet dann :

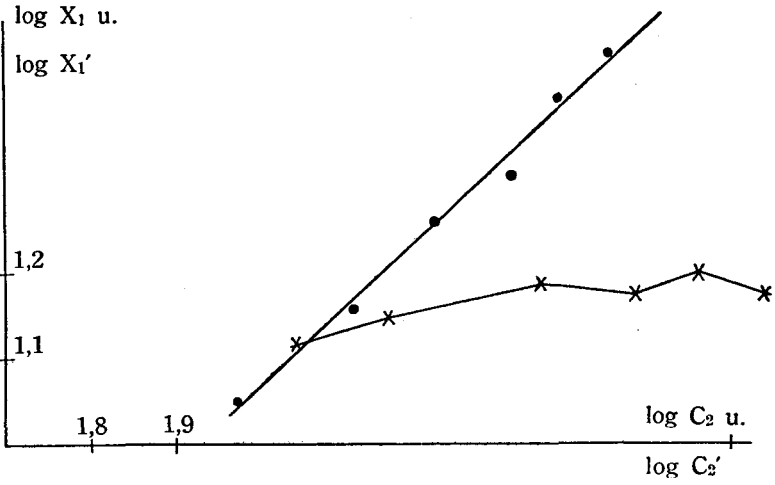
$$0,7342 + 0,3266 \log C_2 - \log X_1 = 0$$

Vergleich der beobachteten mit den berechneten  $\log X_1$ -Werten :

| Nr. | $\text{Cr}_2\text{O}_3$<br>Konztr. | Beobachtet | Berechnet | Unterschied |
|-----|------------------------------------|------------|-----------|-------------|
| 1   | 150                                | 1,30038    | 1,28951   | (+) 0,01087 |
| 2   | 200                                | 1,34772    | 1,37033   | (-) 0,02261 |
| 3   | 250                                | 1,41814    | 1,41219   | (+) 0,00595 |
| 4   | 300                                | 1,45621    | 1,45147   | (+) 0,00474 |
| 5   | 350                                | 1,48116    | 1,48472   | (-) 0,00356 |
| 6   | 400                                | 1,51428    | 1,50955   | (+) 0,00473 |

## Diagramm A'

zu TABELLE LIII



## Diagramm B'

zu TABELLE LIV

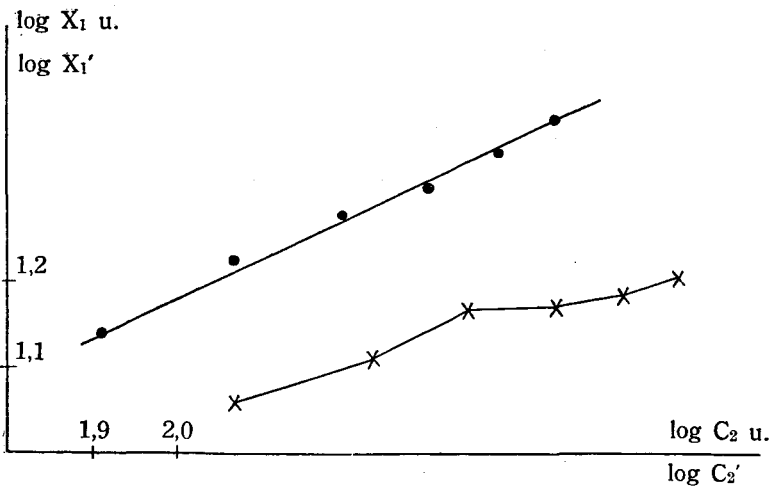


Diagramm C'  
zu TABELLE LV

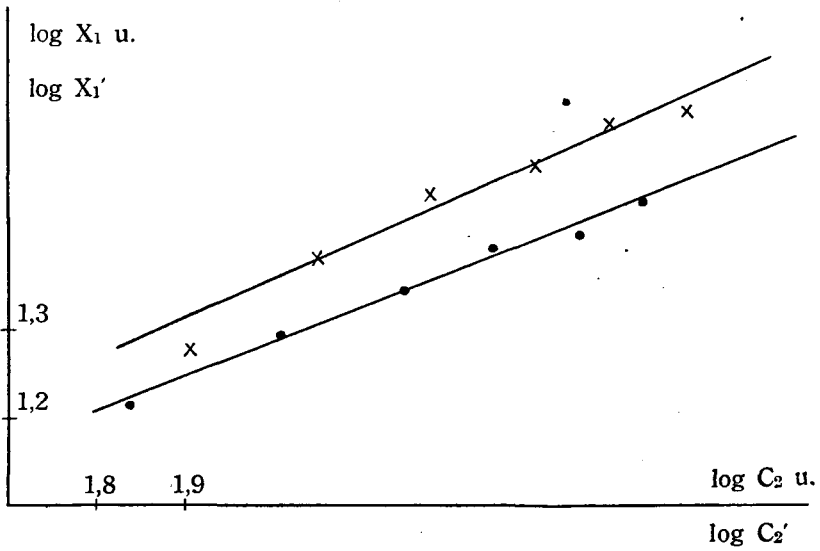


Diagramm D'  
zu TABELLE LVI

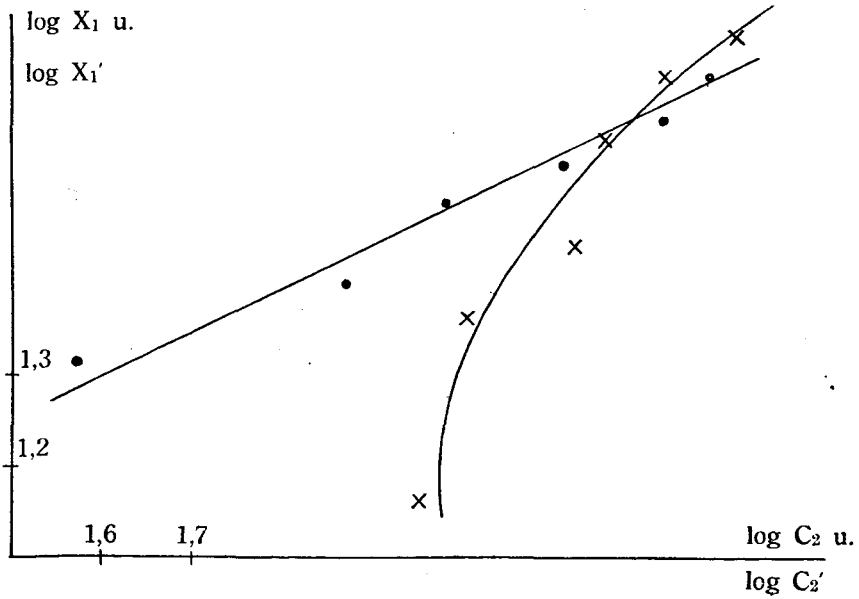


Diagramm E'  
zu TABELLE LVII

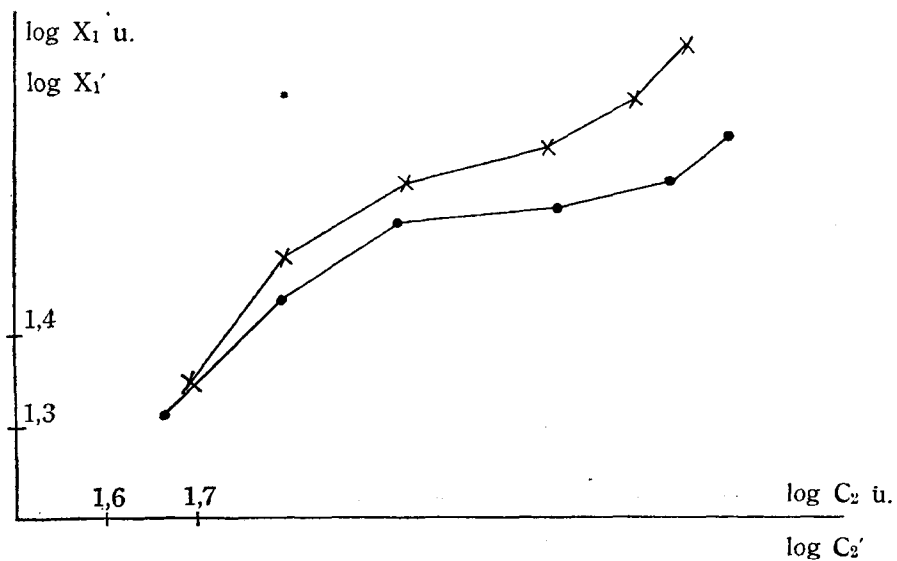


Diagramm F'  
zu TABELLE LVIII

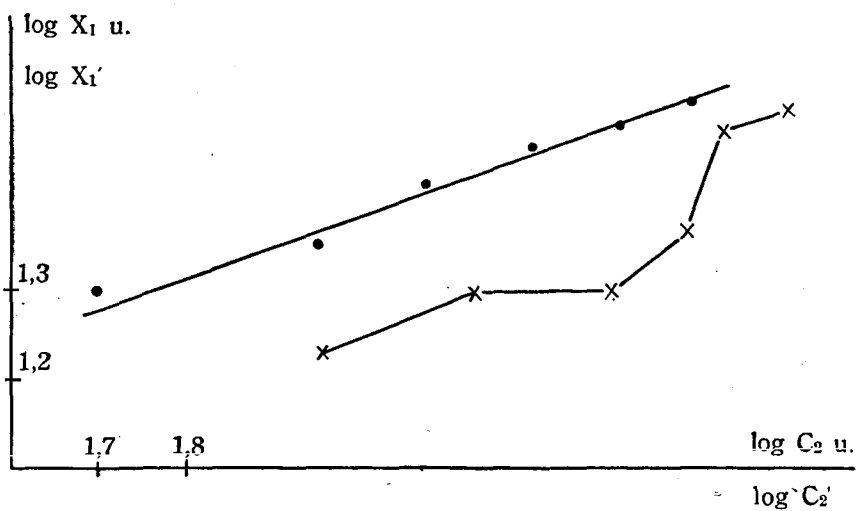


TABELLE LIX

Einfluss der Neutralsalze auf die Konstanten der Adsorptionskurve

| Salz                            | Konzentration | $\log K$<br>$\log K'$ | $\frac{1}{n}$<br>$\frac{1}{n'}$ |
|---------------------------------|---------------|-----------------------|---------------------------------|
| NaCl                            | 1/2 mol       | 0,9423                | 0,9975                          |
| „                               | 1 mol         | 0,3186                | 0,4348                          |
| „                               | 2 mol         | 0,5037<br>0,3822      | 0,3907<br>0,4818                |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1/4 mol       | 0,6283                | 0,4270                          |
| „                               | 1/2 mol       | —                     | —                               |
| „                               | 1 mol         | 0,7342                | 0,3266                          |

TABELLE LX

Einfluss neutraler Salze auf die Adsorption

**1. Einfluss neutraler Natriumsalze auf die Adsorption von Chromsulfat durch Hautpulver**

$$\text{Versuchs-Lösung: } \left\{ \begin{array}{l} 100 \text{ ccm Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Lösung} \\ (2,102\% \text{ Cr}_2\text{O}_3) \\ 13,0 \text{ ccm n-NaOH} \\ 87,0 \text{ ccm H}_2\text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1,0436\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 1,6176\% \text{ SO}_3 \end{array}$$

 40 ccm dieser Vers. Lösung + 1/2 mol. Salz + 60 ccm H<sub>2</sub>O + 5 g Hautpulver 2<sup>h</sup> lang behandelt.

| Vers. | Salz   | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt in |                 |                   |                       |
|-------|--|---|-----------------|-------------------|-----------------------|
|       |  | Versuchs-Fl.                              | rückständig Fl. | behandelt. Hautp. | 1 g behandelt. Hautp. |
| 1     | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                | 417,44                                    | 297,37          | 120,07            | 24,01                 |
| 2     | NaCl   | 417,44                                    | 117,03          | 300,41            | 60,08                 |
| 3     | NaNO <sub>3</sub>                              | 417,44                                    | 104,87          | 312,57            | 62,51                 |
| 4     | NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | 417,44                                    | 248,23          | 169,21            | 33,84                 |
| 5     | O  | 417,44                                    | 123,10          | 294,34            | 58,87                 |

| Vers. | Salz   | SO <sub>3</sub> -Gehalt in |                 |                   |                       |
|-------|--|----------------------------|-----------------|-------------------|-----------------------|
|       |  | Versuchs-Fl.               | rückständig Fl. | behandelt. Hautp. | 1 g behandelt. Hautp. |
| 1     | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                | 647,04                     | 181,78          | 465,26            | 93,05                 |
| 2     | NaCl   | 647,04                     | 107,71          | 539,33            | 107,87                |
| 3     | NaNO <sub>3</sub>                              | 647,04                     | 99,30           | 547,74            | 109,55                |
| 4     | NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | 647,04                     | 180,98          | 466,06            | 93,21                 |
| 5     | O  | 647,04                     | 120,12          | 526,92            | 105,38                |

TABELLE LXI

## 2. Einfluss neutraler Chloride auf die Adsorption von Chromchlorid durch Hautpulver

Einfluss der Kationen

$$\text{Vers.-Lösung : } \left\{ \begin{array}{l} 100 \text{ ccm Cr-Cl}_3\text{-Lösung} \\ (4,787\% \text{ Cr}_2\text{O}_3) \\ 29,6 \text{ ccm n-NaOH} \\ 349,1 \text{ ccm H}_2\text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 0,9879\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 0,9267\% \text{ Cl} \end{array}$$

40 ccm dieser Vers. Lösung + 1/2 mol. Salz + 60 ccm H<sub>2</sub>O + 5 g Hautpulver 2<sup>h</sup> lang behandelt.

| Vers. | Salz               | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt |                 |                   |                       |
|-------|--------------------|--|-----------------|-------------------|-----------------------|
|       |                    | Versuchs-Fl.                           | rückständig Fl. | behandelt. Hautp. | 1 g behandelt. Hautp. |
| 1     | NH <sub>4</sub> Cl | 395,15 mg                              | 158,06          | 237,09            | 47,42                 |
| 2     | NaCl               | 395,15                                 | 156,03          | 239,12            | 47,82                 |
| 3     | KCl                | 395,15                                 | 152,99          | 242,16            | 48,43                 |
| 4     | MgCl <sub>2</sub>  | 395,15                                 | 115,51          | 279,64            | 55,93                 |
| 5     | BaCl               | 395,15                                 | 149,95          | 245,20            | 49,04                 |
| 6     | O                  | 395,15                                 | 224,42          | 170,73            | 34,15                 |

| Vers. | Salz               | Cl-Gehalt in |                 |                   |                       |
|-------|--------------------|--------------|-----------------|-------------------|-----------------------|
|       |                    | Versuchs-Fl. | rückständig Fl. | behandelt. Hautp. | 1 g behandelt. Hautp. |
| 1     | NH <sub>4</sub> Cl | 370,67       | 83,66           | 287,01            | 57,40                 |
| 2     | NaCl               | 370,67       | 146,05          | 224,62            | 44,92                 |
| 3     | KCl                | 370,67       | 168,03          | 202,64            | 40,53                 |
| 4     | MgCl <sub>2</sub>  | 370,67       | 321,89          | 48,78             | 9,76                  |
| 5     | BaCl               | 370,67       | 200,65          | 170,02            | 34,00                 |
| 6     | O                  | 370,67       | 255,24          | 115,43            | 23,09                 |

TABELLE LXII

### 3. Einfluss neutraler Natriumsalze auf die Adsorption von Chromchlorid durch Hautpulver

Einfluss der Anionen

$$\text{Vrs.-Lösung : } \left\{ \begin{array}{l} 100 \text{ ccm CrCl}_3\text{-Lösung} \\ \quad (2,239\% \text{ Cr}_2\text{O}_3) \\ 26,1 \text{ ccm n-NaOH}^{1)} \\ 95,9 \text{ ccm H}_2\text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 0,99942\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 1,44635\% \text{ Cl} \end{array}$$

40 ccm dieser Vers. Lösung + 1/2 mol. Salz + 60 ccm H<sub>2</sub>O + 5 g Hautpulver 2<sup>h</sup> lang behandelt.

| Vers. | Salz   | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt in |                 |                   |                       |
|-------|--|---|-----------------|-------------------|-----------------------|
|       |  | Versuchs-Fl.                              | rückständig Fl. | behandelt. Hautp. | 1 g behandelt. Hautp. |
| 1     | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                | 399,73 mg                                 | 261,91          | 137,82            | 27,56                 |
| 2     | NaCl   | 399,73                                    | 91,70           | 308,03            | 61,61                 |
| 3     | NaNO <sub>3</sub>                              | 399,73                                    | 67,38           | 332,35            | 66,47                 |
| 4     | NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | 399,73                                    | 253,30          | 146,43            | 29,29                 |
| 5     | O  | 399,73                                    | 146,41          | 253,32            | 50,66                 |

1) Ausflockungs-Punkt.

| Vers. | Salz   | Cl-Gehalt in |                 |                   |                       |
|-------|--|--------------|-----------------|-------------------|-----------------------|
|       |  | Versuchs-Fl. | rückständig Fl. | behandelt. Haupt. | 1 g behandelt. Haupt. |
| 1     | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                | 578,54       | 170,87          | 407,67            | 81,53                 |
| 2     | NaCl   | 578,54       | 94,30           | 484,24            | 96,85                 |
| 3     | NaNO <sub>3</sub>                              | 578,54       | 70,19           | 508,35            | 101,67                |
| 4     | NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | 578,54       | 189,30          | 389,24            | 77,85                 |
| 5     | O  | 578,54       | 119,11          | 459,43            | 91,89                 |

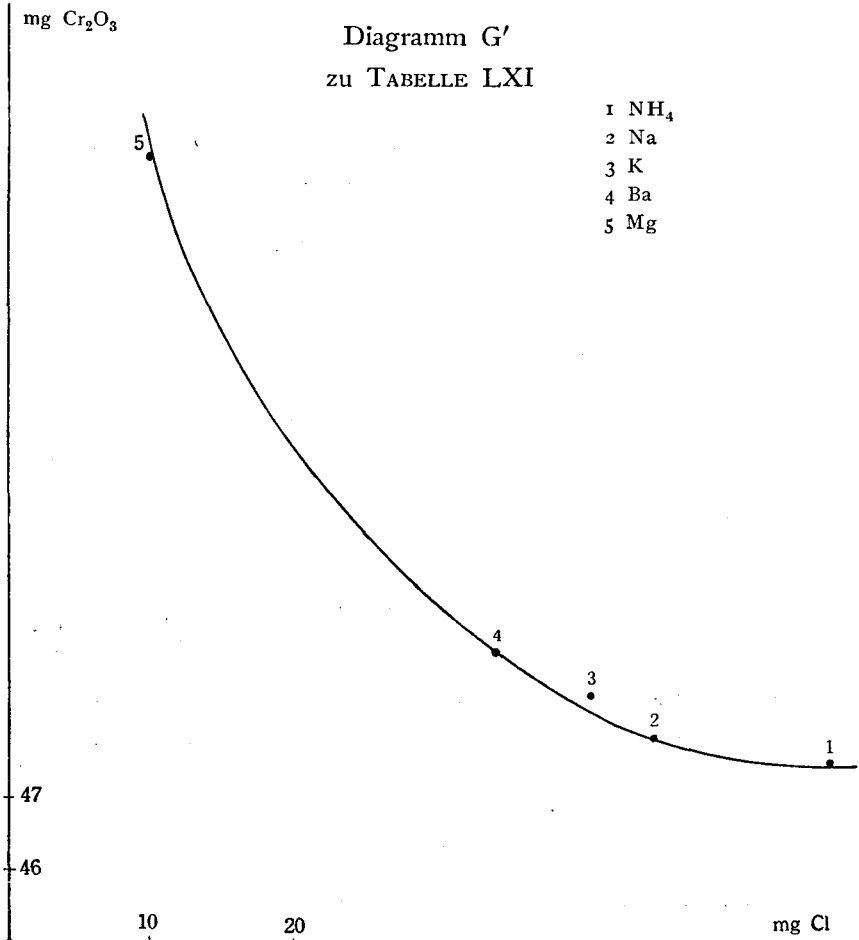
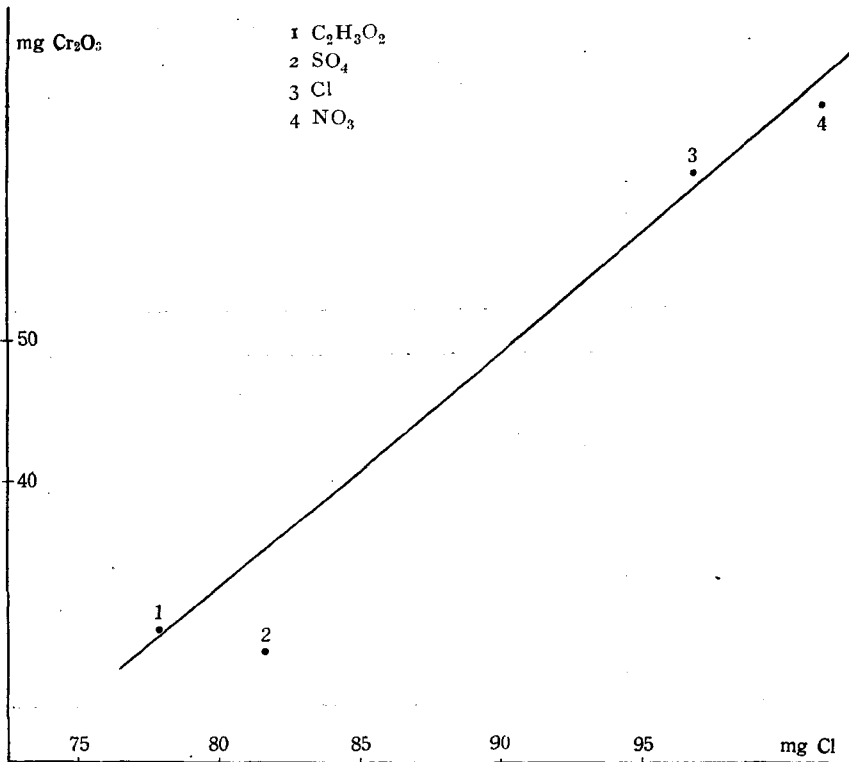


Diagramm H'

zu TABELLE LXII



**Einfluss der Salz-Konzentration auf die Adsorption**

**1. Einfluss neutraler Chloride auf die Adsorption von Chromalaun durch Hautpulver**

$$\text{Versuchs-Lösung: } \begin{cases} 1,0309\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 1,0970\% \text{ SO}_3 \\ 91,18\% \text{ Cr}_2\text{O}_3^{1)} \end{cases}$$

30 ccm diesser Vers. Lösung + Chlorid + 70 ccm H<sub>2</sub>O + 5 g Hauptpulver 2<sup>h</sup> lang behandelt.

1) auf Säure berechnet!

TABELLE LXIII

## A. Natriumchlorid

| Vers. | NaCl-Konzent. | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt in |                 |                   |                       |
|-------|---------------|---|-----------------|-------------------|-----------------------|
|       |               | Versuchs-Fl.                              | rückständig Fl. | behandelt. Hautp. | 1 g behandelt. Hautp. |
| 1     | 0             | 309,27                                    | 108,09          | 201,18            | 40,24                 |
| 2     | 1 Mol.        | 309,27                                    | 100,47          | 208,80            | 41,76                 |
| 3     | 2 Mol.        | 309,27                                    | 88,84           | 220,43            | 44,09                 |
| 4     | 3 Mol.        | 309,27                                    | 77,69           | 231,58            | 46,32                 |
| 5     | 4 Mol.        | 309,27                                    | 69,08           | 240,19            | 48,04                 |

| Vers. | NaCl-Konzent. | SO <sub>3</sub> -Gehalt in |                 |                   |                       |
|-------|---------------|----------------------------|-----------------|-------------------|-----------------------|
|       |               | Versuchs-Fl.               | rückständig Fl. | behandelt. Hautp. | 1 g behandelt. Hautp. |
| 1     | 0             | 329,10                     | 136,24          | 192,86            | 38,57                 |
| 2     | 1 Mol.        | 329,10                     | 125,83          | 203,27            | 40,65                 |
| 3     | 2 Mol.        | 329,10                     | 96,20           | 232,90            | 46,58                 |
| 4     | 3 Mol.        | 329,10                     | 80,18           | 248,92            | 49,78                 |
| 5     | 4 Mol.        | 329,10                     | 67,37           | 261,73            | 52,35                 |

TABELLE LXIV

## B. Kaliumchlorid

| Vers. | KCl-Konzent. | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Gehalt in |                 |                   |                       |
|-------|--------------|--|-----------------|-------------------|-----------------------|
|       |              | Versuchs-Fl.                             | rückständig Fl. | behandelt. Hautp. | 1 g behandelt. Hautp. |
| 1     | 0            | 309,27                                   | 111,20          | 198,07            | 39,61                 |
| 2     | 1 Mol.       | 309,27                                   | 96,44           | 212,83            | 42,57                 |
| 3     | 2 Mol.       | 309,27                                   | 92,89           | 216,38            | 43,28                 |
| 4     | 3 Mol.       | 309,27                                   | 85,29           | 223,98            | 44,80                 |
| 5     | 4 Mol.       | 309,27                                   | 91,88           | 217,39            | 43,48                 |

| Vers. | KCl-Konzent. | SO <sub>3</sub> -Gehalt in |                 |                   |                       |
|-------|--------------|----------------------------|-----------------|-------------------|-----------------------|
|       |              | Versuchs-Fl.               | rückständig Fl. | behandelt. Hautp. | 1 g behandelt. Hautp. |
| 1     | 0            | 329,10                     | 129,03          | 200,07            | 40,01                 |
| 2     | 1 Mol.       | 329,10                     | 125,03          | 204,07            | 40,81                 |
| 3     | 2 Mol.       | 329,10                     | 105,81          | 223,29            | 44,66                 |
| 4     | 3 Mol.       | 329,10                     | 99,40           | 229,70            | 45,94                 |
| 5     | 4 Mol.       | 329,10                     | 91,39           | 237,71            | 47,54                 |

TABELLE LXV

**C. Magnesiumchlorid**

| Vers. | MgCl <sub>2</sub> -Konzent. | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt in |                 |                   |                       |
|-------|-----------------------------|---|-----------------|-------------------|-----------------------|
|       |                             | Versuchs-Fl.                              | rückständig Fl. | behandelt. Hautp. | 1 g behandelt. Hautp. |
| 1     | 0                           | 309,27                                    | 100,98          | 208,29            | 41,66                 |
| 2     | 1 Mol.                      | 309,27                                    | 81,74           | 227,53            | 45,51                 |
| 3     | 2 Mol.                      | 309,27                                    | 72,12           | 237,15            | 47,43                 |
| 4     | 3 Mol.                      | 309,27                                    | 62,49           | 246,78            | 49,36                 |
| 5     | 4 Mol.                      | 309,27                                    | 63,51           | 245,76            | 49,15                 |

| Vers. | MgCl <sub>2</sub> -Konzent. | SO <sub>3</sub> -Gehalt in |                 |                   |                       |
|-------|-----------------------------|----------------------------|-----------------|-------------------|-----------------------|
|       |                             | Versuchs-Fl.               | rückständig Fl. | behandelt. Hautp. | 1 g behandelt. Hautp. |
| 1     | 0                           | 329,10                     | 124,22          | 204,88            | 40,98                 |
| 2     | 1 Mol.                      | 329,10                     | 81,68           | 247,42            | 49,48                 |
| 3     | 2 Mol.                      | 329,10                     | 66,67           | 262,43            | 52,49                 |
| 4     | 3 Mol.                      | 329,10                     | 55,46           | 273,64            | 54,73                 |
| 5     | 4 Mol.                      | 329,10                     | 51,46           | 277,64            | 55,53                 |

### Einfluss der Salz-Konzentration

#### 2. Einfluss neutraler Sulfate auf die Adsorption von Chromalaun durch Hautpulver

$$\text{Versuchs-Lösung: } \begin{cases} 1,0309\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \\ 1,0970\% \text{ SO}_3 \\ 91,18\% \text{ Cr}_2\text{O}_3^{1)} \end{cases}$$

30 ccm dieser Vers. Lösung + Sulfat + 70 ccm H<sub>2</sub>O + 5 g Hautpulver 2<sup>h</sup> lang behandelt.

TABELLE LXVI

#### A. Natriumsulfat

| Vers. | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -<br>Konzent. | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt in |                    |                      |                             |
|-------|---|---|--------------------|----------------------|-----------------------------|
|       |   | Versuchs-<br>Fl.                          | rückständig<br>Fl. | behandelt.<br>Hautp. | 1 g<br>behandelt.<br>Hautp. |
| 1     | 0   | 309,27                                    | 107,58             | 201,69               | 40,34                       |
| 2     | 1/2 Mol.                                      | 309,27                                    | 178,00             | 131,27               | 26,25                       |
| 3     | 1 Mol.  | 309,27                                    | 231,70             | 77,57                | 15,51                       |
| 4     | 1,5 Mol.                                      | 309,27                                    | 250,95             | 58,32                | 11,66                       |
| 5     | 2 Mol.  | 309,27                                    | 258,55             | 50,72                | 10,14                       |

| Vers. | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -<br>Konzent. | SO <sub>3</sub> -Gehalt in |                    |                      |                             |
|-------|---|----------------------------|--------------------|----------------------|-----------------------------|
|       |   | Versuchs-<br>Fl.           | rückständig<br>Fl. | behandelt.<br>Hautp. | 1 g<br>behandelt.<br>Hautp. |
| 1     | 0   | 329,10                     | 116,42             | 212,68               | 42,54                       |
| 2     | 1/2 Mol.                                      | 329,10                     | 182,68             | 146,42               | 29,28                       |
| 3     | 1 Mol.  | 329,10                     | 201,90             | 127,20               | 25,44                       |
| 4     | 1,5 Mol.                                      | 329,10                     | 227,53             | 101,57               | 20,31                       |
| 5     | 2 Mol.  | 329,10                     | 189,89             | 139,21               | 27,84                       |

1) auf Säure berechnet!

TABELLE LXVII

## B. Kaliumsulfat

| Vers. | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -<br>Konzent. | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt in |                    |                      |                             |
|-------|--|---|--------------------|----------------------|-----------------------------|
|       |  | Versuchs-<br>Fl.                          | rückständig<br>Fl. | behandelt.<br>Haupt. | 1 g<br>behandelt.<br>Haupt, |
| 1     | 0  | 309,27                                    | 108,59             | 200,68               | 40,14                       |
| 2     | 1/2 Mol.                                     | 309,27                                    | 211,43             | 97,84                | 19,57                       |
| 3     | 1 Mol.                                       | 309,27                                    | 220,55             | 88,72                | 17,74                       |
| 4     | 1,5 Mol.                                     | 309,27                                    | 232,20             | 77,07                | 15,41                       |
| 5     | 2 Mol.                                       | 309,27                                    | 231,70             | 77,57                | 15,51                       |

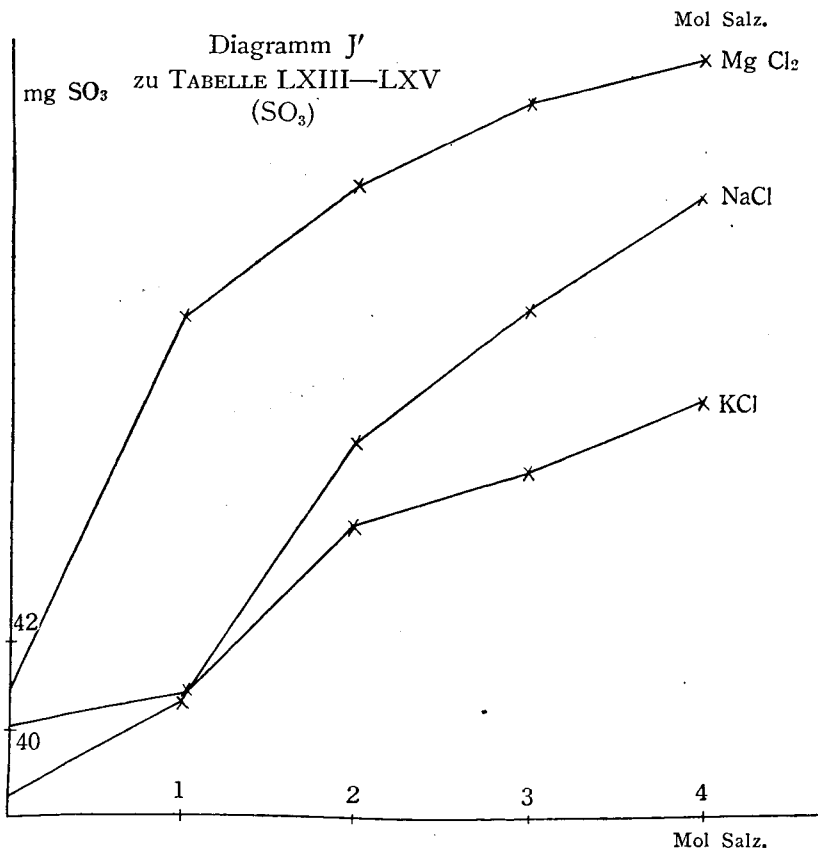
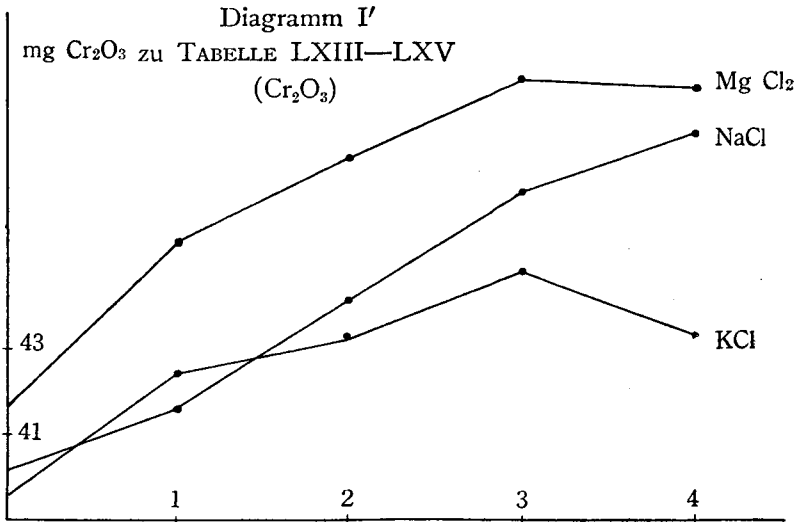
| Vers. | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -<br>Konzent. | SO <sub>3</sub> -Gehalt in |                    |                      |                             |
|-------|--|----------------------------|--------------------|----------------------|-----------------------------|
|       |  | Versuchs-<br>Fl.           | rückständig<br>Fl. | behandelt.<br>Haupt. | 1 g<br>behandelt.<br>Haupt. |
| 1     | 0  | 329,10                     | 146,65             | 182,45               | 36,49                       |
| 2     | 0,5 Mol.                                     | 329,10                     | 219,52             | 109,58               | • 21,92                     |
| 3     | 1 Mol.                                       | 329,10                     | 221,12             | 107,98               | 21,60                       |
| 4     | 1,5 Mol.                                     | 329,10                     | 217,92             | 111,18               | 22,24                       |
| 5     | 2 Mol.                                       | 329,10                     | 219,52             | 109,58               | 21,92                       |

TABELLE LXVIII

## C. Magnesiumsulfat

| Vers. | MgSO <sub>4</sub><br>Konzent. | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt in |                    |                      |                             |
|-------|-------------------------------|---|--------------------|----------------------|-----------------------------|
|       |                               | Versuchs-<br>Fl.                          | rückständig<br>Fl. | behandelt.<br>Haupt. | 1 g<br>behandelt.<br>Haupt. |
| 1     | 0                             | 309,27                                    | 99,47              | 209,80               | 41,96                       |
| 2     | 0,5 Mol.                      | 309,27                                    | 159,76             | 149,51               | 29,90                       |
| 3     | 1 Mol.                        | 309,27                                    | 187,63             | 121,64               | 24,33                       |
| 4     | 1,5 Mol.                      | 309,27                                    | 213,97             | 95,30                | 19,06                       |
| 5     | 2 Mol.                        | 309,27                                    | 220,05             | 89,22                | 17,84                       |

| Vers. | MgSO <sub>4</sub><br>Konzent. | SO <sub>3</sub> -Gehalt in |                    |                      |                             |
|-------|-------------------------------|----------------------------|--------------------|----------------------|-----------------------------|
|       |                               | Versuchs-<br>Fl.           | rückständig<br>Fl. | behandelt.<br>Haupt. | 1 g<br>behandelt.<br>Haupt. |
| 1     | 0                             | 329,10                     | 120,30             | 208,80               | 41,76                       |
| 2     | 0,5 Mol.                      | 329,10                     | 254,71             | 74,39                | 14,88                       |
| 3     | 1 Mol.                        | 329,10                     | 274,36             | 54,74                | 10,95                       |
| 4     | 1,5 Mol.                      | 329,10                     | 298,75             | 30,35                | 6,07                        |
| 5     | 2 Mol.                        | 329,10                     | 315,57             | 13,53                | 2,71                        |



SATOSHI SAWAYAMA

Diagramm K'  
zu TABELLE LXVI—LXVIII  
(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

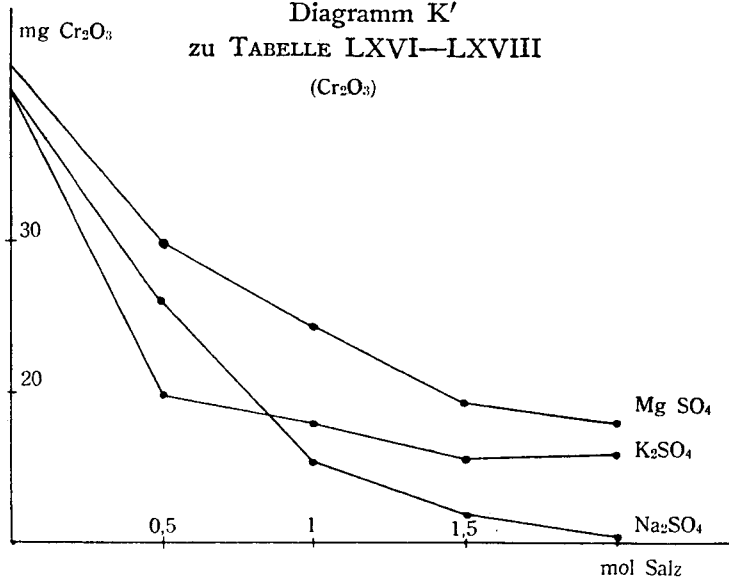


Diagramm L'  
zu TABELLE LXVI—LXVIII  
(SO<sub>3</sub>)

