

Ueber Verzögerungserscheinungen, welche bei der Fällung von Niederschlägen in Gegenwart von Thorsalzen auftreten.

Von Carl L. Wagner und Chr. Hauffen.

Einleitung.

Vor einiger Zeit hatte sich der eine von uns (W.) mit der Abscheidung von Thorium X aus Thorsalzen zu beschäftigen. Das ThX ist bekanntlich isomorph mit dem Barium, es krystallisiert daher aus Lösungen, welche zugleich Th und Ba enthalten, mit den Bariumsalzen und fällt bei Zusatz von Schwefelsäure zusammen mit dem Bariumsulfat aus.

Da als Thorsalz das Sulfat *) vorlag, wurde versucht, das ThX direkt durch Zusatz von Bariumchlorid zur Thorsulfatlosung mit dem Bariumsulfat auszufällen. Bei gewöhnlicher Temperatur hat nun diese Fällung bekanntlich den Nachteil, daß der Niederschlag außer infolge Bildung fester Lösungen (wie mit dem ThX) auch durch Adsorption oder Okklusion (Einschluß von Mutterlauge) alle möglichen Salze aus der Lösung mitreißen kann. In unserem Falle war es demnach durchaus nicht ausgeschlossen, daß das gefällte BaSO_4 außer dem gewünschten ThX noch unerwünschtes Thorsulfat oder andere radioaktive Zwischenprodukte, wenn auch vielleicht nur in Spuren, enthält.

Dieser Übelstand des „Mitreißen“ wird, wie bekannt, verringert, wenn man die Fällung in der Siedehitze vornimmt. Da ergibt sich eine andere Schwierigkeit. Das schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwerlösliche Thorsulfat hat einen negativen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit und fällt beim Kochen unter Bildung wasserärmerer Hydrate zum größten Teile aus. Wenn sich nun auch der Thorsulfatniederschlag schließlich ganz mit dem Bariumsalz unter Bildung von BaSO_4 umsetzen wird, so ist es doch möglich, daß diese Umsetzung in Anbetracht der bei höherwertigen Salzen häufig auftretenden Verzögerungserscheinungen ¹⁾ längere Zeit braucht.

Es erschien daher zweckmäßig, doch lieber von einem anderen, leicht löslichen Thorsalz auszugehen, dessen Lösung nach

*) Das gewöhnliche Thorsulfat des Handels ist je nach der Darstellung von variablem Wassergehalt und meist ein Gemenge verschiedener Hydrate.

Zusatz eines Bariums Salzes (Chlorid oder Nitrat) zum Sieden zu erhitzen und mittels verdünnter Schwefelsäure das Th X zusammen mit dem Ba SO₄ auszufällen.

Wenn man nun z. B. eine Lösung von Thornitrat und Bariumnitrat zum Sieden erhitzt und vorsichtig Schwefelsäure tropfenweise zusetzt, so bleibt die Lösung zunächst völlig klar. Man kann eine ziemliche Menge Säure hinzufügen, ohne daß sich ein Niederschlag bildet, bis endlich bei einem gewissen Punkt die Lösung sich zu trüben beginnt, nach und nach undurchsichtig wird und schließlich Niederschlag absetzt.

Ein dazu bei Zimmertemperatur angestellter Parallelversuch ergab unter denselben Bedingungen schon nach den ersten zugesetzten Tropfen Schwefelsäure deutliche Trübung und baldige Fällung von Bariumsulfat. Ebenso erzeugt natürlich in einer reinen Bariumnitratlösung in der Kälte wie beim Kochen der erste Tropfen Schwefelsäure deutliche Trübung, bzw. Fällung, während eine reine Thornitratlösung nach dem Zusatz der Säure klar bleibt, somit das Löslichkeitsprodukt des Thorsulfats nicht überschritten wird.

Tabelle I.

Nr.	Temp.	cm ³			c (tropfenweise)	Bemerkung
		a	b	H ₂ O		
1	20°	0		0	1 Tropfen	sofortige, deutliche Trübung
2		5		0	0·2 cm ³	an der Eintropfstelle Trübung
					0·8	deutliche Trübung der Lösung
					1·1	milchige Trübung, darauf Niederschlag
3		5	2·5	0	0·4 cm ³	Trübung an der Eintropfstelle
					1	Lösung getrübt
					2	starke Trübung, Niederschlag
4	Siedetemp.	5	2·5	0	2 cm ³	Lösung vollkommen klar (3 Min.)
					2·5 „	schwach getrübt (5 Min.)
					3 „	deutlich getrübt
5		0	2·5	5	1 Tropfen	sofortige Trübung
6		5	0	2·5	3 cm ³	Lösung bleibt klar

Tabelle I gibt einige Vorversuche wieder, die das Gesagte bestätigen. Das Thornitrat war ein selbst hergestelltes Präparat (Th I). Aus einer Lösung von Thorsulfat wurde mit Ammoniak das Thorhydroxyd gefällt, durch Dekantieren und auf dem Saugtrichter mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der Sulfatreaktion ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, das Nitrat auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft und im Exsikkator

über Kalk getrocknet. Es hatte einen Thorgehalt von 43.4 % (bestimmt als Th O_2). Die verwendeten Salze und Säuren, sowie das Ammoniak waren „chemisch reine“ Präparate. Es wurden 0.08 aequiv.-normale Lösungen an Thorium (a), an Bariumnitrat (b) und an Schwefelsäure (c) hergestellt und die folgenden Experimente (Tab. I) ausgeführt.

Erklärung der Verzögerungserscheinungen.

Wie soll man sich das merkwürdige Verhalten in der Siedehitze (Vers. Nr. 4) erklären, warum verzögert sich bei Anwesenheit des Thorsalzes die Fällung des Ba SO_4 ?

Man könnte der Meinung sein, daß sich (ähnlich wie man beim Zirkon annimmt) hier vielleicht eine komplexe Thorschwefelsäure bildet, etwa $\text{Th O} (\text{SO}_4 \text{H})_2$, deren Bariumsalz löslich ist. *) Von der Existenz einer solchen komplexen Säure ist bisher nichts bekannt. Auch die Bildung eines leichter löslichen Doppelsalzes, wie solche mit Alkalisulfaten bekannt sind — $\text{Na}_2 \text{SO}_4 \cdot \text{Th} (\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2 \text{O}$ u. and. — erscheint wenig wahrscheinlich, zumal wenn man die verhältnismäßig hohe Verdünnung der angewandten Lösungen in Betracht zieht. Dazu kommt, daß wir auch bei der Fällung von Halogensilber aus (verdünnten) Thorchlorid- und Thorbromidlösungen ganz ähnliche Verzögerungserscheinungen beobachten konnten, von denen später ausführlich die Rede sein wird. Die ad hoc-Annahme entsprechender komplexer Thorchlorwasserstoff- bzw. Thorbromwasserstoffsäuren wäre sicher sehr gezwungen.

Man kann hingegen das Ausbleiben bzw. die Verzögerung der Niederschlagsbildung in den beobachteten Fällen einfach erklären, wenn man folgende zwei Annahmen macht:

I. Die angewandten Thorsalzlösungen sind, besonders bei höherer Temperatur und Verdünnung, so weit hydrolysiert, daß sich wenigstens teilweise kolloid disperses Thorhydroxyd bildet.

II. Dieses kolloid gelöste Thorhydroxyd wirkt als Schutzkolloid und verhindert oder erschwert das Ausfallen von Niederschlägen.

Ad I. Was die erste Annahme betrifft, so ist bekannt, daß die Lösungen der Hydrate des „neutralen“ Th Cl_4 und Th Br_4 sauer reagieren, daß sich beim Erhitzen unter Entweichen von Halogenwasserstoff chlor- bzw. bromärmere Produkte bilden, und daß sich aus den Lösungen des $\text{Th} (\text{NO}_3)_4 \cdot 12 \text{H}_2 \text{O}$ schon bei gewöhnlicher Temperatur „basische“ Salze abscheiden können. ²⁾

*) Wie wir aus Versuchen ersehen haben, treten auch bei der Fällung anderer Sulfate, wie Strontium- und Bleisulfat, in Gegenwart von Thorsalzen die gleichen Verzögerungserscheinungen auf; es müßte also auch das Strontium- und Bleisalz der komplexen Säure als leichtlöslich angenommen werden.

Auch hat Denham ³⁾ in Thorsulfatlösungen mittels der Wasserstoffelektrode eine zeitlich fortschreitende Hydrolyse konstatieren können, welche auch nach Tagen zu keinem Gleichgewicht führt. Die Thorsalzlösungen müssen also beträchtlich hydrolytisch gespalten sein, wenn auch die Hydrolyse (selbst in der Siedehitze) nicht so weit gehen dürfte, wie bei den analogen Salzen des schwächer basischen Zirkons, welche in dieser Hinsicht genauer studiert sind. ⁴⁾ Im übrigen sind ohnehin die gewöhnlich benutzten Thorsalze (das Sulfat ausgenommen) niemals „neutral“, sie enthalten immer Thor im Überschuß, ihre Lösungen können also aufgefaßt werden als solche von ThCl_4 (o. dgl.) und von $\text{Th}(\text{OH})_4$, wobei letzteres kolloid gelöst bleibt. Man hat es sogar in der Hand, schon bei der Darstellung der Präparate diesen Hydroxydgehalt in gewissen Grenzen beliebig zu variieren. Allerdings, ob die Eigenschaften dieses von Anfang an in der Lösung vorhandenen Hydroxyds und des nachher durch weitere Hydrolyse nachgebildeten Hydroxydes dieselben sind, kann erst das Experiment zeigen.

Ad II. Was den zweiten Punkt anlangt, so muß man eingestehen, daß wir von der Schutzkolloidwirkung anorganischer Stoffe heute noch wenig wissen. In Metallsolen und Lösungen anderer ausgesprochen hydrophober Kolloide von salzartigem Charakter (Sulfide, Halogenide usw.) hat man bisher wohl kaum irgendwelche Anzeichen einer Schutzkolloidwirkung konstatieren können. Dagegen hat man diese bei einigen hydrophilen Hydroxyden zur Erklärung gewisser Erscheinungen schon herangezogen.

So hat Stevens ⁵⁾ gefunden, daß sogenannte Metathoroxychloridlösungen mit Silbernitrat keine Fällung geben, auch nicht beim Kochen. Er glaubte deshalb, daß keine Cl^- -Ionen in der Lösung vorhanden sein könnten. Lottermoser ⁶⁾ betont aber, daß hier wie in gewissen Lösungen von Zirkonsäure und Ferrihydroxyd diese Hydroxyde als Schutzkolloide wirken und die Ausfällung des Halogensilbers verhindern. Diese Metathoroxychloridlösungen sind kolloide Thorhydroxydlösungen mit einem geringen Salzsäuregehalt von der Darstellung her, Lottermoser (l. c.) nimmt in ihnen eine HCl -Adsorptionsverbindung an.

Zu ähnlichem Schlusse war schon Ruer ⁷⁾ gekommen, welcher fand, daß das sich in Zirkonoxychloridlösungen nach Zusatz von Silbernitrat bildende Silberchlorid nicht ausfällt. Auch er nimmt an, daß letzteres durch die Wirkung des kolloiden Zirkonhydroxydes kolloid gelöst bleibt, und daß man für dieses Verhalten keine komplexe Zirkonchlorwasserstoffsäure anzunehmen braucht.

Auch machten Ruer und Levin ⁸⁾ die Beobachtung, daß sich Schwefelsäure in einer Zirkon enthaltenden Lösung nicht gut

bestimmen läßt, man muß viel Salzsäure zusetzen und kochen und der erhaltene schwefelsaure Baryt geht auch nach langem Stehen durchs Filter.

Auch mag Sackur⁹⁾ recht haben, wenn er die Bildung der kleisterartigen Flüssigkeit, welche man beim Vermischen konzentrierter Bariumacetat- und Aluminiumsulfatlösungen erhält, damit erklärt, daß die hydrolytisch abgespaltene Tonerde das Auftreten eines Bariumsulfatniederschlages verhindert.

Bekannt ist ferner die Schutzwirkung der Zinnsäure beim Cassiusschen Goldpurpur (Zsigmondy¹⁰⁾).

Es liegen also, wie man aus diesen Beispielen ersieht, nur gelegentliche Beobachtungen und qualitative Ergebnisse, aber keine systematischen Untersuchungen vor. Dies ist zum großen Teil in der Natur der Sache begründet, weil nämlich bei quantitativen Versuchen mit Hydroxydsolen Schwierigkeiten zu überwinden sind, welche bei den typischen organischen Schutzkolloiden (Gelatine, Gummi, Eiweiß etc.) nicht oder nur in geringem Maße auftreten.

Als solche Schwierigkeiten kommen hauptsächlich drei in Betracht:

1. Die kolloiden hydrophilen Kolloide unterliegen unvermeidlichen „Alterungserscheinungen“.
- Infolge der größeren Anzahl vorhandener Komponenten sind die betrachteten Systeme meist zu kompliziert und übersichtlich.
3. Es macht sich die Eigenreaktionsfähigkeit der Hydroxyde selber störend bemerkbar.

Es kann nicht des Näheren auf diese Schwierigkeiten eingegangen werden, des besseren Verständnisses für das Folgende halber soll aber hier an einigen Beispielen ausgeführt werden, worum es sich handelt.

1. Versucht man nach einer der üblichen Methoden irgendein Hydroxydsol darzustellen, so findet schon während der längere Zeit in Anspruch nehmenden Darstellung und noch mehr während der darauf folgenden Reinigung des Sols (durch Dialyse u. s. f.) eine ständig fortschreitende Änderung der Eigenschaften des Sols statt: das Sol altert. Was uns hier interessiert, ist die Tatsache, daß sehr gealterten Solen keine Schutzwirkung zukommt. So haben gealterte Kieselsäure und Zinnsäure die „Goldzahl“ ∞ ¹¹⁾ und auch bei anderen Fällungen schützen sie nicht, z. B. gealterte Kieselsäure nicht bei der Chlorsilberfällung.¹²⁾ Nun ist bekannt, daß während des Alterungsprozesses, um uns ganz allgemein auszudrücken, eine Abnahme der Dispersität stattfindet, begleitet von Änderungen in der Hydratation. (Es sei diesbezüglich auf die neueren Untersuchungen von Böhm und Niclassen¹³⁾ hingewiesen, welche mit der Debye-Scherrer-

Methode arbeiteten.) Will man demnach bei einem Hydroxydso^l die Schutzwirkung studieren, so wird es zweckmäßig sein, mit einem möglichst wenig gealtertem Sole zu arbeiten. Am besten verwendet man zu solchen Versuchen Lösungen, in denen sich die disperse Phase eben erst gebildet hat, also am einfachsten hydrolysierte Salzlösungen, und verzichtet auf jede Entfernung der noch vorhandenen oder entstehenden kristalloiden Reaktionsprodukte durch Dialyse, Eindampfen etc.

2. Dafür muß man leider die zweite der erwähnten Schwierigkeiten in Kauf nehmen, die betrachteten Systeme werden kompliziert und unübersichtlich. Bei den Versuchen der Tab. I z. B. haben wir in wässriger Lösung Thornitrat, Salpetersäure, Thorhydroxyd, Bariumnitrat, nebst allen möglichen Jonen und basischen Salzen. Es ist leicht einzusehen, daß, wenn die Versuchsbedingungen in weiteren Grenzen variiert werden sollen, die Zahl der anzustellenden Versuche außerordentlich groß ist und die Deutung der Ergebnisse infolge der vielen beteiligten Komponenten sehr erschwert wird.

3. Dazu kommt noch als dritte Schwierigkeit die, daß im Gegensatz zu den chemisch trägen organischen Schutzkolloiden die kolloiden Hydroxyde selber verhältnismäßig reaktionsfähig sind. Um wieder beim Beispiel der Tab. I zu bleiben, kann statt der erwarteten Schutzwirkung auf die $BaSO_4$ -fällung bei anderen Versuchsbedingungen auch Ausflockung des Hydroxyds durch den Schwefelsäurezusatz, bei wieder anderen Auflösung des Hydroxyds durch die Säure, also Bildung von Thorsulfat stattfinden.

Arbeitsprogramm.

Wenn man alle diese Möglichkeiten in Erwägung zieht, erscheint es zunächst ausgeschlossen, daß man mehr als qualitative Ergebnisse erhalten kann. Man weiß auch nicht, mit welcher Versuchsmethodik man an das gestellte Problem herangehen soll. Eine Bestimmung der Goldzahl oder Ähnliches ist schon aus dem Grunde ausgeschlossen, weil die Erscheinungen sehr oft zeitlich rasch wechseln, und auch quantitative Messungen des Tyndallphänomens oder ultramikroskopische Beobachtungen wären für den Anfang zu kompliziert und zeitraubend.

Um nun doch ein etwas größeres Versuchsmaterial einigermaßen messend zu verarbeiten und die auftretenden Erscheinungen wenigstens halb-quantitativ erfassen zu können, haben wir uns fürs erste darauf beschränkt, jene Erscheinung zu verfolgen, welche bei Fällungen am augenfälligsten auftritt, nämlich die Trübung. Diese haben wir nach einer zwar weniger genauen, dafür umso rascheres Arbeiten gestattenden Methode, nämlich durch Vergleich mit passenden Rauchgläsern, verfolgt. Es wird

davon noch später die Rede sein. Außerdem haben wir, um für den Anfang nicht gar zu komplizierte Systeme zu haben, vorerst nicht die Schutzwirkung bei der Ba SO_4 -fällung untersucht, sondern die Schutzwirkung bei der Fällung von Silberhalogeniden. Hier liegen nämlich die Verhältnisse deshalb etwas einfacher, weil in der Lösung aus dem Thorchlorid (oder -bromid) nach Zusatz von Ag NO_3 und Bildung des Ag Cl , bzw. Ag Br durch die Umsetzung eine äquivalente Menge Thornitrat entsteht. Von diesem wollen wir annehmen, daß es sich — in Anbetracht der großen Verdünnung der verwendeten Lösungen — bezüglich seiner Dissoziation und Hydrolyse nicht sehr vom ursprünglichen Chlorid (oder Bromid) unterscheidet. Wir haben also wenigstens annähernd den einfachen Fall, daß die hier in Betracht kommenden Eigenschaften der Lösung auch nach dem Zusatz des Fällungsmittels ziemlich ungeändert bleiben und der zugesetzte Stoff nur für den Niederschlag, nicht aber für die Lösung in Betracht kommt.

Es könnte an diesem Orte die Frage gestellt werden, warum die Wahl gerade auf das Thor gefallen ist und ob nicht unter den vielen andern Hydroxyden manche sind, die vielleicht noch bessere Schutzwirkung zeigen würden. Dazu ist zu bemerken, daß letztere Frage noch der Untersuchung harret. Immerhin gibt es einen Anhaltspunkt dafür, welche Hydroxyde für eine Schutzwirkung besonders in Betracht kommen. Wenn man nämlich die charakteristischen organischen Schutzkolloide durchgeht, (Gelatine, Albumin, Kasein, Gummi etc.), so findet man, daß sie alle zu den typischen Kolloiden Graham's gehören: ihre Lösungen trocknen zu amorphen Rückständen ein, welche sich auch (z. B. bei der Gelatine) mittels der modernen röntgenographischen Methoden als nicht kristallisiert erwiesen haben. Man dürfte also auch ausgesprochene Schutzwirkung nur bei solchen Hydroxyden erwarten können, deren Teilchen im Sol amorph sind. Nach einer Theorie von Haber und nach den Untersuchungen von Böhm und Niclassen¹³⁾ liefern nun gerade die Stoffe, deren Moleküle Vielpole sind, wie Zr (OH)_4 , Th (OH)_4 , Sole und Gele mit amorphen Teilchen, während schon beim Al (OH)_3 und Fe (OH)_3 nur die Gele (primär) amorph, die Sole aber kristallin sind. Die Auswahl unter den Hydroxyden dürfte demnach keine große sein, jedenfalls sind aber Thor (und Zirkon) für die vorliegenden Untersuchungen sicher sehr geeignet.

Versuche mit Thorchlorid.

Präparate. Die Darstellung eines „neutralen“ Th Cl_4 , bzw. dessen Hydrates, ist nicht ganz leicht. Die Präparate, welche man durch Auflösen von Thorhydroxyd in Salzsäure und Eindampfen erhält, sind chlorärmer, lösen sich aber leicht völlig klar

in Wasser. Durch Erhitzen des Eindampfrückstandes auf höhere Temperatur kann man eventuell bis zum Th OCl_2 kommen, welches sich ebenfalls klar löst. Noch chlorärmere Produkte lassen beim Auflösen einen Rückstand.

Wir haben weder das erste, noch das zweite Präparat in der durch obige Formeln gegebenen genauen Zusammensetzung herzustellen uns bemüht, sondern uns darauf beschränkt, zwei Präparate mit sehr verschiedenem Thorhydroxydgehalt darzustellen, um den Einfluß eines solchen Überschusses im Experiment selbst sicherzustellen.

Das eine Präparat (Th III) hatte einen Thorgehalt von 47.55 % und einen Chlorgehalt von 25.75 %, seine empirische Zusammensetzung entsprach der Formel: $\text{Th Cl}_4 \cdot 0.127 \text{ Th (OH)}_4 \cdot 7.68 \text{ H}_2 \text{ O}$.

Das zweite Präparat (Th IV), durch längeres Erhitzen des vorigen auf 160° erhalten, war durch den Verlust von Salzsäure chlorärmer geworden und entsprach der Zusammensetzung $\text{Th Cl}_4 \cdot 0.5 \text{ Th (OH)}_4 \cdot x \text{ H}_2 \text{ O}$.

Aus diesen beiden Präparaten wurden zwei Stammlösungen hergestellt, die beide ca. 0.2 normal an Chlor waren,

aus Th III	Lösung d	0.2	aequiv. normal an Chlor,
		0.225	Thor,
aus Th IV	Lösung e	0.202	Chlor,
		0.304	Thor.

Das Thor wurde stets als Th O_2 bestimmt, der Chlorgehalt durch Titration nach der Volhard'schen Methode. Bei praktisch gleichem Chlorgehalt verhält sich also der Gesamtthorgehalt der beiden Lösungen nahezu wie 3 : 4, der Gehalt an überschüssigem Hydroxyd hingegen ungefähr wie 1 : 4. Außerdem wurden zum Vergleich noch eine 0.2 n HCl-Lösung, sowie eine 0.2 n KCl-Lösung hergestellt, um zu sehen, in welcher Weise auch bei Abwesenheit von Thorsalz sowohl in saurer, als auch in ganz neutraler Lösung die Chlorsilberfällung erfolgt. Für letztere wurde bei allen Versuchen eine $\frac{1}{100}$ n Ag NO_3 -Lösung verwendet.

Versuchsanordnung und Meßmethode. Aus obigen vier 0.2 an Chlor normalen Stammlösungen wurden durch Verdünnen Lösungen gewünschter Konzentration hergestellt. Nach einigen Vorversuchen hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, mit möglichst verdünnten Lösungen zu arbeiten; wir haben also unsere Versuche mit 0.005 und 0.025, 0.001 normalen (an Chlor) Lösungen angestellt. Die Versuchstemperatur war ca. 20° (Zimmertemperatur), ca. 55° und ca. 90° , auf die Verwendung eines Thermostaten und besondere Temperaturregelung wurde verzichtet, die Schwankungen betragen maximal etwa 5° .

Es wurden bei jedem Einzelversuch je 10 cm³ der entsprechenden Lösungen in Reagensgläsern auf die gewünschte Temperatur gebracht und auch nach Zusatz bestimmter Mengen der $\frac{1}{1000}$ n AgNO₂-Lösung längere Zeit auf dieser Temperatur gehalten. Zu diesem Zwecke tauchten immer mehrere Reagensgläser zugleich in ein passend temperiertes Wasserbad, aus welchem sie nur zur kurze Zeit benötigten Messung herausgenommen wurden.

Nach Zusatz der Silbernitratlösung beginnen alle Lösungen mehr oder weniger zu opaleszieren, sie zeigen gegen einen dunklen Hintergrund die charakteristische bläuliche Tönung, wie sie nach der Rayleigh'schen Theorie allen hochdispersen Stoffen ohne Eigenfarbe zukommt, gegen einen hellen, weißen Hintergrund (weißmattierte 32kerzige Glühlampe) einen gelblichen bis gelbroten Farbton. Letzterer läßt sich leicht abschätzen durch Vergleich mit einem Satz von Rauchgläsern, welche uns Herr Prof. Rothmund für diesen Zweck zur Verfügung stellte. Die 5 Rauchgläser hatten eine Dicke von 2,5, 5, 10 und 2×20 mm. Das dünnste wurde willkürlich mit der Ziffer 1 bezeichnet, dann kommt den übrigen die Bezeichnung 2, 4 und 2×8 zu und durch ihre Kombination konnte eine Skala von 1—23 zusammengestellt werden, wobei die Summe aller (Nr. 23) bei Verwendung obiger Lichtquelle eben noch durchscheinend war. In bestimmten Zeiten wurden also die Lösungen in den Eprovetten mit reinem Wasser unter Zwischenschaltung dieser Rauchgläser verglichen. Die Genauigkeit ist bei den niedrigen Skalengraden eine so große, daß man sogar zwischen 2 aufeinanderfolgenden Zahlen interpolieren kann, während bei den mittleren Differenzen von 1 Einheit, bei den hohen solche bis höchstens 2 Einheiten auftreten können.

Außer dieser Opaleszens zeigte sich bei einer Reihe von Versuchen noch eine andere Erscheinung. Nach einer bestimmten Zeit schlug der charakteristische, gut meßbare gelblich-rote Farbton in der Durchsicht um in eine ausgesprochene bläuliche oder weißliche Trübung. Diese konnte mit Hilfe des Rauchgläsersatzes nicht mehr abgeschätzt werden. Man dürfte nicht fehl gehen, wenn man diesen Umschlag als eine V o r s t u f e der Ausflockung auffaßt, nämlich als den Beginn der Bildung einer echten Suspension mit größeren Teilchen; denn diese weißliche Trübung wird gewöhnlich im weiteren Verlaufe immer stärker, die Lösung kann schließlich das Aussehen einer weißen, undurchsichtigen Milch bekommen. Wir haben bei unseren Versuchen das Auftreten des bläulichen Umschlages mit O bezeichnet, ein weiteres Trübweißwerden mit OO und schließlich den Zustand der undurchsichtigen, milchigen Trübung mit OOO.

Außerdem kommt es bei manchen Versuchen zu einer Klärung in den oberen Schichten und zur Niederschlagsbildung am Boden der Reagenzgläschen. Erstere ist allerdings nur bei den Versuchen bei Zimmertemperatur gut zu beobachten, während bei höherer Temperatur ihr Auftreten durch Wärmeströmungen gestört wird. Wo diese Klärung zu beobachten ist, gebrauchen wir den Buchstaben K. Die Niederschlagsbildung findet in den Chloridlösungen immer nach dem Suspensionsstadium statt, ihr Beginn wird mit + bezeichnet, fortgeschrittene Ausflockung mit ++, und die gänzliche Ausflockung mit +++ . Bei letzterer ist die Lösung wieder ganz oder fast völlig klar geworden.

Wir fassen zusammen: Mit Angabe der Zahlen 1—23 der Rauchglaskala, welche Zahlen dem Solzustand des Chlorsilbers zugeordnet werden, mit Angabe der 3 Zeichen O, OO, OOO, welche verschiedene Grade einer gröbern, milchigen Suspension bedeuten, mit Angabe der Zeichen +, ++, +++ , welche verschieden weit erfolgte Ausflockung bedeuten, und mit dem Buchstaben K für beginnende Klärung glauben wir die bei der Chlorsilberfällung auftretenden Erscheinungen, soweit sie mit bloßem Auge verfolgt werden können, hinreichend genau beschreiben zu können. Jedenfalls ermöglicht diese Arbeitsweise ein schnelles Arbeiten mit einem verhältnismäßig großen Versuchsmaterial.

Versuchsergebnisse. Eine Zusammenstellung von systematischen Versuchen mit verdünnten Chloridlösungen enthält die Tabelle II.

Die Zahlen 9, 10, 11 in der ersten Spalte bezeichnen der Reihe nach 0,025, 0,005, 0,001 normale Lösungen, bezogen auf Chlor die daneben stehenden Buchstaben a, o, b, c bedeuten das gelöste Präparat in der Reihenfolge Th III, Th IV, H Cl, K Cl, wie das auch aus der zweiten Spalte zu ersehen ist. Die dritte und vierte Spalte der Tabelle gibt an die Anzahl cm^3 zugesetzter $\frac{1}{100}$ n Ag NO_3 -Lösung (maximal 5 cm^3), bzw. die dadurch ausgefällte Chlorsilbermenge in Millimolen. Dabei ist zu beachten, daß bei Zusatz der max. Menge von Ag NO_3 in der konzentriertesten Lösung 9 (0,025 n) erst ein Fünftel der Gesamtchlormenge ausgefällt wird, in der mittleren Lösung 10 (0,005 n) gerade das ganze Chlor. Hingegen wird in der verdünntesten Lösung 11 (0,001 n) schon bei Zusatz von 1 cm^3 Silbernitratlösung das gesamte Chlor ausgefällt und bei weiterem Zusatz haben wir einen Überschuß von Silbernitrat in der Lösung.

Die Kontrolle der Röhrchen erfolgte bei den 3 angegebenen Temperaturen nach 1 Minute, 1 Stunde, 3 Stunden und 24 Stunden, wobei aber zu bemerken ist, daß der Endzustand (am andern Tag) immer bei Zimmertemperatur beobachtet wurde. Die Tabelle gibt nur einen Teil der von uns angestellten Versuche wieder, es wurden außerdem noch in Einzelgebieten Parallel-

versuche angestellt, um zu sehen, inwieweit die Versuchsergebnisse reproduzierbar sind. Es hat sich dabei herausgestellt, daß die den Solzustand charakterisierenden Zahlen 1—23 bei den kleineren Werten sehr gut übereinstimmen, während bei den höheren Unterschieden von 1—2 Einheiten auftraten. Diese Übereinstimmung erscheint hinreichend, da die beobachteten Differenzen an die Beobachtungsversuchsfehler (siehe oben!) heranreichen. Da außerdem auch bei den anderen beobachteten Erscheinungen (Klärung usw.) keine wichtigeren Unterschiede auftreten, kann von der Mitteilung dieser Kontrollversuche abgesehen werden. Diese Übereinstimmung gilt aber, worauf besonders hingewiesen sein soll, nicht für Lösungen, bei denen gerade äquivalente Mengen Chlorid und Silbernitrat zusammenkommen, also bei den Versuchen 10 a₁, o₄, b₁, c₄ und 11 a₂, o₂, b₂, c₂. Hier können je nach der Geschwindigkeit, mit der man das Silbernitrat zusetzt, und abhängig von kleinen Differenzen in der Menge des Zusatzes große, nicht reproduzierbare Unterschiede in den beobachteten Phänomenen auftreten, so daß hier die in der Tabelle angegebene Kennzeichnung als zufällig zu betrachten ist. Man wird nicht fehlgehen, wenn man diese Unsicherheit darauf zurückführt, daß hier die Bildung des Chlorsilbers in der Nähe des isoelektrischen Punktes erfolgt, die entstehende Sole daher, wie bekannt, besonders instabil sind.

Bei der Verwertung der Versuchsergebnisse zur Prüfung der Schutzkolloidwirkung des Thorhydroxyds ist vorerst zu berücksichtigen, daß sich die beiden thorfreen Vergleichslösungen (H Cl und K Cl) durchaus nicht gleich verhalten. Im großen und ganzen findet man zwar, daß sie nach 24 Stunden vollständig oder fast vollständig ausflocken (Ausnahmen bei sehr geringem Ag NO₃-zusatz die Versuche 10 b₁, 10 c₁, 11 b₁, 11 c₁), aber der zeitliche Verlauf bis zur Ausflockung ist je nach Temperatur und Konzentration ein anderer, ohne daß sich aus den Tabellenwerten in die Augen springende Gesetzmäßigkeiten ergeben würden. Zum Vergleich mit den Thorlösungen dürften zweckmäßiger die H Cl-lösungen heranzuziehen sein, da beide sauer sind, die Vorgänge also ähnlicher verlaufen werden als in den völlig neutralen K Cl-lösungen.

Diskussion der Resultate. Wir können nunmehr zur Diskussion des in der Tab. II niedergelegten Versuchsmaterials übergehen. Dazu führen wir zweckmäßig noch folgende Abkürzungen ein. Die den Solzustand charakterisierenden Zahlen 1—23 wollen wir Opaleszenzzahlen nennen und kurz mit Oz. bezeichnen, die verschiedenen Trübungsgrade O, OO, OOO im Gebiete echter Suspensionen mit Tg, Niederschlagsbildung mit Nb. und Schutzwirkung mit Schw. Wir stellen dann, ohne uns zu sehr ins einzelne zu verlieren, folgende Hauptergebnisse fest

Nr. der Lösung	Gelöstes Chlorid	cm ³ 0·01n AgNO ₃ zugesetzt	Mm AgCl ausgefällt	Zimmertemp. (ca. 20°): nach			
				1 Min.	1 Std.	3 Std.	24 Std. *)
9 a ₁	Th III	0·2	0·002	<1	1-2	1-2	1-2
a ₂		1	0·01	1-2	○	○○K	+++
a ₃		3	0·03	(12)○○	K+	+++	+++
a ₄		5	0·05	(23)○○○	K+	+++	+++
9 o ₁	Th IV	0·2	0·002	<1	1	1	1
o ₂		1	0·01	1	2	2	2
o ₃		3	0·03	3	6	7	7
o ₄		5	0·05	4	6	8	8
9 b ₁	H Cl	0·2	0·002	<1	1	1-2	+++
b ₂		1	0·01	1-2	4	○K	+++
b ₃		3	0·03	2	14	○○K	K++
b ₄		5	0·05	5	>23	○○○K	K++
9 c ₁	K Cl	0·2	0·002	<1	2	2	+++
c ₂		1	0·01	1	9	○○	+++
c ₃		3	0·03	1-2	16	○○K	K++
c ₄		5	0·05	4	>23	○○○K	K++
10 a ₁	Th III	0·2	0·002	<1	1-2	1	1
a ₂		1	0·01	3	10	○○K	++
a ₃		3	0·03	12	○○○	○○○K	++
a ₄		5	0·05	>23	K+	++	+++
10 o ₁	Th IV	0·2	0·002	<1	<1	<1	<1
o ₂		1	0·01	1	2	2	1-2
o ₃		3	0·03	3	4-5	6	8 K
o ₄		5	0·05	5	>23	○○○K	K+
10 b ₁	H Cl	0·2	0·002	1	1-2	2	2
b ₂		1	0·01	4	6	8 K	+
b ₃		3	0·03	5-6	10	14	+
b ₄		5	0·05	14	○○○K	K++	++
10 c ₁	K Cl	0·2	0·002	<1	1	1	1-2
c ₂		1	0·01	4	5	6	K+
c ₃		3	0·03	6	12	16	K+
c ₄		5	0·05	>23	○○○	K++	+++
11 a ₁	Th III	0·2	0·002	<1	1	1	1
a ₂		1	0·01	1	○○	○○○K	○○○K+
a ₃		3	"	1-2	6	6	○○+
a ₄		5	"	2	4	4	○○+
11 o ₁	Th IV	0·2	0·002	<1	<1	1	1
o ₂		1	0·01	1-2	4	○K	○K+
o ₃		3	"	2	6	8	○○
o ₄		5	"	1-2	6	8	K+
11 b ₁	H Cl	0·2	0·002	1	2	2	2
b ₂		1	0·01	2	○○	○○○K	++
b ₃		3	"	2	6	8	++
b ₄		5	"	1-2	4	6 K	++
11 c ₁	K Cl	0·2	0·002	1	1-2	2	2
c ₂		1	0·01	5	○○○K	K++	+++
c ₃		3	"	3	○○	K++	+++
c ₄		5	"	1-2	6	K++	+++

*) nach 3 Stunden auf Zimmertemp. abgekühlt.

II.

ca. 55°; nach				90°; nach			
1 Min.	1 Std.	3 Std.	24 Std. *)	1 Min.	1 Std.	3 Std.	24 Std. *)
1-2 6 11-12 22	2 6 ○○ ++	2 6 + ++	2 6 +++ +++	1-2 2-3 14 7	1-2 3 12 9	1-2 3 14 10	1-2 3 16 K 12
1 4 4 5	1 4 5 6	1-2 4 5 6-7	1 4 5 6	2 3 4 5	2 3 4 5	2 4 4 6	2 4 6 10
1 4 6 7	1-2 ○○ ○○○ ○○○	1-2 ++ +++ ++	+++ +++ +++ +++	1-2 7 10 12	○+ ○+ ++ ++	+++ +++ +++ +++	+++ +++ +++ +++
1 3 3 6	○ ○ ○○ ○○○	○ ○ ○○ +	+++ +++ +++ +++	1-2 6 8 10	○+ ○+ ++ ++	+++ +++ +++ +++	+++ +++ +++ +++
1-2 3 7 16	1-2 3 8 ○○○	1 3 10 ○○○	1 3 10 K+	1 3 6 16	1 3 6 ○○	1 4 6 ○○○	1 4 6 ○○○+
1 3 5 12	1 3 5 ○○○	1 3 5 ○○○	1 3 5 K+	1 3 8 13	1 3 8 >23	1 3 8 ○○○	1 3 K 8 K ○○○+
2 3 10 >23	2 ○ ○○ +++	○ ○+ ○○+ +++	+++ +++ ++ +++	2 8 18 ○○○	○ ○+ ○○+ +++	○ ++ ++ +++	+++ +++ ++ +++
2 2-3 12 >23	2 ○ ○○ +++	○ ○ ○○+ +++	+++ +++ ++ +++	1-2 8 >23 ○○○	2 ○ ○○+ +++	○ ++ ++ +++	○ ++ ++ +++
1 3 4 3	2 ○ ○○ ○	2 ○○ ○○ ○○	2 ○○ +++ +++	2 8 6-7 5	2 ++ ++ +++	+++ +++ ++ +++	+++ +++ +++ +++
1 3-4 3 3	1 2 3 ○ ○	1-2 3 ○○ ○○	2 ○○ +++ +++	2 7 6 5	2 8 ○ ○○	2 6 +++ +++	+++ +++ +++ +++
2 10 4 4	2 ○○ ○○ ○	○ + ++ ++	+++ +++ +++ +++	2 (10)○ 9 6	○ ++ ++ ++	+++ +++ +++ +++	+++ +++ +++ +++
1-2 6 6 4	2 ○○ ○○ ○	○ + +++ +++	+++ +++ +++ +++	2 3 (10)○ 8 8	○ ++ ++ ++	+++ +++ +++ +++	+++ +++ +++ +++

*) nach 3 Stunden auf Zimmertemp. abgekühlt.

1. Die zeitlichen Änderungen der Oz. können bei jedem Einzelversuch in weiten Grenzen variieren. Sie können fast konstant bleiben ($9\ o_2$), sie können langsam anwachsen ($9\ a_4, 90^\circ$), sie können auch innerhalb weniger Sekunden so rasch zunehmen, daß eine sichere Messung unmöglich ist ($9\ a_3, 9\ a_4, 20^\circ$). Zeitweise Abnahme der Oz. während des Versuches ist nur ganz vereinzelt zu beobachten ($9\ a_3, 90^\circ$) es handelt sich dabei stets nur um sehr kleine Differenzen, die entweder an die Meßfehler heranreichen oder vielleicht auch auf mangelhafter Durchmischung beruhen.

2. Der „Umschlag“ aus dem Solzustand ins Suspensionsgebiet kann von jeder Oz. aus erfolgen ($9\ b_2, b_3, b_4, 20^\circ, 3h$). Auch die Tg können, so lange keine Nb. auftritt, konstant bleiben ($10\ c_1, 90^\circ$) oder zunehmen ($10\ a_4, 90^\circ$).

3. Die Nb. findet immer aus dem Suspensionsgebiet, nie aus dem Solzustand direkt statt, sie ist aus jeder der drei Tg. möglich und kann wieder eine Abnahme des Tg. zur Folge haben; bei völliger Ausflockung (+++) wird natürlich die Lösung wieder ganz oder beinahe ganz klar. Dagegen wird eine Klärung in den oberen Schichten (K) bisweilen auch im Solzustand beobachtet ($10\ o_2, o_3, 90^\circ$).

4. Die Schw. bei Gegenwart von Thorsalzen kann sich in verschiedenen Graden dokumentieren. Sie kann darin bestehen, daß die Oz. niedrig sind und sich nur wenig ändern, oder daß der „Umschlag“ ins Suspensionsgebiet ausbleibt oder verzögert wird, oder daß die Nb. ausbleibt, später eintritt bzw. unvollständiger ist — alles im Vergleich zu den entsprechenden H Cl- oder K Cl-lösungen. Für alle Stufen der Schw. finden sich in der Tabelle Beispiele, im speziellen sei folgende Übersicht gegeben.

5. Im Gebiete der konz., $0.025\ n$ Lösungen (9) steigen die Oz. stets mit wachsendem $Ag\ NO_3$ -zusatz, also vermehrter $Ag\ Cl$ -bildung. Man erkennt, daß die Lösungen des Präp. III ($9\ a$) bei 20° infolge zu geringer Hydrolyse soviel wie gar keine Schw. äußern; im Gegenteil, die $Ag\ Cl$ -fällung erfolgt anscheinend energischer als in den entsprechenden H Cl- und K Cl-lösungen ($9\ b$ und $9\ c$). Vielleicht ist dies auf die fällende Wirkung des nicht hydrolysierten Thorsalzanteils zurückzuführen. Bei höheren Temperaturen jedoch, schon bei 55° und noch mehr bei 90° wächst infolge steigender Hydrolyse der Th $(OH)_4$ -gehalt und parallel damit die Schw. bedeutend an. Bei 90° bleibt die $Ag\ Cl$ -fällung völlig im Gebiete der kolloiden Lösung stecken.

6. Im selben Gebiete (9) schützt in den entsprechenden Lösungen des Präp. Th. IV ($9\ o$) das schon bei 20° vorhandene Th $(OH)_4$ ausgezeichnet. Der Einfluß der Temperatursteigerung macht sich daher längst nicht in dem Maße bemerkbar wie beim Präp. Th. III. Durchwegs sind die Lösungen $9\ o$ in ihrer Schw.

den Lösungen 9 a bedeutend überlegen, nirgends ist ein „Umschlag“ oder gar Nb. zu konstatieren.

7. Auch für das Gebiet der mittleren Konzentration (10) gilt das in 5. und 6. Gesagte. Obwohl hier der Gehalt an Thorsalz auf $\frac{1}{5}$ herabgesetzt ist, macht sich ihre Schw. ausgezeichnet bemerkbar. Wenn man aus den früher angeführten Gründen (Nähe des isoelektrischen Punktes) von den Lösungen a_4 bis c_4 absieht, bilden sich beim Th. III bei 55° und 90° , beim Th. IV bei allen drei Temperaturen stets nur Chlorsilbersole ohne Andeutung von „Umschlag“ und Nb. Und selbst im Gebiete äquivalenter Chlorsilberfällung (a_4 bis c_4), wo die Dispersitätsverminderung über das Solgebiet hinausgeht, ist deutlich der Unterschied gegen die entsprechenden HCl- und KCl-lösungen bemerkbar

8. Im verdünntesten Gebiete (11) ist die Konzentration an Thorsalz eine schon sehr geringe, (nur $\frac{1}{25}$ von der bei den Versuchen 9), demnach von vornherein undeutlichen Schw. zu erwarten. Dazu kommt, daß der AgNO_3 -zusatz nur bei den Lösungen $a_1 - c_1$ in ungenügender Menge, dagegen bei $a_2 - c_2$ in äquivalenter Menge (besonders ungünstig!), und bei $a_3 - c_3$ und $a_4 - c_4$ gar im Überschuß erfolgt. Es kommt hier nach 24 Stunden immer zu weitgehender Dispersitätsverminderung bis zur Nb. Trotzdem ist bei den Versuchen mit 0.2 und 1 cm^3 AgNO_3 -zusatz deutlich die Schw. des Thorgehaltenes zu konstatieren an der Verzögerung beim Auftreten von „Umschlag“ und Nb.

9. Der Endzustand im selben Gebiet (11) ist bei 55° fast immer, bei 90° stets vollständige Ausflockung (+++), es ist also zum Schluß überhaupt keine Schw. mehr konstatierbar. Dies hat einen besonderen Grund. Durch die große Verdünnung und hohe Temperatur tritt sehr weitgehende Hydrolyse ein und für das entstandene Hydroxydsol (ca. 0.001 n) ist die Konzentration des zugesetzten Silbernitrats (0.01 n) schon zu hoch, letzteres wirkt als Fällungsmittel und es kommt zur Ausflockung nicht nur des gebildeten Chlorsilbers, sondern auch des Thorhydroxyds.

Wir haben dies an einigen mit größerer Menge Lösung angestellten Versuchen direkt nachweisen können, der Niederschlag bestand hier aus AgCl und Th(OH)_4 , ersteres läßt sich leicht mit Ammoniak oder Thiosulfat, letzteres mit verd. Salpetersäure herauslösen. Auch kann man das Th(OH)_4 allein ausfällen, wenn man statt des AgNO_3 ein anderes Nitrat, z. B. KNO_3 verwendet.

10. Auch bei unsern Versuchen mit diesen verdünntesten Lösungen zeigt sich die bekannte Erscheinung, daß der Zusatz der äquivalenten Menge Silbernitrat (11 $a_2 - c_2$) eine besondere Instabilität des entstandenen AgCl -sols bedingt, bei größerem

Zusatz (II $a_3 - c_3$ u. $a_4 - c_4$) ist vielfach schwächere Trübung, verzögerter „Umschlag“ und Nb. wahrzunehmen.

Versuche mit Thorbromid.

Präparate. Ihre Herstellung erfolgte in analoger Weise, wie beim Thorchlorid angegeben. Zur Verwendung gelangten drei Präparate.

Das erste (Th V) hatte einen Thorgehalt von 41·5 % und einen Bromgehalt von 41·4 %, seine empirische Zusammensetzung entspricht der Formel: Th Br_4 0·13 Th (OH)_4 9·95 H_2O . Durch verschieden langes Erhitzen auf 150—160° wurden zwei bromärmere Produkte dargestellt von der Zusammensetzung

Th VI	Th Br_4 0·434	Th (OH)_4	$x \text{H}_2\text{O}$ und
Th VII	Th Br_4 0·91	Th (OH)_4	1·03 H_2O .

Aus diesen 3 Präparaten wurden wieder 3 Stammlösungen bereitet, die ca. 0·2 n an Brom waren, aus

Th V	Lösung f	0·1983 n,	
Th VI	g	0·1996 n,	
Th VII	h	0·1987 n.	

Bei praktisch gleichem Bromgehalt ist das Verhältnis der drei Gesamtthorgehalte in den 3 Lösungen annähernd $2\frac{1}{3} : 3 : 4$, das Verhältnis der überschüssigen Thorhydroxydgehalte ca. $1 : 3\frac{1}{3} : 7$. Zum Vergleich wurde ferner ein 0·2 n H Br- und eine 0·2 n K Br-lösung bereitet und zur Bromsilberfällung diente wieder eine $\frac{1}{100}$ n Ag NO_3 -lösung.

Versuchsordnung und Meßmethode. Diese waren die gleichen wie bei den Versuchen mit Thorchlorid. Trotz der schwachgelblichen Eigenfarbe des Ag Br erwiesen sich die Rauchgläser noch als sehr gut brauchbar. Wichtig ist Folgendes: Bei der Ag Br-fällung tritt in den studierten Bromidlösungen (wieder 0·025, 0·005, 0·001 n) der „Umschlag“ und die Bildung weniger disperser echter Suspensionen (O, OO, OOO) viel seltener auf als bei den analogen Chloridlösungen, es mag dies mit der viel geringeren Löslichkeit des Bromsilbers zusammenhängen. Dafür wurde hier außer der Nb. aus dem Suspensionsgebiet (+, ++, +++) Klärung in den oberen Schichten und Sedimentation schon im Gebiete des Solzustandes beobachtet. Das gebildete Sediment ist sehr fein und fließt beim Neigen des Röhrchens im Gegensatz zur groben, flockigen Nb. Der Beginn der Sedimentation ist besonders bei den konzentrierteren Solen unsicher zu bestimmen, es soll dafür das Zeichen (X) gebraucht werden. Deutlicher Sedimentationsbeginn wird mit X, fortgeschrittene mit X X bezeichnet. Letztere wird schon selten beobachtet, eine völlige X X X überhaupt niemals. Auch der Be-

ginn des „Umschlages“ ist nicht so leicht zu konstatieren wie bei den Chloridlösungen, in zweifelhaften Fällen wurde das Zeichen (O) gewählt. Ferner zeigt sich bei manchen Versuchen, daß die Trübung kontinuierlich von der fast klaren Oberfläche bis zum Boden zunimmt, also schlecht meßbar ist, es wird dafür das Zeichen † gebraucht. Zusammenfassend ergibt sich also, daß die Beschreibung der Versuche bei den Bromidlösungen etwas komplizierter ist als bei den Chloridlösungen, da außer den Oz., den Tz., den Nb.-bezeichnungen und dem Zeichen K für Klärung noch die „Sedimentationsgrade“ (X), X, X X und das Zeichen für oben beschriebenes Phänomen gebraucht werden.

Versuchsergebnisse. Die mit Bromiden angestellten systematischen Versuche sind in den Tabellen III a ($0\cdot025$ n), III b ($0\cdot005$ n), III c ($0\cdot001$ n) niedergelegt. Die Bedeutung der einzelnen Spalten ist die gleiche wie bei Tab. II, nur wurden die Messungen öfters ausgeführt als bei den Chloridlösungen und auch die Schlußbeobachtung immer bei den betreffenden Temperaturen gemacht. Wie bei den Chloridlösungen zeigte sich auch hier überall dort, wo gerade äquivalente Mengen von Halogen und Silbersalz zusammen kommen, eine große Variabilität in den beobachteten Erscheinungen. Um dies zu zeigen, wurden deshalb die Versuche $13 f_4 - k_4$, sowie $14 f_2 - k_2$ stets je dreimal ausgeführt, u. zw. mit der genau äquivalenten Silbernitratmenge, so wie mit etwas kleinerer und etwas größerer. Wie man aus den Tabellen III b und c ersieht, ist bei diesen Fällungen in der Nähe des isoelektrischen Punktes die Charakterisierung der Versuche sehr unsicher, die kleinen Differenzen in den zugesetzten Silbernitratmengen werden bisweilen von einer totalen Änderung des Bildes begleitet. Man vergleiche dazu z. B. die drei Lösungen $13 f_4$ oder gar $13 k_4$ nach einer Minute.

Was das Verhalten der beiden Vergleichslösungen von H Br und K Br betrifft, so zeigt sich hier in ausgesprochenerer Weise als bei den Chloriden die Tendenz des Neutralsalzes zur Bildung und längeren Haltbarkeit der kolloiden Ag Br-Lösung, während in saurer Lösung die Dispersitätsverminderung mit der Zeit im allgemeinen rascher verläuft. Zum Vergleich betreffs der Schw. empfiehlt sich wieder mehr die H Br-Lösung, da ja auch die Thorbromidlösungen nicht neutral, sondern sauer sind.

Diskussion der Resultate. Im Anschluß an die 10 Diskussionspunkte zu Tabelle II können wir uns hier jetzt kürzer fassen:

1. Gilt auch hier.
2. Gilt ebenfalls hier, nur erfolgt, wie schon bemerkt, der „Umschlag“ seltener.
3. Gilt unverändert. Es kommt aber neu hinzu die von der Nb. verschiedene, aus dem Solzustande erfolgende Sedimentation, bezeichnet durch (X), X, X X.

4. Gilt auch hier.
5. Im konzentriertesten Gebiete 12 (0·025 n), Tab. III a, zeigen innerhalb der ersten Stunden die drei Thorlösungen gegen die entsprechenden von K Br bei 20° keine großen Unterschiede, bei 55° wird die Schw. deutlicher, bei 90° ausgesprochen; gegen die entsprechenden H Br-lösungen sind die Unterschiede bei allen 3 Temperaturen sehr bedeutend. Der Endzustand nach 1—2 Tagen ist bei beiden Vergleichslösungen der der völligen oder fast völligen Ausflockung, während diese bei den 3 Thorlösungen niemals beobachtet wird: Die Lösungen bleiben hier immer im Solzustande stecken.
6. Bemerkenswert ist dabei, daß zwischen den 3 Thorsalzen selbst keine großen Unterschiede auftreten. Das würde dafür sprechen, daß die Schw. hauptsächlich dem durch Hydrolyse frisch gebildeten $\text{Th}(\text{OH})_4$, weniger dem vom Anfang an vorhandenen zukommt. Doch bedenke man, daß die Oz. keineswegs durch das disperse Ag Br allein bestimmt zu sein brauchen, sie können auch durch den Gesamtthorhydroxydgehalt in nicht näher bekannter Weise beeinflußt werden.
7. Im Gebiete mittlerer (0·005 n) Lösungen (13), Tab. III b, liegen die Verhältnisse komplizierter. Die K Br-lösung liefert schon für sich allein bei 20° ziemlich haltbare Sole (ausgenommen wieder beim isoelektrischen Punkt), und erst bei 55° und 90° werden diese zum Schluß ausgeflockt. Die H Br enthaltenden Lösungen sind unter allen Bedingungen nicht haltbar und flocken rasch aus. Zwischen den drei Thorpräparaten ist kein großer Unterschied, die mit ihnen versetzten Lösungen weisen bei 20° und 55° bis zum Schluß gute Schw. auf und bleiben im Solzustande stecken, bei 90° dagegen werden auch sie zum Schluß größtenteils ausgeflockt, die dispersitätsvermindernde Wirkung der hohen Temperatur ist stärker als der Schw. des ohnehin nur in geringer Konzentration vorhandenen Thorhydroxyds. Wie früher, muß auch hier aus den gleichen Gründen von jenen Versuchen abgesehen werden, bei denen äquivalenter Ag NO_3 -zusatz erfolgt (13 f₄ — k₄).
8. Im verdünntesten Gebiet (0·001 n), (14), Tab. III c, kann sich nurmehr sehr wenig $\text{Th}(\text{OH})_4$ bilden, das für die Schw. in Betracht kommt. Bei 20° verhalten sich alle fünf Lösungen ungefähr gleich gut, bei 55° ist die Schw. von Th VI und VII, sowohl was den Verlauf als auch den Endzustand anlangt, ausgesprochen gut. Auch bei 90° halten sich die thorhaltigen Lösungen besser als die Ver-

gleichlösungen, aber der Endzustand ist doch in der Regel die Ausflockung. Es ist die Konzentration des AgNO_3 ($\frac{1}{100} n$) für alle diese Lösungen schon zu stark, außerdem ist die Menge des Silbernitrats in der Mehrzahl der Versuche im Überschuß, so daß, unterstützt von der hohen Temperatur

9. das Hydroxyd mit dem Ag Br ausgeflockt wird. Dabei zeigt sich noch folgendes Phänomen. Die Ag Br -Niederschläge aus den H Br - und K Br -Lösungen färben sich unter dem Einfluß des Lichtes tief rotviolett an, während die aus den Thorlösungen weiß, schwach gelblich oder schwach rötlich gefärbt sind. Man kann dies, worauf uns Herr Dr. Zocher, Berlin, aufmerksam gemacht hat, dadurch erklären, daß die ersteren viel grobkörniger, also lichtempfindlicher sind, während letztere durch das Th(OH)_4 -Gel geschützt feinkörniger, somit weniger lichtempfindlich sind.
10. Gilt auch hier.

Schluß.

Der Inhalt der vorliegenden Arbeit kann kurz folgendermaßen zusammengefaßt werden: Es wurde an einem größeren Versuchsmaterial gezeigt, daß die Gegenwart von Thorsalzen, bzw. des aus diesen durch Hydrolyse gebildeten kolloiden Thorhydroxyds bei der Fällung verschiedener Niederschläge eine ausgesprochene Schutzwirkung ausübt. Diese Schutzwirkung wurde des Näheren bei der Halogensilberfällung untersucht.

Wir sind daran, diese Untersuchungen auch auf andere Fällungen, besonders die der Erdalkalisulfate und des Bleisulfats auszudehnen und auch andere Hydroxyde, vor allem Zirkonhydroxyd, auf ihre Schutzwirkung hin zu prüfen.

Zum Schlusse erlauben wir uns, Herrn Prof. Dr. V Rothmund für sein Interesse an der vorliegenden Untersuchung unseren Dank auszusprechen.

Prag, Ende Juni 1924.

Phys.-chem. Institut der deutschen Universität.

Anmerkungen:

- ¹⁾ Vgl. dazu van' t Hoff, Arch. néerl. [II] 6, 471 (1901); auch Carl l. Wagner, Z. f. physik. Chem. 71, 414 und 433, (1910). — ²⁾ Abegg-Auerbach's Handbuch d. anorg. Chemie, (im folgenden einfach zitiert unter „Abegg“), III, 2, pag. 831, 832, 841. — ³⁾ Z. Anorg. Chem. 57, 378, (1908). — ⁴⁾ Abegg III, 2, 501 ff. — ⁵⁾ Z. Anorg. Chem. 27, 51, (1901). — ⁶⁾ Abegg III, 2, 906. — ⁷⁾ Z. Anorg. Chem. 43, 89, (1905). — ⁸⁾ Z. Anorg. Chem. 46, 451, (1905). — ⁹⁾ Abegg II, 2, 275. — ¹⁰⁾ Zsigmondy, Kolloidchemie, III. Aufl., pag. 261. — ¹¹⁾ Zsigmondy, Kolloidchemie, III. Aufl., pag. 175. — ¹²⁾ Zsigmondy, Kolloidchemie, III. Aufl., pag. 212. — ¹³⁾ Z. Anorg. Chem. 132, 1 ff., (1923).

Nr. der I.	-Gelöstes Bromid	cm ³ 0.01 n AgNO ₃ zuge-setzt	Millimole Ag Br aus-gefällt	Zimmertemperatur (ca. 20°)						ca. 55°					ca. 90°										
				nach 1 Minute	nach 30 Minut.	nach 1 Stunde	nach 3 Stund.	nach 5 Stund.	nach 1 Tag	nach 2 Tagen	nach 1 Minute	nach 30 Minut.	nach 1 Stunde	nach 3 Stund.	nach 7 Stund.	nach 1 Tag	nach 1 Minute	nach 30 Minut.	nach 1 Stunde	nach 3 Stund.	nach 7 Stund.				
14 f ₁	Th V.	0.2	0.002	Spur	<<1	<<1	<1	<1	<1	<1	1(X)	<<1	<1	<1	1	1	1	<1	fast 1	1	1	+++			
				f ₂	0.9	0.01	<<1	1	fast 1	1	1	3 K(X)	4-5 K X	<<1	1	1	2	2 X	2 O+	1	2	2-3	1-3 X	+++	
				f ₃	1	0.01	<<1	1	fast 1	1-2	2-3	9 K X	10 K X	<<1	4	4(O)	4(O) +	O+	2 O+	1-2	2-3	3	2-3 X	3 X	
				f ₃	1.1	0.01	<1	1	1-2	2-3	4	9 K X	10 K X	fast 1	4	4	4	4	3(O) X	3 O+	1	5	5	5 X	+++
				f ₃	3	0.01	<<1	1	fast 1	fast 2	2	5 K X	6 K X	<<1	4	6	10	12(O) X	OO+	1	14(O)	OO	OO+	+++	
f ₄	5	0.01	<<1	<1	fast 1	1-2	2	3 K(X)	4 K(X)	<<1	4	9-10	11	OO(+)	1	13(O)	OO	OO+	+++						
14 g ₁	Th VI.	0.2	0.002	Spur	Spur	<<1	<1	<1	fast 1	4 K X	<<1	<1	<1	1	1	1	<1	1	1	1	1(O) X				
				g ₂	0.9	0.01	<<1	<1	<1	fast 1	1	3-4 K(X)	3 K X	<<1	1	1	3	3 X	5 X	1	3	3	2-3 X	+++	
				g ₂	1	0.01	<<1	<1	<1	fast 1	1-2	5 K X	6 K X	<<1	2	3	5(X)	4(O) X	5 O+	1-2	3	3-4(O)	+++	+++	
				g ₂	1.1	0.01	<1	1	1-2	2-3	4	8 K X	9 K X	fast 1	3	3-4	4	4 X	5 X	fast 2	5	6	5-6 X	+++	
				g ₃	3	0.01	<<1	<1	<1	1	1-2	4-5 K(X)	6 K X	<<1	4	6	10(X)	13 X	OO+	1	14(O)	OO	OO+	OO+	
g ₄	5	0.01	<<1	<1	<1	1	1-2	4 K(X)	6 K X	<<1	4	5	10	11	OO(+)	<1	11(O)	OO	+++	+++					
14 h ₁	Th VII.	0.2	0.002	Spur	Spur	<<1	<<1	<<1	fast 1	1 K X	<<1	<1	<1	1	1	1	<<1	1	1	1	1(O) X				
				h ₂	0.9	0.01	<<1	<1	<1	<1	1	2-3 K	3 K X	<<1	st 1	fast 2	4	4(X)	4-5 X	<1	2	2	1-2 X	3 X	
				h ₂	1	0.01	<<1	<1	<1	<1	1-2	6 K X	6 K X	<<1	1	2-3	5(X)	5 X	3 O+	1	3	3	2-3 X	3 X	
				h ₂	1.1	0.01	<<1	fast 1	1-2	2-3	3	6 K X	7 K X	fast 1	4	4-5	4-5	4 X	3-4 X	1	4	4(O) X	4(O) X	4 O+	
				h ₃	3	0.01	<<1	<1	<1	1	fast 2	4 K(X)	6 K X	<<1	3	10	O+	OO+	<1	13(O)	OO	OO+	OO+		
h ₄	5	0.01	Spur	<1	<1	1	fast 2	3-4 K(X)	5 K X	<<1	4	10	9	OO(+)	<1	12(O)	OO	OO+	OO+						
14 i ₁	HBr	0.2	0.002	<<1	<<1	<1	<1	<1	1 K	1-2 K X	<<1	st 1	1	1	1	1	4	O	O	O+	+++				
				i ₂	0.9	0.01	<1	fast 1	1	fast 2	2	3 K(X)	1-3 K X	1-4	4-5	5	5-6(X)	5 X	7	12	14	12 X	10(O) X		
				i ₂	1	0.01	1	2-3	3-4	6	6 K	8 K X	6 K X ↓	fast 2	6	7	8	-	-	10	20	16 X	14(O) X	12(O) X	
				i ₂	1.1	0.01	1	2	2-3	4	5 K	10 K X	12 K X ↓	13	O	+	+	+	+	18	O	+++	+++	+++	
				i ₃	3	0.01	<1	1	fast 1	2	2-3 K	5 K(X) ↓	8 K X ↓	fast 2	5	8	11	10	OO++	5	14(O)	OO+	+++	+++	
i ₄	5	0.01	<1	1	1	2	3 K	6 K(X) ↓	8 K X ↓	1	4	6	9(O)	O+	+++	3	12(O)	OO+	+++	+++					
14 k ₁	KBr	0.2	0.002	<1	<1	<1	<1	fast 1	1 K	1-2 K X	<1	2	1-2	1-2	2	O++	2	2	2 3	1(O) X	1 O+				
				k ₂	0.9	0.01	<1	fast 1	1-2	2	1 K(X)	6 K X	1-2	5	8	8	8	10 X	7	11	12 X	12(O) X	8 O+		
				k ₂	1	0.01	1	4	6	9	10 K	14 K X ↓	14 K X ↓	1-2	16	20	18 X	18 X	16 X	10	20	22 X	OO+	OO+	
				k ₂	1.1	0.01	<1	2	2	4	5 K	9 K X ↓	12 K X ↓	2+	+	+	+	+	+	12	OO+	OO+	OO+	+++	
				k ₃	3	0.01	<1	<1	<1	2	2-3 K	6 K(X)	9 K X ↓	fast 2	6	7	+	+	+	5	OO+	OO++	+++	+++	
k ₄	5	0.01	<1	1	1	2	3 K	8 K(X)	O++	1	6	6(O)	O++	+++	3	OO+	OO++	+++	+++						

Nr. der Lös.	Gelöstes Bromid	cm ³ 0'01 n AgNO ₃ zugeetzt	Millimole Ag Br ausgefällt	Zimmertemperatur (ca. 20°)							ca. 55°						ca. 90°						
				nach 1 Minute	nach 30 Minut.	nach 1 Stunde	nach 3 Stund.	nach 5 Stund.	nach 1 Tag	nach 2 Tagen	nach 1 Minute	nach 1 Stunde	nach 3 Stund.	nach 5 Stund.	nach 1 Tag	nach 2 Tagen	nach 1 Minute	nach 30 Minut.	nach 1 Stunde	nach 3 Stund.	nach 5 Stund.	nach 10 Stund.	
13 f ₁	Th V.	0'2	0'002	<1	fast 1	1	1	1	1-2 K	1 K X	<1	1	1	1	1	1 X	<1	1	1	1(O)	1-2(O)	+	
f ₂		1	0'01	1	2	2-3	4	6(K)	10 K	9 K X	1	4	4	4 X	4 X	4 X	1	4	4(O)	O+	O+	O+	
f ₃		3	0'03	3-4	5	6	9	12(K)	20 K	20 K X	2	4	6	8	10 X	10 X	1-2	12	16(O)	OOO+	OO+	OO	
f ₄		4'8	0'05	8	OOO	OOOK	OOOK	K++	+++	+++	3	9	18(X)	22 X	≥23 X	≥23 X	2	15-16	OOO	OOO+	OOO+	OOO+	
f ₄		5		20	OOO	OOOK	+++	+++	+++	+++	+++	O	O	OO+	OO+	OO+	OO+	2	O	O+	O+	O+	
f ₄		5'2		5	6	9	11	14	22 K	>23 K X	4	>23	≥23	≥23 X	≥23(X)	≥23(X)	2	8	8	8	O	O+	
13 g ₁	Th VI.	0'2	0'002	<1	1	<1	<1	<1	1 K	1 K X	<1	<	1	1	1	1 2	<1	1	1(O)	1(O)	1(O)	+	
g ₂		1	0'01	<1	1	fast 2	2	3-4	4-5 K(X)	5 K X	fast 1	4	5	4-5(X)	5(X)	6(X)	1	5	5(O)	6(O)	6(O)	6(O)+	
g ₃		3	0'03	fast 1	1	fast 2	3	4	7 K(X)	9 K X	1	3	6-7	10-11	11(X)	10 X	1-2	13	14(O)	O++	O++	O++	
g ₄		4'8	0'05	2	1-2	2	3-4	4	9 K(X)	12 K X	1-2	10	22 X	≥23 X	≥23 X	≥23 X	fast 2	18	OOO	OOO+	OOO+	+++	
g ₄		5		1	2-3	3	4	O+	O+	O++	fast 2	16(O)	OOO	OOO+	OOO+	OOO+	OOO+	fast 2	16(O)	OOO	OOO+	OOO+	OOO+
g ₄		5'2		2-3	3-4	8	14	20 K(X)	≥23 K X	2-3	7	8-9	10	13(X)	12 X	fast 2	9	OO+	OO+	OO+	OO+	OO+	
13 h ₁	Th VII.	0'2	0'002	Spur	<1	<1	<1	<1	1-2 K	1 K X	Spur	1	1	1	1	1-2	Spur	1	1-2	1-2	1-2	1-2(X)	
h ₂		1	0'01	<1	<1	fast 1	3	4	7 K	6 K X	<1	4-5	5	5	4(X)	6(X)	<1	8	7(X)	7(O)(X)	7(O)X	8(O)X	
h ₃		3	0'03	<1	1	1	4	8	14 K X	12 K X	<1	9	12	13-14	12 X	14 X	<1	20	19(X)	≥23 X	≥23 X	≥23 X	
h ₄		4'8	0'05	<1	1	fast 2	4	4	8 K(X)	12 K X	1-2	12	20 X	23 X	≥23 X	≥23 X	1	≥23	≥23(O)	(OOO + (OOO) +	OOO+		
h ₄		5		<1	1	2	9	16	20 K X	20 K X	1-2	4(O)	O++	O++	O++	O++	1-2	≥23(O)	≥23(O)X	OO+	OO+	OO+	
h ₄		5'2		1	1	fast 2	8	13	20 K X	22 K X	fast 2	20	22	22	22(X)	20 X	1-2	20	20	22	>23	>23 X	
13 i ₁	HBr	0'2	0'002	3	O	OK	OK+	+++	+++	+++	2-3	O	O++	+++	+++	+++	3	O(+)	+++	+++	+++	+++	
i ₂		1	0'01	12	OO	OOK	+++	+++	+++	+++	7-8	O	OOK	+++	+++	+++	6-7	O++	+++	+++	+++	+++	
i ₃		3	0'03	6O	OOOK	OOK	+++	+++	+++	+++	3	8	12	14 X	+++	+++	8-9	O++	+++	+++	+++	+++	
i ₄		4'8	0'05	—	—	—	—	—	—	—	OOO	OO	+++	+++	+++	+++	13	O++	+++	+++	+++	+++	
i ₄		5		8O	OOOK	OOK	+++	+++	+++	+++	+++	6	OO	+++	+++	+++	+++	20	OO++	+++	+++	+++	+++
i ₄		5'2		—	—	—	—	—	—	—	—	>16	++	+++	+++	+++	+++	OOO	+++	+++	+++	+++	+++
13 k ₁	KBr	0'2	0'002	<1	<1	<1	1	<1	1-2 K	+++	<1	1	1	1	1(O)	+++	<1	2	2(O)	O++	+++	+++	
k ₂		1	0'01	fast 1	fast 1	1	2	2	4 K X	5 K X	1	4	7	8	5(O)X	O+	1-2	9	9(O)X	OO++	OO++	OO++	
k ₃		3	0'03	1	1	2	3	6	10 K X	14 K X	4	8	13	14	15(O)X	OO+	7	22	>23	≥23	≥23(O)	≥23(O)	
k ₄		4'8	0'05	3	4	6	6	8	10 K X	14 K X	9	20	20-21 X	22 X	≥23 X	?	9	≥23	OOO+	OOO+	OOO+	OOO+	
k ₄		5		OO+	OO+	+++	+++	+++	+++	+++	+++	OOO	++	+++	+++	+++	+++	18-20	OOO+	OOO+	OOO+	OOO+	
k ₄		5'2		3	5	8	12	14-16 K	>23 K X	≥23 K X	12	OO	++	+++	+++	+++	+++	>23	+++	+++	+++	+++	+++

Nr. der Lös.	Gelöstes Bromid	cm ³ 0·01 n AgNO ₃ zugesetzt	Millimole AgBr ausgefällt	Zimmertemperatur (ca. 20°)						ca. 55°						ca. 90°							
				nach 1 Minute	nach 30 Minut.	nach 1 Stunde	nach 3 Stund.	nach 5 Stund.	nach 1 Tag	nach 2 Tagen	nach 1 Minute	nach 30 Minut.	nach 1 Stunde	nach 3 Stund.	nach 10 Stund.	nach 1 Tag	nach 2 Tagen	nach 1 Minute	nach 30 Minut.	nach 1 Stunde	nach 3 Stund.	nach 8 Stund.	nach 1 Tag
12 f ₁ f ₂ f ₃ f ₄	Th V.	0·2 1 3 5	0·002 0·01 0·03 0·05	≪1 <1 2 3	1 3 8 12	1 4 12 16	1 7 20 >23	1 7 20 ≧23(X)	1-2 4K(X) 20K(X) ≧23X	1-2K 3KX 10KX ≧23KXX	<1 1 3 3	1 8 >23 >23	1-2 8 ≧23 ≧23	1-2 5X 16X ≧23X	1-2 5X 14X 22X	1-2 5X 12X 20X	1-2 5X 12X 18X	1 5 8 9	1 6 14 18	1 7 14 18-20	1 6 14 18	1 6(X) 14(X) 16X	1-2X 6X 14X 18X
12 g ₁ g ₂ g ₃ g ₄	Th VI.	0·2 1 3 5	0·002 0·01 0·03 0·05	≪1 <1 <1 <1	1 5 6 8	1 5 10 11	1-2 7-8 14 18	1-2 7-8 16(X) 20(X)	1-2K 6K(X) 8KX 16KX	1-2K 6KX 10KX 14KXX	<1 1-2 2 2-3	1-2 6 14 18	2 7 14 18-20	2 6 11 20	2(X) 4X 10X 20X	1-2(X) 4X 11X 18X	1-2X 4X 10-11X 16X	1 4-5 5 7-8	1 6 14 18	1 6 14 20X	1 5 12(X) 20X	1 5X 12X ≧23X	2X 6X 12X ≧23X
12 h ₁ h ₂ h ₃ h ₄	Th VII.	0·2 1 3 '	0·002 0·01 0·03 0·05	≪1 <1 <1 <2	<1 3 6 8-9	1 5 12 16	1-2 7-8 14 20	1-2 7-8 16(X) 22(X)	2K 6K(X) 12K 18K(X)	1-2K 6KX 10KX 18-20KXX	<1 <1 1-2 1-2	1 6 14 18	2 5 10-12 16	2 5 12 14-16	1-2(X) 4X 10X 14X	1-2(X) 4X 10X 13X	1-2(X) 4X 9X 12X	<1 3 7 8	1 3 14 20	1 3 14 21	1 3 12 >23	- 3-4 14X >23X	- 3-4(X) 13X ≧23X
12 i ₁ i ₂ i ₃ i ₄	HBr	0·2 1 3 5	0·002 0·01 0·03 0·05	2-3 10 3 4	○ ○○ ○○○ 12	○ ○○K ○○K+ 20	○++K ○○++K +++ >23	+++ +++ +++ ≧23X	+++ +++ +++ ≧23KX	+++ +++ +++ +++	4 20 3 5	○(+) ○K+ 20 ○+	○+ ○○+ 18 +++	+++ +++ 12X +++	+++ +++ +++ +++	+++ +++ +++ +++	+++ +++ +++ +++	(3)○ ○○ 16 10	(4)○ ○○++ ○○++ >23	○++ +++ +++ ○○++	○++ +++ +++ +++	+++ +++ +++ +++	+++ +++ +++ +++
12 k ₁ k ₂ k ₃ k ₄	KBr	0·2 1 3 5	0·002 0·01 0·03 0·05	≪1 <1 1 fast 2	1 4 7-8 10	1 6-7 12 16	1-2 10 20 >23	1-2 12 ≧23(X) ≧23(X)	1-2K 8K(X) ≧23KX ≧23KX	1-2K ○○K+ ○○K+ ○○○K+	<1 1-2 2-3 2-3	2 9 18 22	2 9 20 23	(2)+ (8)+ 18(X) ≧23(X)	+++ (3)+ 16XX 23XX	+++ ○++ ○++ ○○++	+++ +++ +++ +++	1 4 7 8	1-2 7 18 ≧23	1-2(○) ○+ ○○+ ≧23(○)+	++ ++ ○○++ ○○++	+++ +++ +++ +++	+++ +++ +++ +++

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Lotos - Zeitschrift fuer Naturwissenschaften](#)

Jahr/Year: 1924

Band/Volume: [72](#)

Autor(en)/Author(s): Wagner Carl L., Hauffen Chr.

Artikel/Article: [Ueber Verzögerungserscheinungen, welche bei der Fällung von Niederschlägen in Gegenwart von Thorsalzen auftreten 257-275](#)