Zur Durchführung des Vergleiches mit den Überführungszahlen des Ferroions mußten also namentlich für geringere Konzentrationen neue Zahlen beschafft werden. Dies geschah nach dem Hittorf'schen Verfahren und mit der auch von Frau Marinković benutzten Versuchsanordnung.

Da Eisenchloridlösungen hydrolytische Spaltung erleiden, so konnte diese bei der Bestimmung der Überführungszahl Verwicklungen bedingen. Nach Goodwin[1] ist allerdings in konzentrierteren Lösungen die Hydrolyse, die hauptsächlich nach der Gleichung verläuft:

$$FeCl_3 + H_2O = Fe(OH)^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} + 3Cl',$$

noch ziemlich gering; sie beträgt bei einer Verdünnung von 6·67 *l* erst 2%, wächst aber mit steigender Verdünnung dann sehr rasch. In den verdünntesten Lösungen wäre nach Goodwin unhydrolysiertes Eisenchlorid kaum mehr vorhanden. Mit Rücksicht auf die sehr große Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions, die sicher das Sechs- bis Siebenfache von der des Ferriions beträgt, könnte aber doch auch wenigstens die Überführungszahl der verdünnteren der beiden von Hittorf untersuchten Lösungen durch die Hydrolyse beeinflußt, d. h. verkleinert sein. In steigendem Maße mußte dies bei weniger konzentrierten Lösungen erwartet werden. Daher wurde die Überführung des Ferriions von vornherein in Gegenwart eines bekannten Überschusses von Chlorwasserstoff bestimmt, um die Hydrolyse zu beseitigen.

Ich habe früher[2] in weiterer Ausführung eines Versuches von Hittorf[3] und einer Versuchsreihe von Schrader[4] an verschiedenen Mischungen von Natriumchloridlösungen mit Salzsäure und von Baryumchloridlösungen mit Salzsäure gezeigt, daß die Überführungszahlen der Kationen $Na^{\cdot}$ und $Ba^{\cdot\cdot}$ einerseits und der Wasserstoffionen andrerseits in der Mischung höchst wahrscheinlich dieselben sind, wie in gleich starken reinen Lösungen der einzelnen Stoffe. Das kann ja schon nach dem Kohlrausch'schen Gesetz von

[1] Zeitschr. für phys. Chemie, *21*, 15.

[2] Ebenda, *25*, 115, und Zeitschr. für Elektrochemie, *4*, 445.

[3] A. a. O.

[4] Zeitschr. für Elektrochemie, *3*, 498.