Von G. TAMMANN und A. ROHMANN. Mit 17 Figuren im Text.

Der Druckeinfluß auf das Leitvermögen von Salzlösungen ist in einem weiten Konzentrationsintervall unabhängig von der Konzentration. Nach den α -Werten von ARRHENIUS müßte der Druckeinfluß zwischen 0,5 und 0,01-n mit wachsender Konzentration stark zunehmen. Die klassische Theorie steht also in bezug auf den Druckeinfluß auf das Leitvermögen stark dissoziierter Elektrolyte im Gegensatz zur Erfahrung.

Der Druckeinfluß auf die Ionenreibung der Salze ist geringer als der auf die innere Reibung des Wassers und wächst mit steigendem Druck, während mit wachsendem Druck die Reibung des H- und OH-Ions abnimmt.

Mit wachsender Temperatur nimmt die Verbesserung des Leitvermögens durch Drucksteigerung bei den Lösungen in Wasser ab, während für andere Lösungsmittel die Verschlechterung des Leitvermögens ebenfalls abnimmt.

Am Druckeinfluß auf das Leitvermögen der Lösungen von Salzen schwacher Säuren und Basen ist ihre hydrolytische Spaltung zu erkennen.

Experimentelles und die Versuchsergebnisse.

Es wurden die Widerstände wässeriger Lösungen binärer, ternärer und eines quaternären Salzes bei Drucken bis zu 3000 kg/cm² bei 20 und 40° bestimmt. Die Widerstandsbestimmungen wurden nach der Methode von KOHLRAUSCH ausgeführt. Vor das Telephon wurde nach LORENZ und KLAUER¹) ein Zweiröhrenverstärker geschaltet. Auf Einzelheiten des Messungsverfahrens und der Apparatur ist auf frühere Angaben²) zu verweisen.

Die Angaben des Manometers wichen nach der Eichtabelle um 5[·]kg/cm² im Maximum vom wahren Druckwert ab, die Ablesung

1

¹) R. LORENZ U. H. KLAUER, Z. anorg. u. allg. Chem. 136 (1924), 121.

²) F. Körber, Z. phys. Chem. 67 (1909), 212.

Z. auorg. u. allg. Chem. Bd. 183.

des Druckes war stets bis auf $\pm 2 \text{ kg/cm}^2$ möglich, so daß der Fehler in der Widerstandsbestimmung infolge der Unsicherheit der Druckangabe im Mittel 0,04% nicht übersteigt. Bei Benutzung eines Wasserbades von etwa 30 Litern Inhalt war es möglich, die Badtemperatur bei 20 und 40° während der Festlegung einer Isotherme auf 0,02° konstant zu halten. Die Fehler in der Widerstandsbestimmung infolge der Temperaturschwankungen des Bades übersteigen demnach nicht die Größe von 0,04°/o. Bei den Versuchen bei 60 und 90° erreichten die größten hier auftretenden Abweichungen von der Messungstemperatur infolge stärkerer Schwankungen der Badtemperatur kaum den Betrag von 0,04°, was einem möglichen Fehler der Widerstandsbestimmung von höchstens 0,08% entspricht. Der Fehler infolge der ungenauen Einstellung auf das Tonminimum betrug 0,05—0,08%, so daß also der Gesamtfehler in der Widerstandsbestimmung durchschnittlich zwischen 0,1 und 0,2% liegt.

Die Widerstandsbestimmungen wurden sowohl nach Drucksteigerungen als auch nach Druckerniedrigungen durchgeführt, die Abweichungen dieser Messungen überschritten nicht 0,2%. Der Druck wurde von 500 zu 500 kg/cm² geändert.

In den folgenden Tabellen sind die Versuchsergebnisse aufgeführt, und zwar sind angegeben die prozentischen Erhöhungen der molekularen Leitfähigkeiten, $\frac{\Delta \Lambda}{\Lambda}$.100, für verschieden konzentrierte Lösungen der Salze bei zwei Temperaturen und Drucken von 500 zu 500 kg/cm². Diese Werte sind aus den bei den Drucken

1. Natriumacetat.

$\frac{\Delta \Delta}{\Lambda} \cdot 100.$

				the second s			
Λ	20° 40°	79,6 121,3	78,9 120,2	75,3 112,9	64,9 96,2	52,0 77,8	38,6 58,1
p kg/cm ³	10	0,00063-n	0,001-n	0,01-n	0,1-n	0,5-n	1,26-n
500	20	3,73	3,39	2,99	2,65	2,49	1,71
	40	1.71	1,50	1.41	1,29	1.27	1,10
1000	20	6,28	5,66	5,09	4,50	4.21	2,73
1	40	2,56	2,31	2,16	2.03	1.92	1,38
1500	20	7,82	6,99	6,10	5.46	5.15	3,19
	40	2.85	2,50	2.26	2.08	1.93	1,12
2000	20	8,62	7,77	6.31	5.64	5.21	2,99
ALC: TTU	40	2,83	2,18	1.89	1.68	1.47	0,61
2500	20	8,52	7,63	5,99	5,23	4,79	2,34
	40	2,24	1.47	1.18	0.93	0.75	0,05
3000	20	7,76	6,88	5,26	4.47	3,56	1,12
-1-1	40	1,33	0,59	0,27	0,00	-0,25	- 0,87

 $p=1~{\rm kg/cm^2}$ und $p~{\rm kg/cm^2}$ gemessenen Werten der Widerstände $R_p=1$ und R_p nach der Formel

$$\frac{\Delta \Lambda}{\Lambda} \cdot 100 = \frac{\Lambda_p - \Lambda_{p=1}}{\Lambda_{p=1}} \cdot 100 = \left(\frac{R_{p=1}}{R_p} - 1\right) \cdot 100$$

berechnet worden. Am Kopf der Tabellen sind außerdem die Werte der molekularen Leitfähigkeiten, Λ , soweit sie bestimmt wurden, für den Druck p = 1 kg/cm² angegeben. Sie weichen von den von KOHLRAUSCH u. a. gemessenen, in LANDOLT-BÖRNSTEIN'S Tabellen angegebenen Werten bis zu $1.8^{\circ}/_{\circ}$ (im Mittel $1.5^{\circ}/_{\circ}$) ab.

2. Kaliumcyanid.

Bei den Kaliumcyanidlösungen von der 0,001- bis zur 1-normalen konnte der Druckeinfluß auf das Leitvermögen bei steigendem und fallendem Druck, wie bei allen anderen Elektrolyten, bestimmt werden, wobei die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen lagen. Bei der 2,5-n Lösung wurden nach der Bestimmung bei 40°, nachdem die Messungen bei steigendem und fallendem Druck durchgeführt waren, eine Widerstandszunahme von 0,35% festgestellt. Die noch konzentriertere Lösung von 5,0-n zeigte schon stärkere Zersetzung bei 40°. Bei 20° wurden ihre Widerstandsänderungen nur bei Drucksteigerung gemessen. Bei 40° konnten nur die Bestimmungen bei 500 und 1000 kg/cm² ausgeführt werden, bei höheren Drucken nahm der Widerstand beständig zu, und das Minimum der Tonstärke wurde unscharf. Die Lösung war nach Beendigung des Versuches braun gefärbt, nach weiteren $1^{1}/_{2}$ Stunden bildete sich ein brauner Niederschlag.

	_							
А	20° 40°	131,8 189,0	127,1 181,9	116,5 166,4	108,1 142,9	103,2 134,2	93,1 120,5	80,9 101,8
p kg/cm ²	t ⁰	0,001-n	0,01-n	0,1-n	0,5-n	1,0-n	2,5-n	5,0-n
500	20	5.71	4.19	3,62	3.31	2.97	1.45	-0.09
(Garant	40	3,85	2,42	2,10	1,92	1,69	0,71	-0.04
1000	20	9,42	6,73	5,94	5,32	4,61	2,19	-0,22
11111111111	40	6,20	4,09	3,52	2,95	2,59	1,18	-0,20
1500	20	12,1	8,45	7,21	6,50	5,39	2,39	- 0,92
	40	7,95	5,21	4,30	3,60	2,93	1,23	
2000	20	14,1	9,53	7,62	6,61	5,51	2,10	- 2,26
Pir Frank	40	9,19	5,72	4,48	3,55	2,79	0,49	Dominico di
2500	20	15,2	9,63	7,43	6,30	4,89	1,32	- 3,84
	40	9,76	5,73	3,94	3,00	2,18	- 0,38	La Tender
3000	20	15,5	9,17	6,50	5,21	3,84	0,00	- 5,51
	40	9,80	5,35	2,85	1,95	1,17	- 1,53	-

 $\frac{\Delta \Delta}{A} \cdot 100.$

1*

G. Tammann und A. Rohmann.

3. Bariumchlorid, BaCl₂.

$\frac{\Delta \Delta}{\Delta} \cdot 100.$

61,8 89,2	53,6 67,1
90-	_
2,0-11	3,0-n
2,31	0,92
1,45	0.50
3,65	1.34
2,35	0.82
3,84	1.06
2,64	0.59
3,58	0.39
2,29	0.03
2,92 -	- 0,97
1,64 -	- 0,99
1,74 -	-2,59
0,28 -	- 2,09
	2,0-n 2,31 1,45 3,65 2,35 3,84 2,64 3,58 2,99 2,92 1,64 1,74 0,28

4. Cerchlorid, CeCl₃.

$\frac{\Delta \Lambda}{\Lambda} \cdot 100.$

p kg/cm ²	10	0,001-n	0,01-n	0,1-n	0,5-n	1,0-n	5,0-n
500	20	5,71	5,27	5,04	4,95	4,73	- 0,07
000	40	3,65	3,01	3,19	3,12	2,99	
1000	20	9,49	8,81	8,57	8,38	8,23	- 2,33
1000	40	5,88	5,03	5,29	5,19	4,91	
1000	20	11,7	10,7	10,5	10,3	10,2	- 4,47
1000	40	7,20	6,23	6,51	6,30	6,12	-
0000	20	12,7	11,7	11,4	11,3	11,1	- 6,95
2000	40	8,00	6,70	7,01	6,79	6,55	_
2500	20	13,1	12,1	11,8	11,6	11,2	- 9,75
	40	8,22	8,72	7,00	6,72	6,54	
0000	20	13,2	11,8	11,5	11,2	10,8	-12,8
3000	40	8,23	6,49	6,81	6,59	6,24	-

5. Quecksilberchlorid, HgCl,.

Die Platinelektroden waren unplatiniert, da bei platinierten Elektroden Widerstandsänderungen auftreten.¹) Da Quecksilber auf die Sublimatlösungen einwirkt, so konnten sie nicht durch Quecksilber vom Ricinusöl abgesperrt werden. Das untere Rohr des Widerstandsgefäßes wurde in diesem Falle auf 12 cm verlängert und in ein Glasrohr gebracht, welches ebenfalls mit der zu untersuchenden Sublimatlösung gefüllt war. Am oberen Teil dieses Rohres berührte das Ricinusöl die Sublimatlösung.

¹) H. LEY, Z. phys. Chem. 30 (1899), 247.

		21			
А	20° 40°	12,54 23,20	3,05 5,77	0,769 1,45	0,396 0,803
p kg/cm ²	<i>t</i> °	0,001-n	0,01-n	0,1-n	0,3-n
500	20	12,4	10,9	8,69	8,75
	40	11,9	9,51	6,87	7,67
1000	20	28,6	20,9	16,3	17,3
	40	24,8	19,2	13,9	15,7
1500	20	44,9	30,9	23,0	25,5
	40	37,8	28,8	20,7	24,5
2000	20	62,9	40,9	28,9	32,9
	40	50,4	38,3	27,1	30,5
2500	20	83,2	51,9	34,4	38,8
	40	63,5	47,9	32,6	36,5
3000	20	106,6	60,0	38,9	44,3
	40	78,1	56,5	37,7	41,9
	-				1

AA		100
4	-	100.

6. Ammoniumcyanid.

Die Lösung (1-n) wurde durch Neutralisation einer Lösung von Blausäure (2-n) und Ammoniak (2-n) bereitet. Aus dieser Lösung wurden dann die verdünnteren hergestellt. Die konzentrierteste Lösung war nach 15 Stunden schwach gelb gefärbt, und nach 3 Tagen war ihr Λ -Wert von 64,6 auf 63,4 gesunken. Der Druckeinfluß hatte sich aber nicht merklich geändert. Es wurde das bei den Sublimatlösungen verwendete Gefäß mit unplatinierten Elektroden benutzt, und die Lösungen kamen unmittelbar mit Ricinusöl in Berührung.

 $\frac{\Delta \Lambda}{\Lambda} \cdot 100.$

Λ	20° 40 ⁸	70,5 93,7	66,1 89,0	64,7 83,1	64,2 81,3	63,8 81,0
p kg/cm ²	t ⁰	0,001-n	0,01-n	0,1-n	0,5-n	1-n
500	20	7,51	11,8	8,41	8,50	8,59
1000	40 20	13,5	9,05 21,2	8,60 15,7	8,15 15,6	8,50 15,6
1500	40 20	11,3 18.8	16,6 28.4	15,7 20,6	15,3 20,6	15,5 20,6
2000	40 20	16,4 23,3	22,9 34,8	20,5 26 1	19,4 25.0	19,6 24 4
2500	40	20,6	28,7	26,1	24,5	24,3
2000	40	26,8 24,0	40,3 32,6	29,6 29,5	28,2 27,3	27,0 27,5
3000	20 40	29,5 27,0	43,5 35,6	32,0 32,0	30,8 29,4	28,8 29,4
		-				

7. Ammoniumchlorid.

11.000	- Only	А	1221	1.	
Λ	20° 40°	131,8 192,3	104,0 160,6	94,2	90,6
$p \text{ kg/cm}^2$	t ⁰	0,001-n	0,5-n	2-n	3-n
500 1000 1500 2000	20 40 20 40 20 40 20 40 20 40	5,51 3,45 9,20 5,64 11,5 7,00 12,9 7,66	$\begin{array}{r} 4,37\\ 2,59\\ 7,44\\ 4,03\\ 9,30\\ 4,89\\ 10,2\\ 5,31\end{array}$	3,61 6,00 7,55 8,13	2,63 4,26 4,95 5,21
2500	20 40	13,6 7,69	10,3 5,41	8,11	5,08
3000	40	13,5 7,22	10,0 5,30	7,05	4,60

44,100

8. Ammoniumacetat.

Bei der 1-n Lösung nahm die Leitfähigkeit auch noch nach 20 Minuten nach der Druckerhöhung ab, und nach einer Druckerniedrigung nahm sie noch nach 20 Minuten zu. Das gilt für Drucke von 1-1500 kg/cm², während bei höheren Drucken nur nach Druckerniedrigung ein deutliches Anwachsen der Leitfähigkeit nach 20 Minuten stattfand. Bei der konzentrierteren und den verdünnteren Lösungen trat diese Erscheinung nicht deutlich hervor.

Da bei den Lösungen der Essigsäure und des Ammoniaks der Widerstand schon 20 Minuten nach der Druckänderung unveränderlich wurde, so kann es sich hier nicht um eine langsame Einstellung des Ionengleichgewichtes handeln, sondern die in diesen Lösungen auftretende Hydrolyse könnte eine gewisse Zeit zur Herstellung ihres Gleichgewichtes brauchen.

$t = 20^{\circ}.$	$\frac{\Delta A}{A} \cdot 100.$
-------------------	---------------------------------

Λ	100,5	65,8	28,5	l-n				
kg	0.001 -	05-	4 -	nach Drug	ekerhöhung	nach Druckerniedrigu		
P cm ²	² 0,001-n 0,5-n		4-11	nach 20 Min.	nach 30 Min.	nach 20 Min.	nach 30 Min.	
500	5,15	4,21	1,52	4,88	3,89	3,60	3,87	
1000	8,50	7,39	2,44	9,05	7,08	6,85	7,12	
1500	10,7	9,00	3,10	8,80	8,75	8,75	8,75	
2000	11,6	9,87	3,44	9,82	9,50	8,82	9,46	
2500	11,8	9,91	3,36	9,25	9,52	8,61	9,52	
3000	11,3	9,20	2,87	9,02	8,83	9,02		

9. Blausaure. $\frac{\Delta \Lambda}{\Lambda} \cdot 100.$						
Λ	18º	0,0109	0,0154			
	40º	0,0168	0,02 3 5			
p kg/cm ²	t 0	1,615-n	0,808-n			
500	18 40	4,44	4,52			
1000	18 40	7,49	7,58 4,33			
1500	18	9,81	9,89			
	40	5,39	5,53			
2000	18	11,2	11,4			
	40	6,20	6,30			
2500	18	12,2	12,4			
	40	6,62	6,78			
3000	18	13,0	13,2			
	40	6,88	7,06			

Die Isothermen, welche die prozentischen Änderungen des Leitvermögens in Abhängigkeit vom Druck darstellen, sind für die vollständig dissoziierten Salze Natriumacetat, Kaliumcyanid, Ammoniumacetat, Ammoniumchlorid, Bariumchlorid und Cerchlorid von gleichem Typus. Als Beispiel sind in Fig. 1 die bei den Bariumchloridlösungen bestimmten Werte von $\frac{\Delta \Lambda}{\Lambda}$.100 für die Temperaturen 20 und 40° in Abhängigkeit vom Druck dargestellt. Auf den Isothermen treten Maxima auf, die bei um so kleineren Werten des Druckes liegen, je konzentrierter die Lösung ist, denn die Druckerhöhung vergrößert die Ionenreibung konzentrierterer Lösungen stärker als die verdünnter, so daß der das Leitvermögen verbessernde Einfluß der Volumverringerung schon bei geringeren Druckwerten durch die Reibungsvergrößerung überkompensiert wird.

An späterer Stelle wird gezeigt werden, daß bei vollständig dissoziierten Salzen eine Erhöhung der Temperatur in ähnlicher Weise auf den Druckeinfluß wirkt wie die Erhöhung der Konzentration: mit steigender Temperatur wird der Druckeinfluß auf das Leitvermögen bei ein und derselben Lösung geringer, und die Maxima auf den Isothermen der Leitfähigkeitserhöhungen in Abhängigkeit vom Druck verschieben sich zu kleineren Druckwerten.

Ein anderer Typus der Isothermen wurde bei den Ammoniumcyanidlösungen und denen der Blausäure gefunden. Die Kurven sind gestreckter und steigen zu höheren Werten von $\frac{\Delta \Lambda}{\Lambda} \cdot 100$ an, wobei sie konkav zur Druckachse bleiben. Im untersuchten Druck-



erhöhenden Einfluß auf den Dissoziationsgrad und zweitens durch die Reibungsverminderung des H-Ions durch den Druck. Bei den Ammoniumcyanidlösungen ergibt sich die Gestalt der Isothermen aus der Überlagerung der Druckeinflüsse auf den elektrisch und hydrolytisch gespaltenen Teil des Salzes.

Während bei den Sublimatlösungen, deren $\frac{\Delta A}{A}$.100-Werte in Fig. 3 in Abhängigkeit vom Druck dargestellt sind, die Kurven für die 0,3- und 0,1-n Lösungen bei den Temperaturen 20 und 40° vollständig dem bei schwachen Elektrolyten gefundenen Typus entsprechen, sind die der 0,01-n Lösung nahezu geradlinig, und die Isothermen der 0,001-n Lösung verlaufen sogar konvex zur Druckachse, was bei keinem anderen Elektrolyten in wäßriger Lösung gefunden wurde.

Die Abhängigk eit des Druckeinflusses auf das elektrische Leitvermögen (A) der Salzlösungen von der Konzentration.

Wenn ein starker Elektrolyt in seinen Lösungen bei Konzentrationen von 0,001 bis 1-n vollständig dissoziiert ist, so ist die prozentische Erhöhung des Leitvermögens $100 \cdot \frac{\Delta \Lambda}{\Lambda}$ in jenem Konzentrationsintervall unabhängig von der Konzentration, denn in der Gleichung

$$100 \cdot \frac{\Delta A}{A} = 100 \cdot \frac{\Delta v}{v} + 100 \cdot \frac{A \eta_i}{\eta_i}$$

ist das erste Glied der rechten Seite unabhängig von der Konzentration und dasselbe gilt für das Glied der Ionenreibung $100 \cdot \frac{\Lambda \eta_i}{\eta_i}$.

Ein Anwachsen von $100 \cdot \frac{\Delta \Lambda}{\Lambda}$ bei binären Elektrolyten mit der Konzentration müßte aber stattfinden, wenn der starke Elektrolyt nicht vollständig dissoziiert wäre, dann kommt zu jenen beiden Gliedern noch das Glied $\frac{\Delta \alpha}{\alpha} \cdot 100$ hinzu, welches eine starke Zunahme des Druckeinflusses mit wachsender Konzentration bedingt. Auf Grund der Abhängigkeit des Druckeinflusses auf das Leitvermögen von der Konzentration eines starken Elektrolyten hat man also die Möglichkeit, zu entscheiden, ob derselbe vollständig oder unvollständig dissoziiert ist. Die einzige Voraussetzung, die hierbei zu machen ist, ist die, daß der Druckeinfluß auf die Ionenreibung, $100 \cdot \frac{\Delta \eta_i}{\eta_i}$, unabhängig von der Konzentration ist. Wäre der Druckeinfluß auf die Ionenreibung,

 $100 \cdot \frac{\Delta \eta_i}{\eta_i}$, gleich dem auf die Viskosität des Lösungsmittels, $100 \cdot \frac{\Delta \eta}{\eta}$, so könnte man den Druckeinfluß auf das Leitvermögen berechnen. Nun ist aber der Druckeinfluß auf die Viskosität des Wassers größer als der auf die Ionenreibung, infolgedessen wird die Berechnung, wenn man $100 \cdot \frac{\Delta \eta_i}{\eta_i} = 100 \cdot \frac{\Delta \eta}{\eta}$ setzt, zu Werten des Druckeinflusses auf die Leitfähigkeit führen, die sich zwischen 0,001 und 1 g Äquivalent im Liter von den gefundenen Werten um fast konstante Differenzen unterscheiden.

Der Druckeinfluß auf das Volumen und der Druckeinfluß auf die innere Reibung sind für jeden Elektrolyten in Abhängigkeit von der Konzentration verschieden und werden in erster Linie bestimmt durch den Betrag des ΔK -Wertes pro Mol im Liter und seine Abhängigkeit von der Konzentration. Nimmt man an, daß ΔK sich proportional der Konzentration ändert und für v = 1500 Atm. beträgt, so erhält man mit Hilfe einer früher¹) angegebenen Gleichung für $\frac{\Delta v}{c}$.100 die in folgender Tabelle angegebenen Werte.

Δv .	100.	t = 20	0
	100.	·- 20	

υ	00	1000	100	10	2	1	0,5	0,25	0,20	0,10
ΔK	0	0,5	5	50	250	500	1000	2000	2500	5000
$p = 500 \\ p = 3000$	2,19 9,40	2,19 9,40	2,19 9,40	2,16 9,04	2,04 9,40	1,91 8,60	1,69 7,84	1,38 6,69	1,27 6,25	0,91 4,75

Für die innere Reibung dieser Ideallösungen wurde angenommen, daß sie gleich ist der des Wassers bei gleichen inneren Drucken. Aus den Messungen der inneren Reibung des Wassers in Abhängigkeit vom Druck bei verschiedenen Temperaturen von R. COHEN²) und P.W. BRIDGMAN³) kann man eine Viskositätsisotherme für 20^o ableiten, deren Koordinaten in folgender Tabelle angegeben sind.

 $\frac{\eta_p}{\eta_{n=1}}$ für H₂O bei 20°.

$p \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	1	500	1000	1500	2000	2500	3000	4000	5000	6000
$\frac{\eta_p}{\eta_{p=1}}$	1,000	0,986	0,986	0,998	1,026	1,067	1,118	1,230	1,348	1,462

¹) G. TAMMANN, Z. phys. Chem. 17 (1895), 627.

²) R. COHEN, Wied. Ann. 45 (1892), 666.

³) P. W. BRIDGMAN, Proc. of the Amer. Acad. 61 (1926), 57.

Mit Hilfe dieser Kurve kann dann der Druckeinfluß auf die Viskosität für verschiedene Drucke auf Lösungen verschiedener Konzentration berechnet werden:

				-1	100					
v	00	1000	100	10	2	1	0,5	0,25	0,20	0,10
ΔK	0	0,5	5	50	250	500	1000	2000	2500	5000
= 500 = 3000	-1,36+11,8	-1,36+11,8	-1,36 +11,8	-1,12 + 12,7	- 0,57 +15,8	- 0,06 +19,0	+1,21 +24,7	$+3,99 \\ +31,4$	$^{+4,81}_{+31,6}$	+ 4,20 +25,3

$\frac{\Delta \eta}{\eta} \cdot 10$)0. t	=	20º.
-------------------------------------	-------	---	------

Die Summe des Volum- und des Viskositätsgliedes gibt dann
den Druckeinfluß auf das Leitvermögen unter der Voraussetzung,
daß der Druckeinfluß auf die Ionenreibung gleich dem auf die Vis-
kosität des Lösungsmittels ist. In der folgenden Tabelle ist der so
berechnete Druckeinfluß für $p = 500$ und $p = 3000 \text{ kg/cm}^2$ an-
gegeben und in den Fig. 4 und 5 graphisch in Abhängigkeit von der
Konzentration als ideale Kurve dargestellt.

$\frac{\Delta \Lambda}{\Lambda} \cdot 100$	bei	20º.
--	-----	------

v	00	1000	100	10	2	1	0,5	0,25	0,20	0,10
p = 500 p = 3000	3,55 - 2,40	3,55 - 2,40	3,55 - 2,40	$3,28 \\ -3,30$	2,61 - 6,76	$1.97 \\ -10,40$	0,48 - 16,86	-2,61 -24,71	-3,54 -25,35	-3,29 -20,55

Vergleicht man die ideale Kurve für 500 kg/cm² mit den gefundenen Kurven des Druckeinflusses auf das Leitvermögen in Abhängigkeit von der Konzentration, so sieht man, daß bei 500 kg/cm² die ideale Kurve in das Bündel der realen fällt, bei 3000 kg/cm² verläuft dieideale Kurve bei viel kleineren Werten von $100 \cdot \frac{\Delta \Lambda}{\Lambda}$, doch angenähert parallel den realen Kurven, weil hier



Fig 4. 500 kg/cm². 20°.

der Druckeinfluß auf die Ionenreibung bedeutend kleiner ist als der auf die innere Reibung des Wassers.

Zu einer ganz anderen Abhängigkeit des Druckeinflusses auf

das Leitvermögen gelangt man, wenn man auch den Druckeinfluß auf die Dissoziation des starken Elektrolyten berücksichtigt. Um den Einfluß des äußeren Druckes auf den Dissoziationsgrad a zu erfahren, muß zuerst der Einfluß des Druckes auf die Dissoziationskonstante k nach der Gleichung

 $d \ln k$



Fig. 5. 3000 kg/cm². 20%.

berechnet werden. Av wurde zu -10 cm³ angenommen und für die Konstanten k = 0.1, 1 und 10 die Rechnung durchgeführt.

Aus diesen k-Werten wurden erstens unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes

$$\alpha = \frac{kv}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4}{kv}} - 1 \right)$$

und zweitens unter der Voraussetzung der Gültigkeit der empirischen Beziehung

$$\alpha = \frac{k\sqrt[n]{v}}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4}{k\sqrt[n]{v}}} - 1 \right)$$

die a-Werte für 500 und 3000 kg/cm² berechnet. Zn dem so berechneten Gliede $\frac{\Delta \alpha}{\alpha}$. 100 wurden das Volumenglied $\frac{\Delta v}{v}$.100 und das der inneren Reibung des Wassers

 $\frac{\Delta \eta}{\eta}$.100 addiert, die so gefundenenWerte sind in den Fig. 4 und 5 dargestellt; die gestrichelten Kurven ergaben sich bei Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes, die punktierten bei Gültigkeit des Wurzelgesetzes.

Die Dissoziationskonstanten von Kaliumchlorid und Natriumchlorid wachsen mit der Konzentration in dem in Betracht kommenden

Konzentrationsintervall von k = 0.03-2.0. Man ersieht, daß die berechneten Kurven für k = 0.1 und k = 1 mit der Konzentration bis etwa m = 1 sehr schnell ansteigen, während die wirklich gefundenen Kurven in diesem Konzentrationsbereich für 500 kg/cm² bei nahezu demselben Wert fast unabhängig von der Konzentration verlaufen und bei 3000 kg/cm² mit wachsender Konzentration etwas abfallen, daß also die gefundene Abhängigkeit des Druckeinflusses von der Konzentration der vollständigen Dissoziation entspricht.

Auch bei den Lösungen des ternären Elektrolyten $BaCl_2$ ist der Druckeinfluß von der Konzentration m = 0,01- bis 0,5-n unabhängig von der Konzentration, während bei Berücksichtigung des klassischen Dissoziationsgrades die Rechnung mit $\Delta v = -10$ cm³ und k = 1ein deutliches Ansteigen des Druckeinflusses mit der Konzentration ergibt.

Der Druckeinfluß auf die lonenreibung von Salzlösungen.

Für die Abhängigkeit der inneren Reibung des Wassers vom Druck und die Abhängigkeit der inneren Reibung der Kaliumsalze von der Konzentration hat sich ergeben, daß diese beiden Abhängigkeiten einander sehr ähnlich sind. Bei tieferen Temperaturen wird die Abhängigkeit der inneren Reibung des Wassers vom Druck durch eine Kurve mit ausgesprochenem Minimum wiedergegeben. Zwischen 20 und 30º verschwindet dieses Minimum, und mit steigender Temperatur wird die Linie, welche die Abhängigkeit der inneren Reibung vom Druck angibt, immer geradliniger. Stellt man die innere Reibung der Lösungen der Kaliumsalze nicht in Abhängigkeit von der Konzentration, sondern vom inneren Druck in denselben dar, so erhält man ganz ähnliche Kurven wie für die Abhängigkeit der inneren Reibung des Wassers vom Druck. Doch fallen diese Kurven nicht zusammen, sondern die innere Reibung der Kaliumsalzlösungen in Abhängigkeit von ihren A K-Werten, damit also auch von der Konzentration, läßt sich darstellen durch ein lineares Zusatzglied $\sigma_n \cdot \Delta K$, welches zu der Gleichung der inneren Reibung des Wassers in Abhängigkeit vom Druck zu addieren ist. Die innere Reibung der Kaliumsalzlösungen läßt sich also bei 0º durch folgenden Ausdruck darstellen:

 $\eta = 1,000-0,1349 \cdot 10^{-3} \varDelta K + 0,5778 \cdot 10^{-7} \cdot \varDelta K^2 + \sigma_{\eta} \cdot \varDelta K$ und für andere Temperaturen durch ähnliche Ausdrücke, deren Koeffizienten früher¹) angegeben sind. Die Viskosität der Kaliumsalze läßt sich also aus der Abhängigkeit der Viskosität des Wassers vom äußeren Druck ableiten, wenn man dieser noch ein lineares Glied $\sigma_\eta \cdot \Delta K$ hinzufügt. Für die Kaliumsalze ist bei Temperaturen unter 50° der Koeffizient σ_η , welcher die Wirkung des Salzes auf die innere Reibung wiedergibt, immer negativ. Bei Salzen, die aber mit Wasser kristallisieren, die also in der Lösung stark hydratisiert sind, kann die Salzwirkung nicht durch ein lineares und negatives Glied wiedergegeben werden, sondern durch ein positives Glied, welches mit wachsendem inneren Druck schnell zunimmt.

Die Ionenreibung in verdünnten Lösungen der Kaliumsalze (0,01-n KCl, KBr, KJ) ändert sich bei 20° mit wachsendem Druck ganz ähnlich wie die innere Reibung des Wassers in Abhängigkeit vom äußeren Druck. Fügt man zu dieser ein negatives, linear vom Druck abhängendes Glied, $\sigma_{\eta i}$, hinzu, so kann man auch die Ionenreibung in Abhängigkeit vom inneren Druck aus der inneren Reibung des Wassers unter äußerem Druck ableiten. Doch sind die Konstanten σ_{η} und $\sigma_{\eta i}$ nicht einander gleich. Immerhin ist der Einfluß des Druckes auf die Ionenreibung verdünnter Lösungen der Kaliumsalze dem Einfluß des äußeren Druckes auf die innere Reibung der Lösungen sehr ähnlich.

Diese Resultate sollen im folgenden erweitert werden. In Fig. 6 sind für verdünnte Lösungen (0,01-n) die Ionenreibungen der Salze in Abhängigkeit vom Druck als ausgezogene Kurven dargestellt und mit der gestrichelten Kurve der Abhängigkeit der inneren Reibung des Wassers vom Druck verglichen.

Die Kurven sind wie folgt beziffert:

- 1. Zinksulfat
- 2. Natriumjodid
- 3. Kaliumjodid
- 4. Natriumacetat
- 5. Natriumbromid
- 6. Kaliumbromid
- 7. Bariumchlorid
- 8. Natriumchlorid

- 9. Kaliumchlorid
- 10. Ammoniumchlorid
- 11. Ammoniumacetat
- 12. Cerchlorid
- 13. Lithiumchlorid
- 14. Salzsäure
- 15. Schwefelsäure
- 16 Essigsäure,

Man ersieht, daß der Druckeinfluß auf die Ionenreibung der Säuren sich wesentlich von dem der Salze unterscheidet: Der Druckeinfluß auf die Ionenreibung der Salze hat ein ausgeprägtes

1) G. TAMMANN und H. RABE, Z. anorg. u. allg. Chem. 168 (1927), 73.

Minimum wie der Druckeinfluß auf die innere Reibung des Wassers, während dieses Minimum auf den Kurven der Ionen-

reibung der Säuren fehlt. Beim Lithiumchlorid ist dieses Minimum zu besonders hohen Drucken verschoben.

Über den Einfluß des Druckes auf die innere Reibung des Wassers besteht noch eine gewisse Unsicherheit, da die Viskositätsisotherme des Wassers für 100 nach BRIDGMAN mit den anderen 1sothermen nicht zuvereinigenist. Früher¹) wurde der Verlauf der 1 -Kurve für 20º aus $\eta_n = 1$ der Abhängigkeit der Viskosität vom inneren Druck der Lösungen von 4 Kaliumsalzen unter der Annahme abgeleitet, daß die Differenzen η -Lösung n-Wasser linear vom äußeren bzw. inneren Druck abhängen. Gegen diese in der Fig. 6 als b-Kurve eingezeichnete Isotherme können Bedenken erhoben werden. Die Isothermen für 15 und 23° von Cohen²) zeigen noch ein deutliches



Minimum, welches die b-Kurve nicht mehr zeigt. Interpoliert man die Viskositätsisotherme für 20° aus den für 0 und 30° von

²) R. COHEN, Wied. Ann. 45 (1892), 666.

¹⁾ G. TAMMANN u. H. RABE, Z. anorg. u. allg. Chem. 168 (1927), 73.

BRIDGMAN und den für 15 und 23° von COHEN, so erhält man die a-Kurve der Fig. 6.

Der Druckeinfluß auf die Ionenreibung wurde nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$\frac{\Delta \eta_i}{\eta_i} \cdot 100 = \frac{\Delta v}{v} \cdot 100 - \frac{\Delta \Lambda}{\Lambda} \cdot 100$$

und in den folgenden Tabellen sind für einige Salze die Werte $\frac{\Delta \eta_i}{\eta_i} \cdot 100$ und $\frac{\Delta \eta}{\eta} \cdot 100$ für verschieden konzentrierte Salzlösungen angegeben.

						-
p kg/cm ²	500	1000	1500	2000	2500	3000
$0,01-n$ $\Delta K = 18$	-1,94 - 1,25	-3,05 -1,28	-3,27 - 0,06	-2,79 + 2,86	-1,71 + 7,01	- 0,50 +12,2
$0,1-n$ $\Delta K = 71$	-1,69 -1,02	-2,74 - 0,95	-2,88 + 0,47	-2,44 + 3,56	-1,40 + 7,81	+ 0,04 + 13,1
l-n	- 1,45	- 2,15	- 1,83	- 1,18	+ 0,11	+ 1,49
$\Delta K = 440$ 2-n	-0,20 -1.06	+0,08 - 0.94	+3,53 - 0.32	+7,53 + 0.53	+12,7 + 1.65	+18,2 +3.08
$\Delta K = 860$	+0,79	+3,19	+7,06	+12,0	+17,6	+23,3
3-n	- 0,14	+0,76	+1,64	+ 2,73	+ 3,85	+ 4,99
$\Delta K = 1180$	+1,82	+5,22	+ 9,74	+15,2	+20,8	+26,6

 $\frac{\Delta \eta_i}{\eta_i} \cdot 100 \quad \text{und} \quad \frac{\Delta \eta}{\eta} \cdot 100 \text{ für KCl bei 19,18°.}$

$\frac{\Delta \eta_i}{n} \cdot 100$	und	$\frac{\Delta \eta}{m} \cdot 100$	für	NaCl	bei	19,18º.	
11:		71					

p kg/cm ²	500	1000	1500	2000	2500	3000
0,01-n	- 1,70	- 2,47	- 2,71	- 2,01	- 0,76	+ 0,67
$\varDelta K = 10$	- 1,28	- 1,33	- 0,12	+ 2,97	+ 6,89	+12,1
0,1-n	- 1,62	- 2,43	- 2,57	- 1,78	- 0,49	+ 0,84
$\varDelta K = 67$	- 1,07	- 1.01	+ 0,42	+ 3,53	+ 7,76	+14,0
l-n	- 0,93	- 1,27	- 0,96	- 0,02	+ 1,30	+ 3,13
$\varDelta K = 590$	+0,13	+1,62	+ 4,79	+ 9.15	+14,5	+20,1
2-n	- 0.47	- 0,05	+ 0,89	+ 2,23	+ 3,94	+ 6,16
$\varDelta K = 1140$	+1,62	+4,95	+ 9,38	+14,8	+20,5	+26,2
3-n	+0,26	+1,27	+ 2,62	+ 4,45	+ 5,61	+ 5,17
$\varDelta K = 1710$	+3,41	+7,94	+13,3	+18,7	+24,5	+30,3
4-n	+0,95	+2,54	+ 4,38	+ 6,59	+ 8,82	+11,4
$\varDelta K = 2400$	+4,74	+9,93	+15,1	+20,7	+26,3	+31,7
5-n	+1,69	+ 3,76	+ 6,06	+ 8,44	+11,0	+13,7
$\varDelta K = 3240$	+ 4,78	(+9,80)	(+15,0)	(+20,1)	(+25,0)	(+30,0)

		THE ST				
p kg/cm ²	500	1000	1500	2000	2500	3000
$0.01-n \Delta K = 7 0.1-n \Delta K = 40 0.5-n \Delta K = 170 1-n \Delta K = 340 2-n \Delta K = 625 3-n \Delta K = 845 $	$\begin{array}{r} + 2,64 \\ - 1,29 \\ - 2,29 \\ - 1,17 \\ - 2,28 \\ - 0,74 \\ - 2,46 \\ - 0,34 \\ - 1,71 \\ + 0,23 \\ - 0,84 \\ + 0,72 \end{array}$	$\begin{array}{r} -3,85\\ -1,36\\ -3,39\\ -1,17\\ -2.53\\ -0,42\\ -3,78\\ +0,36\\ -2,31\\ +1,82\\ -0,97\\ +3,13\end{array}$	$\begin{array}{r} - 4,15 \\ - 0,15 \\ - 3,50 \\ + 0,16 \\ - 3,56 \\ + 1,35 \\ - 3,88 \\ + 2,71 \\ - 2,24 \\ + 5,09 \\ - 0,35 \\ + 6,91 \end{array}$	$\begin{array}{r} - 3,60 \\ + 2,68 \\ - 2,84 \\ + 3,14 \\ - 2.94 \\ + 4.71 \\ - 3,38 \\ + 6,49 \\ - 1,54 \\ + 9.45 \\ + 0.70 \\ + 11.8 \end{array}$	$\begin{array}{r} - 2.50 \\ + 6.79 \\ - 1.67 \\ + 7.35 \\ - 1.97 \\ + 9.18 \\ - 2.43 \\ + 11.4 \\ - 0.38 \\ + 15.0 \\ + 1.96 \\ + 1.74 \end{array}$	$\begin{array}{r} -1,12\\+12,0\\-0,37\\+12,6\\-0,55\\+147\\-1,13\\+17,0\\+1,14\\+20,6\\+3,50\\+231\end{array}$

 $\frac{\Delta \eta_i}{n_i} \cdot 100$ und $\frac{\Delta \eta}{n} \cdot 100$ für NH₄Cl bei 20°.

 $\frac{\Delta \eta_i}{n_i} \cdot 100$ und $\frac{\Delta \eta}{n} \cdot 100$ für BaCl₂ bei 20°.

$p \text{ kg/cm}^2$	500	1000	1500	2000	2500	3000
$\begin{array}{c} 0 \ 01-n \\ \Delta \ K = 20 \\ 0,1-n \\ \Delta \ K = 80 \\ 0.5-n \\ \Delta \ K = 290 \\ 1-n \\ \Delta \ K = 550 \\ 2-n \\ \Delta \ K = 1000 \\ 3-n \\ \Delta \ K = 1465 \end{array}$	$\begin{array}{r} -1.86\\ -1.26\\ -1.81\\ -1.02\\ -1.56\\ -0.47\\ -1.40\\ +0.02\\ -0.62\\ +1.21\\ +0.61\\ +2.78\end{array}$	$\begin{array}{r} - 2,76 \\ - 1,29 \\ - 2,61 \\ - 0,91 \\ - 2,28 \\ + 0,13 \\ - 1,86 \\ + 1,41 \\ - 0,47 \\ + 4,08 \\ + 1,55 \\ + 6,81 \end{array}$	$\begin{array}{r} - 2,76 \\ - 0,03 \\ - 2,67 \\ + 0.53 \\ - 2,31 \\ + 2,30 \\ - 1,66 \\ + 4,45 \\ + 0,67 \\ + 8,25 \\ + 3,07 \\ + 12,2 \end{array}$	$\begin{array}{r} - 2,08 \\ + 2,80 \\ - 2,03 \\ + 3,62 \\ - 1.59 \\ + 5,94 \\ - 0,70 \\ + 8,69 \\ + 2,14 \\ + 13,5 \\ + 4,86 \\ + 17,9 \end{array}$	$\begin{array}{r} - & 0.75 \\ + & 7.03 \\ - & 0.67 \\ + & 7.93 \\ - & 0.28 \\ + & 10.8 \\ + & 0.69 \\ + & 14.1 \\ + & 3.90 \\ + & 19.1 \\ + & 7.26 \\ + & 23.6 \end{array}$	$\begin{array}{r} + \ 0,94 \\ + \ 12,2 \\ + \ 1,03 \\ + \ 13,2 \\ + \ 16,9 \\ + \ 16,3 \\ + \ 2,46 \\ + \ 19,6 \\ + \ 6,10 \\ + \ 24,8 \\ + \ 9,52 \\ + \ 29,7 \end{array}$

Für Bariumchlorid ist die Berechnung auch für 40° durchgeführt. Bei der Berechnung des Gliedes $\frac{\Delta v}{v}$.100 sind die für 40° geltenden Konstanten benutzt. Die Isotherme der inneren Reibung ist mit der für die innere Reibung des Wassers $\frac{\eta}{\eta_{n-1}}$, bei 40° nach P. W. BRIDGMAN verglichen worden:

η_p	für	H.O	bei	40°.
$\eta_{p=1}$				

p kg/cm ²	1 500	1000	1500	2000	2500	3000	4000	5000	6000
$\frac{\eta_p}{\eta_{p=1}}$	1,000 1,031	1,068	1,110	1,149	1,195	1,242	1,358	1,489	1,626
7	n alla Ohan	70.2 10	0				2		

$p \text{ kg/cm}^2$	500	1000	1500	2000	2500	3000
$0,01-n \Delta K = 20 0,1-n \Delta K = 80 0,5-n \Delta K = 290 1-n \Delta K = 550 2-n \Delta K = 1000$	$\begin{array}{c} - 0,81 \\ + 3,15 \\ - 0,67 \\ + 3,17 \\ - 0,63 \\ + 3,25 \\ - 0,44 \\ + 3,37 \\ + 0,19 \\ - 0,57 \end{array}$	$\begin{array}{r} - 0,65 \\ + 6,63 \\ - 0,44 \\ + 6,70 \\ - 0,41 \\ + 6,96 \\ - 0,16 \\ + 7,31 \\ + 0,73 \\ + 0,73 \end{array}$	$\begin{array}{r} - 0.13 \\ + 10.6 \\ + 0.21 \\ + 10.8 \\ + 0.29 \\ + 11.2 \\ + 0.75 \\ + 11.5 \\ + 1.64 \end{array}$	$\begin{array}{r} + 0,99 \\ + 15,0 \\ + 1,29 \\ + 15,1 \\ + 1,41 \\ + 15,6 \\ + 2,13 \\ + 16,3 \\ + 3,27 \\ + 3,27 \end{array}$	$\begin{array}{r} + 2,44 \\ + 19,5 \\ + 2,76 \\ + 19,7 \\ + 2,91 \\ + 20,1 \\ + 3,73 \\ + 20,6 \\ + 5,00 \\ + 5,00 \end{array}$	$\begin{array}{r} + 4,25 \\ +24,3 \\ + 4,68 \\ +24,4 \\ + 4,79 \\ +25,0 \\ + 5,76 \\ +26,0 \\ + 7,36 \end{array}$
$\Delta K = 1000$ $3 \cdot n$ $\Delta K = 1465$	+3,75 + 0,99 + 3,96	+7,83 +2,00 +8,06	$^{+12,1}$ + 3,51 +12,4	+10,9 + 5,09 +17,3	+21,8 + 7,13 +22,6	+27,3 + 9,17 +28,6

 $\frac{\Delta \eta_i}{\eta_i} \cdot 100 \quad \text{und} \quad \frac{\Delta \eta}{\eta} \cdot 100 \quad \text{für BaCl}_2 \text{ bei } 40^\circ.$

Die Beziehung der Isothermen der Ionenreibung zu der des Wassers unter inneren Drucken, die gleich sind denen in den entsprechenden Lösungen, übersieht man für Bariumchlorid in den Fig. 7 und 8.



Die Isothermen der Ionenreibung verschieden konzentrierter Lösungen können aus den Isothermen der inneren Reibung im allgemeinen bei Zugrundelegung der Wasserreibungsisotherme a

Fig. 6 nicht durch der Zufügung eines linearen negativen Gliedes $\sigma_{ni} \cdot p$ erhalten werden, es müßte noch mindestens hierzu ein quadratisches negatives Glied hinzugefügt werden. Für höhere Temperaturen scheint aber das lineare Glied hinzureichen, jedenfalls trifft dies für BaCl₂ bei 40° angenähert zu.

Der Druckeinfluß auf das Leitvermögen von Zinksulfatlösungen.

Das in seinen Lösungen nnr teilweise dissoziierte unterscheidet Zinksulfat sich von den vollständig dissoziierten Salzen betreffs des Druckeinflusses auf das Leitvermögen in Abhängigkeit von der Konzentration in charakteristischer Weise. Auf den verschiedenen Isobaren für 19,18º des Druckeinflusses auf das Leitvermögen in Abhängigkeit von der Konzentration nach F. Körber¹) tritt ein sehr



deutlich ausgeprägtes Maximum auf, das für verschiedene Drucke bei derselben Konzentration liegt. Da bei den Lösungen des Zinksulfats die Isotherme der Ionenreibung mit der der inneren Reibung des Wassers unter den inneren Drucken der Zinksulfatlösungen sehr angenähert zusammenfällt, so läßt sich für diese Lösungen auch der Druckeinfluß auf das Leitvermögen der Zink-¹) F. Körber, Z. phys. Chem. 67 (1909), 243.

2*

sulfatlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration nach der Gleichung

$$\frac{\Delta A}{A} \cdot 100 = \frac{\Delta \alpha}{\alpha} \cdot 100 + \frac{\Delta v}{v} \cdot 100 - \frac{\Delta \eta}{\eta} \cdot 100$$

berechnen.

Die Dissoziationskonstante ändert sich zwischen m = 0.001bis 1 von k = 0.005 - 0.06. Nach Berechnung des Druckeinflusses auf die Dissoziationskonstante k mit einem Δv -Wert von -8.18 cm^{31} wurden nach der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes die «-Werte für verschiedene m-Werte aus den ihnen zugehörigen Dissoziationskonstanten k berechnet. Die so erhaltenen Werte $\frac{\Delta \alpha}{\alpha} \cdot 100$ sind in der folgenden Tabelle angegeben.

A1	άα.	100	für	ZnSO4	bei	19,18º.
----	-----	-----	-----	-------	-----	---------

$p \text{ kg/cm}^2$	0,001-n	0,01-n	0,204-n	0,59-n	1,475-n	2,007-n	2,95-n	5,9-n
500	1,98	4,48	6,95	7,33	7,76	7,93	8,17	8,84
1000	3,78	8,95	14,1	15,2	16,2	16,5	17,0	18,1
1500	5,41	13,2	21,5	23,7	25,1	25,8	26,4	28,2
2000	6,89	17,3	29,4	32,0	34,4	35,2	36,2	39,2
2500	8,10	21,2	37,3	41,0	44,8	45,6	47,3	50,8
3000	9,24	24,8	45,3	50,7	55,0	56,4	58,9	64,2

Addiert man zu diesen Werten das Volumenglied und das Glied für den Druckeinfluß auf die innere Reibung der Lösungen, so erhält man den Druckeinfluß auf das Leitvermögen der Lösungen. Diese Werte sind in der folgenden Tabelle aufgeführt und in Fig. 9 durch gestrichelte Kurven wiedergegeben.

	100	Sec.	7-90	h.t.	10 100	
A	100	ıur	20004	Dei	19,18°.	

p kg/cm ²	0,001-n	0,01-n	0,204-n	0,59-n	1,475-n	2,007-n	2,95-n	5,9-n
500	5,48	7,82	$9,67 \\18,2 \\25,2 \\31,0 \\35,6 \\39,2$	9,49	7,67	6,60	5,58	5,05
1000	9,10	14,1		16,9	14,2	12,5	10,6	10,5
1500	11,1	18,7		23,7	19,9	17,6	15,8	16,9
2000	11,2	21,2		28,9	24,9	22,8	21,1	24,0
2500	9,58	22,2		33,7	30,8	28,7	28,0	31,7
3000	6,80	21,9		38,8	36,1	34,5	34,2	41,3

Man sieht, daß die Abweichung dieser Kurven von den gefundenen, voll ausgezogenen, nur eine geringe ist. Die Übereinstimmung zwischen der Ionenreibung und der inneren Reibung der

¹) W. HALLWACHS, Wied. Ann. 53 (1894), 10.

Lösungen ist hier wohl darauf zurückzuführen, daß die Ionen des 7nSO, besonders stark hydratisiert sind, wodurch in diesem Falle die Ionenreibung sich ganz ähnlich wie die innere Reibung des Wassers mit dem Druck ändert.

Der Druckeinfluß auf das Leitvermögen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Mit steigender Temperatur verschiebt sich der Druckeinfluß auf das Leitvermögen zu kleineren Werten. Aus der Fig. 10 ist dies für 0.01-n Lösungen von Kalium- und Ammoniumchlorid zu ersehen. Auf den Isothermen, welche die Werte der prozentischen Erhöhungen des Leitvermögens in Abhängigkeit vom Druck darstellen, treten Maxima auf. Bei vollständig dissoziierten Salzen ist die prozentische Erhöhung des Leitvermögens durch die Formel gegeben

$$\frac{\Delta A}{A} \cdot 100 = \frac{\Delta v}{v} \cdot 100 + \frac{\Delta \eta_i}{\eta_i} \cdot 100 \,.$$

Es wird mithin für den Druck des Maximums

$$\frac{d}{dp} \left(\frac{\Delta A}{A} \cdot 100 \right)_{T} = \frac{d}{dp} \left(\frac{\Delta v}{v} \cdot 100 \right)_{T} + \frac{d}{dp} \left(\frac{\Delta \eta_{i}}{\eta_{i}} \cdot 100 \right)_{T} = 0,$$
oder
$$\frac{d}{dp} \left(\frac{\Delta v}{v} \cdot 100 \right)_{T} = -\frac{d}{dp} \left(\frac{\Delta \eta_{i}}{\eta_{i}} \cdot 100 \right)_{T},$$
(1)

d. h. die durch weitere Volumverringerung bedingte Zunahme der Leitfähigkeitserhöhung wird gerade kompensiert durch die entgegengesetzt wirkende Erhöhung der Ionenreibung. Bei Drucken, die kleiner sind als der des Maximums, sind beide Glieder der Gleichung (1) entweder gleichen positiven Vorzeichens, oder aber das Glied der Ionenreibung hat negatives Zeichen, ist aber kleiner als das Volumenglied. Bei Drucken größer als der des Maximums überwiegt der Einfluß der Änderung der Ionenreibung auf das Leitvermögen den der Volumverringerung.

Mit wachsender Temperatur verschieben sich die Maxima auf den Isothermen der prozentischen Leitfähigkeitsänderungen in Abhängigkeit vom Druck zu kleineren Werten des Druckes, und die Isothermen nähern sich, indem sie immer flacher werden, zunächst schnell, dann langsamer der Druckachse. Beim Kaliumchlorid verschiebt sich das Maximum auf der Kurve a b, beim Ammoniumchlorid auf fast derselben Kurve cd. Die sehr nahe Übereinstimmung der Kurven a b und c d hat ihren Grund in der fast gleichen Beeinflussung der Ionenreibung beider Salze durch den Druck bei verschiedenen Temperaturen. Im allgemeinen werden, da die letzte Bedingung bei

beliebigen Elektrolytlösungen nicht erfüllt ist, die Maxima auf voneinander abweichenden Kurven sich verschieben. Es wurde schon gesagt, daß bei höheren Temperaturen die Isothermen des Druckeinflusses auf das Leitvermögen in Abhängigkeit vom Druck immer

Fig. 10.

flacher werden, die Isotherme des Ammoniumchlorids für 90° zeigt dies besonders deutlich, hier ist die Bedingung des Maximums für ein weites Druckgebiet nahezu erfüllt.

In Fig. 10 sind durch Dreiecke die Werte des Ausdruckes

$$\frac{\Delta v}{v} \cdot 100 + \frac{\Delta \eta}{\eta} \cdot 100$$

kenntlich gemacht. Die Werte $\frac{\Delta \eta}{2}$. 100 sind unter der Voraussetzung berechnet, daß die innere Reibung in der Lösung gleich der inneren Reibung des Wassers unter dem inneren Druck der Lösung ist. Die Summe beider Glieder würde den Einfluß des Druckes auf das Leitvermögen wiedergeben, wenn die Ionenreibung gleich der inneren Reibung des Wassers wäre. Vergleicht man diese Werte mit den gefundenen $\frac{\Delta A}{4}$.100-Werten, so sieht man, daß ihre Druckabhängigkeiten einander ähnlich sind. Mit

wachsender Temperatur nehmen beide ab, die gefundenen Werte $\frac{\Delta \Lambda}{\Lambda}$.100 allerdings langsamer als die berechneten, weil der Druckeinfluß auf die innere Reibung des Wassers größer ist als der auf die Innenreibung.

Bekanntlich ist der Druckeinfluß auf das Leitvermögen bei starken Elektrolyten von der Konzentration wenig abhängig. Das gilt nicht nur für 20°, wie früher gezeigt wurde, sondern auch für Temperaturen bis 90°. Mit zunehmender Temperatur nimmt der prozentische Druckeinfluß auf das Leitvermögen bei verschieden konzentrierten Ammoniumchloridlösungen in fast derselben Weise ab (vgl. Fig. 11 die vollausgezogenen Kurven), während er bei Lösungen von Ammoniumacetat in konzentrierteren Lösungen sich weniger ändert als in verdünnten (vgl. die gestrichelten Linien in Fig. 11). Folgende Tabellen geben für mehrere Temperaturen die Werte des prozentischen Druckeinflusses wieder.

ST R	Aı	nmoniumchlori	d	
Λ	20° 40 60 ·90	125,5 189 249 343	113,1 177 235 —	$ 101,0 \\ 147 \\ 194 \\ 258 $
p kg/cm ²	ť°	0,01-n	0,1-n	l-n
500	$\begin{array}{r} 20 \\ 40 \\ 60 \end{array}$	4,73 2,65 1,81	4,44 2,41 1,30	4,50 2,88 2,12
1000	90 20 40 60	0,82 7,74 4,10 2,82	7,35 3,87 2,27	1,47 7,54 4,23 3,40
1500	90 20 40	1,13 9,64 4,99 3,36	9,19 4,73	2,33 9,47 5,09
2000	90 20 40 60	1,17 10,5 5,43 3,56	10,0 5,18 3.03	2,56 10,3 5,50 4.49
2500	90 20 40 60	1,06 10,7 5,54 3,56	10,1 5,21 2,94	2,51 10,4 5,61 4,47
3000	90 20 40 60 90	0,81 10,5 5,39 3,37 0,42	9,85 5,09 2,71	2,3510,15,424,232,04

Tabelle A.

Vergleicht man den prozentischen Druckeinfluß auf die Viskosität des Wassers in seiner Abhängigkeit von der Temperatur mit denen anderer Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur, so sieht man, daß derselbe beim Wasser zwischen 0 und 40° mit steigender Temperatur stark anwächst, während er bei anderen Flüssigkeiten schwach abnimmt. In Fig. 12 ist der prozentische

G. Tammann und A. Rohmann.

Tabelle B.

Ammoniumacetat.

Λ	20°	96,0	82,2	57,3
	40	137	112	73,9
	60	185	150	99,0
	90	266	204	134
$p \text{ kg/cm}^2$	t ⁰	0,01-n	0,1-n	l-n
500	20	4,89	4,25	3,88
	40	1,74	1,83	2,24
1000	60	0,82	1,10	1,52
	90	0,40	0,55	1,47
	20	8,20	7,49	7,10
1000	40	2,83	2,84	3,41
	60	1,53	1,91	2,68
	90	0,61	1,00	2,46
1500	20	9,92	9,20	8,75
	40	3,38	3,35	4,11
	60	1,75	2,26	3,41
2000	90	0,70	1,11	2,81
	20	10,6	9,92	9,48
	40	3,54	3,51	4,49
2500	60 90 20	1,66 0,45 10,8 3,36	2,25 0,92 9,97 3 31	3,54 2,77 9,52 4,55
-144	40 60 90 20	1,16 - 0,11	1,85 0,41 9.40	3,50 2,46 8,83
3000	40	2,62	2,70	4,38
	60	0,49	1,02	3,08
	90	- 0.98	-0.41	1.83



Fig. 11. 1500 kg/cm².

Fig. 12.

Druckeinfluß auf die Viskosität des Wassers für die Drucksteigerung von 1-500 kg/cm² wiedergegeben und derselbe auf die des Äthylalkohols. Es ist sehr wahrscheinlich, daß der prozentische Druckeinfluß auf die Viskosität des Wassers zwischen 80 und 100° ein Maximum hat und dann, wie bei allen anderen Flüssigkeiten, mit steigender Temperatur abnimmt.

Wie der negative prozentische Druckeinfluß auf die Viskosität sich mit der Temperatur ändert, so ändert sich auch der prozentische Druckeinfluß auf das Leitvermögen mit der Temperatur.

In Fig. 13 sind für eine Drucksteigerung von 1 auf 500 kg/cm² die $\frac{\Delta A}{A} \cdot 100$ - Werte einer 0,01 n-Ammoniumchloridlösung in Wasser und die Werte $-\frac{\Delta \eta}{\eta} \cdot 100$ für Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt, außerdem auch die analogen Werte für eine 0,02 n-Natriumjodidlösung in Alkohol und die Reibungswerte für Äthylalkohol. Für Wasser nehmen

beide Werte mit steigender Temperatur bis 100° ab, für Äthylalkohol dagegen zu. Es ist sehr wahrscheinlich, daß auch bei Wasser bei Temperaturen über 100° die Richtung, in der sich beide Größen mit wachsender Temperatur ändern, dieselbe wird, in der sich beide Größen beim Äthylalkohol ändern. Das Wasser würde also über 100° mit den anderen Flüssigkeiten zu vergleichen sein.

Bezieht man die Volumisobaren des Wassers alle auf dasselbe Volumen bei 0°, so überlagern bei Temperaturen unter 125° die Volumisobaren höheren Druckes die kleineren, oberhalb 125° ist die Reihenfolge die umgekehrte, und zwar findet sich diese Reihenfolge bei allen anderen Flüssigkeiten.¹) Die Wärmeausdehnung des Wassers unter verschiedenen Drucken vollzieht sich also über 125° so wie bei allen anderen Flüssigkeiten. Etwas ganz Analoges ist auch für den Druckeinfluß auf die Viskosität des Wassers und den Druckeinfluß auf das Leitvermögen seiner Lösungen zu erwarten.

¹) G. TAMMANN, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Hamburg und Leipzig 1907.

G. Tammann und A. Rohmann.

Der Einfluß des Druckes auf die hydrolytische Spaltung von Salzen.

Bei der Hydrolyse der Salze, deren Bildung unter Wasserbildung stattfindet, wie KCN und HgCl₂,

$\begin{array}{rcl} \mathrm{HCN} + \mathrm{KOH} &\rightleftharpoons \mathrm{KCN} + \mathrm{H_2O},\\ \mathrm{2HCl} + (\mathrm{HgCl})_2\mathrm{O} &\rightleftharpoons \mathrm{2HgCl}_2 + \mathrm{H_2O} \end{array}$

nimmt das Volum der Lösung ab, infolgedessen muß mit wachsendem Druck die Hydrolyse bei diesen Salzen zunehmen, und da ferner hierbei sich entweder das schnell wandernde Hydroxylion oder das noch schneller wandernde Wasserstoffion bildet, so muß mit wachsendem Druck auch das Leitvermögen schneller zunehmen als bei



den Salzen starker Basen und starker Säuren.

Der Druckeinfluß auf das Leitvermögen der Lösungen von HgCl₂ ist bei allen Konzentrationen beim selben Druck und derselben Temperatur immer größer als der auf die Lösungen von KCl.

Bei den konzentrierteren Lösungen von KCl und KCN ist der Druckeinfluß auf die Lösungen von KCN geringer als der für KCl. Mit wachsender Verdünnung aber kehrt sich diese Beziehung um. Bei der Konzentration 0,01-n ist der Druckeinfluß auf beide

Lösungen beinahe derselbe und beim = 0,001 ist derselbe für KCN bedeutend größer als für KCl.

Bei der Hydrolyse der Salze, bei deren Bildung ein neues Ion entsteht, wie bei der Bildung von Ammoniumcyanid aus Blausäure und Ammoniak,

$HCN + NH_3 \rightleftharpoons NH_4CN$,

nimmt das Volumen der Lösung bei der Hydrolyse zu, infolgedessen muß hier mit wachsendem Druck die hydrolytische Spaltung geringer werden. Da aber in diesen Fällen aus einer wenig dissoziierten Base und Säure die beiden Salzionen entstehen, so nimmt auch in diesem Falle das Leitvermögen mit steigendem Druck schneller zu, als wenn das Salz keine hydrolytische Spaltung zeigte (vgl. Fig. 14). Der Druckeinfluß auf das Leitvermögen der Lösungen der Salze starker Säuren und starker Basen ist bis 3000 kg/cm² im Konzentrationsbereich zwischen m = 0,001 bis 1 unabhängig von der Konzentration, dagegen wächst der Druckeinfluß auf das Leitvermögen der Salze schwacher Basen oder schwacher Säuren stark mit abnehmender Konzentration an. Der Grund hierfür ist in der Hydrolyse der betreffenden Salze zu suchen.

Betreffs des Druckeinflusses auf den Grad der Hydrolyse in Abhängigkeit von der Konzentration sind zwei Fälle zu unterscheiden.¹) Dieser Einfluß ist unabhängig von der Verdünnung, wenn die Säure

und die Base wenig dissoziiert sind, wie 1/4 beim NH,OOCCH3 und NH4CN, er wächst pro- 12 portional der Wurzel aus dem Volumen der 10 Lösung pro Grammol, wennentweder die Säure eine starke ist und die Base eine schwache, oder das Umgekehrte 6 der Fall ist, wie bei KCN und HgCl₂. Diese 4 Forderungen der Theorie werden durch die Abhängigkeit der

 $\frac{\Delta \Delta}{\Delta}$ ·100-Werte



von der Konzentration bestätigt.

Die Rechnung ergibt, daß der Einfluß der Hydrolyse auf die $\frac{\Delta A}{A} \cdot 100$ -Werte des Ammoniumchlorids und Natriumacetats bei Verdünnungen bis v = 100 zu vernachlässigen ist. Nach der Additivität der $\frac{\Delta A}{A} \cdot 100$ -Werte wäre zu erwarten, daß die Kurve für Ammoniumacetat die Lage der Kurve ab hat, durch den Druckeinfluß auf die Hydrolyse werden aber die $\frac{\Delta A}{A} \cdot 100$ -Werte beim Ammoniumacetat

1) S. ARRHENIUS, Z. phys. Chem. 5 (1890), 1.

vergrößert (bei 3000 kg/cm² um etwa 3⁰/₀), und zwar ist diese Erhöhung, wie die Theorie verlangt, unabhängig von der Verdünnung.

In Fig. 16 sind die Werte $\frac{\Delta \Lambda}{A}$.100 für Lösungen von KCl und KCN in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt. Die beiden Kurven sollten einander parallel verlaufen, wenn das KCN nicht hydrolytisch gespalten wäre. Die Werte $\frac{\Delta \Lambda}{\Lambda}$.100 sollten sich also auf der Kurve *a b* ändern. In Wirklichkeit aber schneidet die Kurve für KCN die für KCl bei höheren Verdünnungen, und zwar wachsen





Fig. 16. 3000 kg/cm². 20°.

die Abweichungen von der Kurve ohne Hydrolyse mit der Wurzel aus dem zunehmenden Volum.

In Lösungen von NH_4CN ist eine sehr weitgehende Hydrolyse zu erwarten. In der Tat beträgt hier der Druckeinfluß auf das Leitvermögen bei 3000 kg/cm² für die 0,01-n Lösung 43,5% und bei der 0,001-n 29,5% (vgl. Tabelle 6).

Auch in den Lösungen von $HgCl_2$ ist die Hydrolyse nachgewiesen. In einer 0,062-n Lösung von $HgCl_2$ sind 0,26% hydrolytisch in HCl und $(HgCl)_2O$ gespalten, in einer 0,004-n Lösung 1,43%.¹) Dementsprechend ist bei den verdünnten Lösungen dieses Salzes eine besonders starke Abhängigkeit des Druckeinflusses auf das Leit-

¹) H. LEY, Z. phys. Chem. **30** (1899), 249; R. LUTHER, Z. phys. Chem. **47** (1904), 102.

vermögen von der Konzentration zu erwarten, die proportional der Wurzel aus dem Volum mit wachsender Verdünnung zunehmen soll, was auch in der Tat zuzutreffen scheint (Tabelle 5).

Eine quantitative Berechnung der Änderung der Hydrolsye aus dem Druckeinfluß auf das Leitvermögen ist nicht möglich, weil sich die Ionenreibung in anderer Weise ändert als die innere Reibung des Wassers.

Aus der Abhängigkeit des molekularen Leitvermögens von der Konzentration kann bei den Salzen sehr schwacher Basen und sehr schwacher Säuren auf Hydrolyse geschlossen werden. Nach F. KOHL-RAUSCH nimmt das molekulare Leitvermögen bei Salzen linear mit der dritten Wurzel aus der Konzentration ab. Wenn das Salz wenig hydrolytisch dissoziiert ist, wie Natriumacetat und auch Cyankalium (vgl. Fig. 17), so bleibt das KOHLRAUSCH'sche Gesetz bestehen, wenn aber die Hydrolyse sehr erheblich ist, die Base oder die Säure besonders schwach sind, so versagt das KOHLRAUSCH'sche Gesetz. Das Leitvermögen nimmt dann mit abnehmender Konzentration viel langsamer zu, weil aus dem starken Elektrolyten schwache entstehen, wie beim Ammoniumcyanid und Anilinacetat.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juli 1929

The state of the s

Zur elektrolytischen Dissoziation der zweibasischen Säuren.

V. Die Dissoziationskonstanten der drei Monooxybenzoesäuren.

VON ERIK LARSSON.

Theoretischer Teil.

1. Über die Größe der beiden Bruttodissoziationskonstanten einer Monooxybenzoesäure können wir Betrachtungen anstellen, die denjenigen ähnlich sind, die ich in einer früheren Abhandlung¹) über die Dissoziationskonstanten einiger aliphatischen Monomercaptomonocarbonsäuren gemacht habe. Wir werden da finden, daß die erste Dissoziationskonstante fast ausschließlich von der Dissoziation der Carboxylgruppe in dem undissoziierten Säuremolekül bestimmt wird, während die zweite Dissoziationskonstante hauptsächlich von der Dissoziation der Oxygruppe in dem einwertigen Säureanion $HOC_6H_4COO^-$ abhängig ist.

2. Die erste Dissoziationskonstante K_1 einer Oxybenzoesäure kann als das Produkt von der Dissoziationskonstante K_B der Benzoesäure und einem Faktor $\varphi(OH)$, der die Einwirkung der Oxygruppe auf die Stärke der Carboxylgruppe angibt, geschrieben werden:

$$K_1 = K_B \cdot \varphi(\text{OH}). \tag{1}$$

Nach Messungen von WILHELM OSTWALD²) haben wir für $-\log K_1$ und $\log \varphi(OH)$ bei 25^o die Zahlen in Tabelle 1.

Säure	$-\log K_1$	$\log \varphi$ (OH)
Benzoesäure	4,22 2,99	1,23
m-Oxybenzoesäure	4,06	0,16
p-Oxybenzoesäure	4,54	- 0,32

Tabelle 1.

Die Zahlen in Tabelle 1 sind früher mehrmals in der Literatur diskutiert worden und sind hier nur der Vollständigkeit halber angeführt.

¹) E. LARSSON, Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 375.

2) WILHELM OSTWALD, Z. phys. Chem. 3 (1889), 246, 247.

Die Dissoziationskonstanten der drei Monooxybenzoesäuren.

3. Die zweite Dissoziationskonstante K_2 einer Monooxybenzoesäure wollen wir in ähnlicher Weise schreiben:

$$K_2 = K_{\rm P} \cdot \varphi(\rm COO^{-}), \tag{2}$$

wo K_P die Dissoziationskonstante des Phenols ist und $\varphi(COO^-)$ die Einwirkung der geladenen Gruppe — COO⁻ auf die Dissoziation der Oxygruppe angibt. Den Faktor $\varphi(COO^-)$ wollen wir in zwei neue Faktoren zerlegen:

$$\varphi(\text{COO-}) = \varphi(e) \cdot \varphi(\text{COO}). \tag{3}$$

 $\varphi(e)$ gibt die Einwirkung der freien Ladung auf die Dissoziation der Oxygruppe an. $\varphi(COO)$ wollen wir uns als von anderen Wirkungen herrührend denken. Die Größe von $\varphi(e)$ hängt von dem Abstand rzwischen der Ladung und dem zu dissoziierenden Wasserstoffatom in dem einwertigen Säureanion HOC_6H_4COO- ab. Nach BJERRUM¹) haben wir bei 18° in Wasser als Lösungsmittel:

$$\log\varphi\left(e\right) = -\frac{3,1}{r} \tag{4}$$

(r in Ångströmeinheiten gemessen).

4. Nach den im experimentellen Teil dieser Abhandlung ausgeführten elektrometrischen Messungen von der zweiten Dissoziationskonstanten der drei Monooxybenzoesäuren haben wir:

Säure	$-\log K_2$	$\log \varphi$ (COO ⁻)
Salicylsäure	13,4	- 3,4
p-Oxybenzoesäure	9,4	- 0,05

Tabelle 2.

 $\log \varphi(\text{COO}^-)$ dieser Tabelle sind mit (2) ausgerechnet. Es wurde $-\log K_P = 9,96$ gesetzt. Aus den so erhaltenen Werten für $\log \varphi(\text{COO}^-)$ können wir nun entweder $\varphi(\text{COO})$ berechnen, wenn wir r kennen, oder wenn $\varphi(\text{COO})$ bekannt ist, r zu berechnen versuchen. Von diesen beiden Möglichkeiten wollen wir die letztere wählen. Nun können wir aber nicht $\varphi(\text{COO})$ bestimmen. Wir wollen aber dessen Wert schätzen, und zwar so, daß wir die Einwirkung der Gruppe —COO auf die Dissoziation der Oxygruppe gleich der einer gleichartigen Gruppe setzen. Als eine solche Gruppe wollen wir die esterifizierte Carboxylgruppe wählen. Die Einwirkung dieser Gruppe auf die Dissoziation der Oxygruppe können wir an den Estern der Oxybenzoesäuren studieren.

¹) N. BJERRUM, Z. phys. Chem. 106 (1923), 219.

E. Larsson.

Nach Messungen im folgenden gelten für die Äthylester der drei Monooxybenzoesäuren die Zahlen in Tabelle 3. Mit der Formel

$$K = K_{\mathbf{P}} \cdot \varphi \left(\text{COOC}_2 \text{H}_5 \right) \tag{5}$$

sind die Werte für $\log \varphi(\text{COOC}_2\text{H}_5)$ ausgerechnet. Nun haben wir in (3) $\varphi(\text{COO}) = \varphi(\text{COOC}_2\text{H}_5)$ zu setzen. Wir erhalten da $\log \varphi(e)$, woraus wir nach (4) r berechnen. Das Resultat dieser Berechnungen geht aus der Tabelle 4 hervor.

Äthylester von	$-\log K$	$\log \varphi (\text{COOC}_2\text{H}_5)$
Salicylsäure	10,5	- 0,5
m-Oxybenzoesäure	9,1	0,9
p-Oxybenzoesäure	8,3	1,7

Tabelle 4.

Ta	bel	le	3
----	-----	----	---

Säure	$\log \varphi(e)$	r in ÅE
Salicylsäure	-2,9 -0,9 -11	1,1 3,4 2.8

Die erhaltenen Werte für r sind ganz natürlich wenig genau. Teils ist ja die Annahme $\varphi(COO) = \varphi(COOC_2H_5)$ unsicher, teils sind die Dissoziationskonstanten der Ester in Wasser unsicher, weil ihre Bestimmung nicht direkt in Wasser ausgeführt werden konnte (vgl. Experimentellen Teil). Im Vergleich mit diesen Unsicherheiten bedeutet es ja gar nichts, daß die zweiten Dissoziationskonstanten der Säuren bei 18° bestimmt wurden, während die Ester bei 25° untersucht wurden. Trotz dieser Unsicherheiten sind die erhaltenen Werte für r von der richtigen Größenordnung. Daß r für die p-Säure kleiner als für die m-Säure ausgefallen ist, läßt sich zwanglos aus solchen Unsicherheiten erklären.

Experimenteller Teil.

A. Die Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstanten der Oxybenzoesäuren. (Nach Versuchen von Nils Holmberg.)

5. Die zweiten Dissoziationskonstanten der drei Monooxybenzoesäuren wurden mit der früher von mir verwendeten elektrometrischen Methode¹) bestimmt. Es wurden also die Wasserstoffionen-Aktivitäten in Lösungen gemessen, die gleichzeitig das saure ($HOC_6H_4COON_a$)

¹) E. LARSSON, Z. anorg. u. allg. Chem. 125 (1922), 281.

und das neutrale Natriumsalz (Na OC_6H_4COONa) der Säure enthielten. Die Lösungen wurden aus Säure und kohlensäurefreier Natronlauge in berechneten Mengen dargestellt.

Die verwendete Salicylsäure war von KAHLBAUM bezogen und als "zur Analyse" bezeichnet. Sie wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Die m-Oxybenzoesäure wurde aus m-Aminobenzoesäure durch Diazotieren gewonnen.¹) Die p-Oxybenzoesäure wurde durch Oxydation von p-Kresol mit Bleisuperoxyd in der Kalischmelze dargestellt.²) Zur Reinigung wurden diese beiden Säuren aus Wasser mehrmals umkristallisiert.

Die Wasserstoffionen-Aktivitäten wurden bei der Salicylsäure und der m-Oxybenzoesäure mit der gewöhnlichen Wasserstoffelektrode mit strömendem Wasserstoff gemessen. Bei der p-Säure wurden aber mit dieser Elektrode keine konstanten Spannungen erhalten. Wahrscheinlich beruhte dies auf einer Reduktion der Säure an der Elektrode. Diese Säure wurde daher mit BILMANN's Chinhydronelektrode untersucht. Die mit dieser Elektrode erhaltenen Spannungen sind für die Alkalität der Lösungen ein wenig zu korrigieren.³) Dies habe ich aber nicht getan, denn ich bin nicht so sicher, daß man mit den angegebenen Korrektionsgrößen richtigere Werte erhält.

Die Elektrodenspannungen wurden gegen eine 3,5 n-Chlorkalium-Kalomelelektrode bei 18,0° gemessen. Das Diffusionspotential wurde nach BJERRUM eliminiert. Die Wasserstoffionen-Aktivitäten $a_{\rm H}$ wurden aus den gemessenen Spannungen ($E_{\rm H}$ mit der Wasserstoffelektrode und $E_{\rm Ch}$ mit der Chinhydronelektrode) nach den Formeln:

$$-\log a_{\rm H} = \frac{E_{\rm H} - 0.2518}{0.0577}$$
$$-\log a_{\rm H} = \frac{E_{\rm Ch} + 0.4526}{0.0577}$$

berechnet. In den gemessenen Ketten war die Kalomelelektrode der positive Pol der Kette.

Das Resultat geht aus den Tabellen 5-7 hervor. b und c ist die molare Konzentration von saurem bzw. neutralem Natriumsalz. $-\log K_2$ wurde wie bei den Mercaptosäuren⁴) berechnet.

- ¹) G. FISCHER, Lieb. Ann. 127 (1863), 148.
- 2) C. GRAEBE u. H. KRAFT, Ber. 89 (1906), 797.
- ³) E. BIILMANN, Bull. de la Soc. Chim. de France 41 (1927), 232.

4) E. LARSSON, Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 375.

Z, anorg. u. allg. Chem. Bd. 183.

(6)

Tabelle 5. Salicylsäure.

Ь	С		$-\log a_{\rm H}$	$-\log K_2$
0,03 0,02 0,01 0,04 0,03	0,03 0,02 0,01 0,02 0,01	0,9694 0,9625 0,9470 0,9581 0,9425	12,47 12,35 12,08 12,27 12,00	13,4 13,5 13,2 13,4 13,3
Mittel: 13.4				

Tabelle 6.

m-Oxybenzoesäure.

Ъ	С	E _H	$-\log a_{\rm H}$	$-\log K_2$
0,03	0,03	0,8142	9,75	10,05
0,02	0,02	0,8126	9,73	9,99
0,01	0,01	0,8164	9,79	10,00
0,04	0,02	0,7953	9,42	9,99
0,03	0,01	0,7902	9,24	9,94
		Provide State	Mitte	1: 9,94

 $K_2 = 1,0 \cdot 10^{-10}$

 $K_{2} = 4 \cdot 10^{-14}$

Tabelle 7.

p-Oxybenzoesäure.

ь	c	E _{Ch}	$-\log a_{\rm H}$	$-\log K_2$
0,03 0,02 0,04 0.03	0,03 0,02 0,02 0,02	0,0737 0,0717 0,0565 0,0459	9,12 9,08 8,82 8,64	9,42 9,34 9,41 9 32
0,00	1 0,01	1 0,0100	Mitte	$1: \frac{9,4}{9,4} = 4 \cdot 10^{-10}$

6. Da die zweite Dissoziationskonstante der Salicylsäure sehr klein ist, kann der erhaltene Wert dafür nicht so genau sein. — Die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Werten für $-\log K_2$ der p-Oxybenzoesäure in Tabelle 7 ist nicht so gut, wie man sich wünschen möchte. Ich bin dazu geneigt zu glauben, daß diese Nichtübereinstimmung auf die Unsicherheit in der Verwendung der Chinhydronelektrode in den gemessenen Lösungen zurückzuführen ist.

Die zweite Dissoziationskonstante der Salicylsäure haben G. SENTER und F. BULLE¹) aus der Einwirkung des Natriummonosalicylats auf die alkalische Verseifung des Äthylacetats zu $K_2 = 10^{-13}$ geschätzt. — I. M. KOLTHOFF²) hat aus den colorimetrisch ermittelten

¹⁾ G. SENTER u. F. BULLE, Journ. Chem. Soc. 101 (1912), 2528.

²) I. M. KOLTHOFF, Rec. Trav. Pays-Bas 42 (1923), 971.

Die Dissoziationskonstanten der drei Monooxybenzoesäuren.

Hydroxylionenkonzentrationen in Lösungen von Natriummonosalicylat und Natronlauge $K_2 = 3,6 \cdot 10^{-14}$ berechnet, ein Wert, der vorzüglich mit dem in Tabelle 5 gefundenen übereinstimmt. — Die Salicylsäure kann genau mit Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator titriert werden. Dies gelingt aber nicht bei m- und p-Oxybenzoesäure. Es wird zu viel Lauge verbraucht. Die Oxygruppen in diesen beiden Säuren sind somit saurer als in Salicylsäure. Bei Titration mit Poirrierblau (Umschlagsgebiet zwischen $p_{\rm H} = 11,0$ und 13,0) als Indikator verhält, sich die Salicylsäure als eine einbasische Säure, die p-Oxybenzoesäure als eine zweibasische, während die m-Säure dazwischen liegt.¹) Die zweiten Dissoziationskonstanten der drei Säuren steigen somit in der Reihe o-, m-, p-. Zu derselben Ordnung zwischen den Konstanten führen die konduktometrischen²) Titrationen der Säuren und die Leitfähigkeitsmessungen³) an den Lösungen der neutralen Natriumoxybenzoate.

B. Die Bestimmung der Dissoziationskonstanten der Oxybenzoesäureäthylester.

7. Zur Ermittlung der Dissoziationskonstanten der drei Oxybenzoesäureäthylester wurden die Wasserstoffionen-Aktivitäten in Lösungen von 0,05 Mol $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5 + 0,05$ Mol NaOC_6H_4 . COOC_2H_5 pro Liter elektrometrisch mit der gewöhnlichen Wasserstoffelektrode gemessen. Die Wasserstoffionen-Aktivität einer solchen Lösung wird angenähert gleich der Dissoziationskonstante des Esters sein. Wegen der Schwerlöslichkeit der Ester in Wasser konnten die Messungen nicht in Wasser ausgeführt werden. Es wurde ein 50 Vol.- θ_0 iger Äthylalkohol als Lösungsmittel verwendet.

Die gemessenen Lösungen wurden aus Ester, Natronlauge und Alkohol in berechneten Mengen dargestellt. Die Ester waren von KAHLBAUM bezogen und durch Destillation (Salicylsäureester) oder Umkristallisation aus Alkohol gereinigt.

Die Spannungen der Wasserstoffelektroden wurden bei 25,0° gegen eine 3,5 n-Chlorkalium-Kalomelelektrode gemessen. Aus den gefundenen Spannungen (E) wurde $-\log a_{\rm H}$ nach der für Wasser als Lösungsmittel gültigen Formel

$$-\log a_{\rm H} = \frac{E - 0.250}{0.0591}$$

berechnet. Die Resultate sind in Tab. 8 zusammengestellt.

³) H. LEY u. O. ERLER, Z. Elektrochem. 13 (1907), 797.

¹) H. IMBERT u. A. ASTRUC, Compt. rend. 130 (1900), 35.

²) A. THIEL u. H. ROEMER, Z. phys. Chem. 63 (1908), 745.

E. Larsson. Die Dissoziationskonstanten der drei Monooxybenzoesäuren 36

Äthylester von	E	$-\log a_{\rm H}$	$-\log K$
Salicylsäure	0,937	11,62	10,5
	0,852	10,19	9,1
	0.807	9.43	8,3

Tabelle 8.

8. Aus Messungen in meiner Dissertation¹) geht hervor, daß -log K einer Carbonsäure in absolutem Äthylalkohol immer 5.8 ± 0.3 größer als in reinem Wasser ist. Wenn wir eine (eigentlich unendlich) verdünnte Lösung von gleichen Teilen Säure und Salz derselben in absolutem Äthylalkohol mit der Wasserstoffelektrode untersuchen und $-\log a_{\rm H}$ nach (6) berechnen, so können wir daraus durch Subtraktion von 3,32) angenähert den Wert berechnen, den wir erhalten würden, wenn wir in wäßriger statt in alkoholischer Lösung gearbeitet hätten. Jedoch gelten die obigen Zahlen nur für Carbonsäuren. Für Phenole scheinen, wenigstens für Pikrinsäure und p-Nitrophenol, zwei Einheiten kleinere Zahlen zu gelten. Was für die wäßrigen und absolutalkoholischen Lösungen gilt, würde wohl auch für Gemische der beiden Lösungsmittel gelten. Jedoch sind die Zahlen natürlich andere. Diese Erwartung wird auch durch die Untersuchungen von M. MIZUTANI³) bestätigt. Diesen Befund wollen wir dazu verwenden, die Werte für -log K der untersuchten Oxybenzoesäureäthylester in Wasser zu berechnen. Aus den Messungen MIZUTANI'S an Phenol, p-Chlorphenol und Resorcin in Wasser und wäßrig-alkoholischen Lösungen habe ich geschätzt, daß -log an, berechnet wie oben, in Lösungen mit 50 Vol.-% Alkohol 1,1 größer als in reinem Wasser ist. Ziehen wir in Tabelle 9 diese Zahl von $-\log a_{\rm H}$ ab, so erhalten wir $-\log a_{\rm H}$ in Wasser und somit auch $-\log K$ in diesem Lösungsmittel. Die so geschätzten Werte für $-\log K$ in Wasser sind wohl auf etwa 0,2 genau.

Zusammenfassung.

Die zweiten Dissoziationskonstanten der Salicylsäure, m-Oxybenzoesäure und p-Oxybenzoesäure wurden elektrometrisch bestimmt. Weiter wurden die Dissoziationskonstanten ihrer Äthylester ermittelt. Aus den gefundenen Zahlen wurden die Abstände zwischen der Ladung und dem dissoziierbaren Wasserstoffatom in den Ionen HOC, H, COO- berechnet.

¹) E. LARSSON, Untersuchungen über die elektrolytische Dissoziation einiger Elektrolyte in äthylalkoholischer Lösung (Lund 1924).
 ²) 5,8 minus Verteilungsexponent des H-Ions zwischen H₂O und C₂H₃OH.
 ³) M. MIZUTANI, Z. phys. Chem. 118 (1925), 326.

Lund, Chemisches Institut (anorganische Abteilung), Januar 1928. Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juli 1929.
Von J. HOFFMANN.

Boratfarben.

Für präparative Zwecke wurde ein Kaliumpentaborat in einem Platintiegel geschmolzen; als Heizquelle diente ein Teklugasbrenner. Plötzlich verfärbte sich die Schmelze hell-, in geraumer Zeit etwas tiefer blau. Die Färbung blieb aus, sobald entweder der Platintiegel oder die Gasflamme in Wegfall kam. Analytische Methoden erzielten keine Klärung.

Erhitzt man Borax in einem Meißnertiegel, entwässert das Salz und trägt Natriumsulfid ein, so verfärbt sich die Schmelze gelb, bei größeren Sulfidmengen rot- bis schwärzlichbraun. Beigaben von Hydratborsäure, auch Borsäureanhydrid, dunkeln die Färbung, lassen diese in verschieden nuanciertes Grün und schließlich in Blau übergehen.

Wird das Alkalisulfid nicht völlig entwässertem Borax zugesetzt, so lassen sich leichter die Zwischenfärbungen vor dem Eintritt der Blauphase beobachten (Absorptionsbegünstigung des Sulfides?). Die Darstellung der Blauprodukte gelingt jedoch auch mit völlig wasserfreien Materialien; sie hat den Vorzug, daß ein Aufschäumen der Massen in Wegfall kommt.

Zur Ultramarinblaubildung der Borultramarine ist somit die Gegenwart des H₂O nicht unumgänglich notwendig. (Geteilte Ansichten bei Herstellung der Tonerdeultramarine).

An Stelle des Sulfides kann auch ein Polysulfid, bzw. Schwefel allein benutzt werden. Am Gebläse brennt der Sulfidanteil nach und nach ab, hierbei lichtet sich die Färbung, bis sie nach langem Bemühen verschwindet.

Die Färbung ist somit an irgendeine Form des Schwefels gebunden.

Erweiterte Herstellungsmöglichkeit.

Vielfache Versuche, die geschilderten Farbenumschläge in Grün und Blau bei Diboratschmelzen zu erzielen, schlugen fehl. Dagegen ließ sich die sulfidische Na₂R₄O₂-Schmelze durch H₂SO₄, SO₃, NH₄Cl, P_2O_5 , CO_2 , Cl, Br, $R_2Al_2(SO_4)_4$, $Al_2(SO_4)_3$ verschieden, jedoch mit dem Endeffekt: blau, verfärben. Die wäßrige Lösung höherer Borate, in die H_2S eingeleitet wird, ergeben, eingedampft und angeschmolzen, wiederum blaue Boratschmelzen.

Alle diese Methoden laufen letzten Endes auf die ursprünglich beschriebene hinaus und beweisen lediglich, daß nicht das Diborat, sondern ein höheres Borat die Färbung verursacht. In den hochsäurigen Boratschmelzen kann der Na₂O-Anteil durch alle anderen Alkalioxyde vertreten werden. Entsprechende Versuche, Ca-, Ba-, Sr- und Mg-Borate blau zu verfärben, schlugen fehl, da Temperaturmißklänge die angestrebte Färbung verhinderten.

Zur ultramarinähnlichen Färbung (grün bis blau), die Borate ermöglichen, sind mithin nicht nur chemische, sondern auch physikalische Faktoren wesentlich.

Werden höhere Borate, beispielsweise $R_2B_{10}O_{16}$, im H_2S -Strom geglüht, so verfärbt sich das Borat hellblau. Rascher und tiefer wird die Blaufärbung erreicht, wenn die Erhitzung in einer CS_2 -Atmosphäre vorgenommen wird. Vorgänge: $H_2S \longrightarrow H + HS$ bzw. $CS_2 \longrightarrow CS \cdot S \longrightarrow CS + S \longrightarrow C + S_2$ sind hierfür verantwortlich.

Analytische Ergebnisse.

In H₂O werden die Proben bereits unter gewöhnlichen Umständen angegriffen; eine gelblich bis grünliche Färbung läßt sich als Lösungshof in unmittelbarer Nähe des Präparates beobachten, während sich leichte Trübungszonen, späterhin ein milchiger Ring zwischen Lösungsmittel und der entstandenen Lösung einschiebt. Erwärmen beschleunigt den Lösungs- und Zersetzungsvorgang. Gefilterte Lösungen zeigen die Bildung von Suspensionen wiederum. Man kann wiederholt die Probe filtern, eindampfen und anschmelzen, ohne sie tatsächlich zu entfärben. Auch noch schwach geschwefelte Borate zeigen nach Verwendung von Ultrafiltern in geraumer Zeit wiederum den Tyndalleffekt. Lösungen der in der Schwefelkohlenstoffatmosphäre gebläuten Produkte halten in Filtern der Porenweite 10⁻⁵ cm S + C-Rückstände zurück. Kolloider S, nebst freiwerdender H₂S, vorhandene SO₃" und SO₄" ergänzen jenes Bild, das wir bei Ultramarinen zu sehen gewohnt sind. Die in Blauboraten vorgefundenen Analysenergebnisse waren veränderlich; Borate der Zusammensetzung 15,94% Na2O und 84,05% B2O3 wechselten beispielsweise mit solchen von 18,45% Na₂O und 81,45% B₂O₃. Der Schwefel war im ersten Fall: Sa = 1,01, Sb = 2,21, Sc = 0,22,

 $Se = 0,43^{0}/_{0}^{1}$), hatte mithin ultramarinen Charakter. Das Verhältnis Sa: Sb, das sich veränderlich erwies, entsprach im vorliegenden Fall gleich 1:2. Auch die Boratgrundlage zeigte sich inkonstant, so daß sie, wie folgt, angetroffen wurde:²)

$Na_2O \cdot \cdot \cdot$	20,98-15,02%	$K_2O \cdot \cdot \cdot$	23,63-24,28%
$B_2O_3 \cdot \cdot \cdot$	79,02—84,98 ,,	$B_2O_3 \cdot \cdot \cdot$	76,37-75,72 ,,

Schließlich wurden die Sulfidmengen derart wechselnd gefunden, daß bei deutlich gefärbten Blauboraten — denen der Autor nicht allein wegen ihren ultramarinähnlichen Färbungen und der S-Formen von Sa bis Se den Namen Borultramarine beilegte — noch bei einem schätzungsweisen 0.3%igen K_2S_m -Gehalte ein ungefährer Gehalt von 0.64% K_2SO_4 gegenüberstehen konnte.

Die Analysenergebnisse beweisen, daß Borblauultramarine bezüglich ihres B_2O_3 -Verhältnisses stets über das Diborat hinausragen und sich am nächsten den Pentaboraten bzw. Tetraboraten angleichen.

Somitliegt den Borultramarinen schon mit Rücksicht auf die bisherigen Beobachtungen ein Wechsel der Borate, beginnend bei $R_2B_6O_{10}$, bis zu $R_2B_{10}O_{16}$ ansteigend, zugrunde und spielt sich die Ultramarinfärbung in der Wirkungssphäre des 3. bis 5. B_2O_3 -Molekels ab.

Da ferner K-Borate stets farbwärmer als Na-Borate verfärbt waren, rücksubstituierte K-Tonerdeultramarine (aus Ag-U gewonnene oder nach WUNDER(1) mit Pottasche behandelte, $30\%_0$ ihres Na-Gehaltes durch K ersetzte) ähnliche Eigenschaften bekundeten, auch die ST. MEYER-K. PRZIBRAM'schen Versuchsergebnisse (2) bei Beeinflussung verschiedener einfacher Verbindungen durch β - und γ -Strahlen eine vertiefende Wirkung der K nahelegen, so ist die Farbe ultramariner Systeme auch teilweise von der Natur des Alkalimetalles abhängig zu folgern.

Fördernde Umstände der Borultramarinfärbung.

Bewegung der reagierenden Agenzien, ja schon das bloße Verrühren der Boratschmelze läßt die verschiedenen Ultramarinphasen: braun, grün und blau relativ schärfer getrennt erhalten.

Die günstige Beeinflussung kann doppelte Ursache haben.

a) einen fraglichen, von manchen Autoren [BILTZ (3)] als integrierend angenommenen Oxydationsvorgang zu beschleunigen,

²) J. Gössel.

¹⁾ Analyse R. WERNER.

b) die reagierenden Substanzen im trägen Schmelzfluß rascher in innigsten Kontakt zu bringen.

Da aber die Borultramarinsynthese auch in der H₂S-Atmosphäre möglich ist, wie bereits erwiesen wurde, so können Oxydationsvorgänge nicht integrierend, sondern nur unterstützender Natur sein. Aus diesem Grunde wird die aktive Bewegung der reagierenden Agenzien vorzugsweise physikalisch zu werten sein, was auch die unumgänglich notwendige allerfeinste Pulverung der Tonerdeultramarinsätze folgern läßt.

Kieselhaltige und kieselfreiee Ultramarine.

Ersetzt man den über das Diborat hinausreichenden B_2O_3 -Anteil durch Al_2O_3 bzw. SiO_2 , so lassen sich Ultramarine gewinnen, die mol. Verhältnissen entsprechen:

 $\begin{array}{l} R_2O \cdot B_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot m \operatorname{Al}_2O_3 \cdot n \operatorname{Sulfid}, \\ R_2O \cdot B_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot m \operatorname{SiO}_2 \cdot n \operatorname{Sulfid}. \end{array}$

Im ersten Falle liegt nahe, daß trotz der nachträglichen Einführung des Al_2O_3 das B_2O_3 die Rolle des Kieselsäureanteiles der typischen Ultramarine übernimmt, während im zweiten Falle das Al durch B vertreten erscheint. In den kiesellosen Borultramarinen fällt somit dem Bor eine zweifache Rolle zu, einesteils das Al, andernteils das Si zu vertreten. Der amphotere Charakter des aluminiumähnlichen Bors äußert sich mithin im Borultramarin in eigenartiger Weise.

Es sei kurz hingewiesen, daß der Autor Fe-, U-, Cr-, Mn-, Pb-, Bi-, Sb-, Zn- und Cd-Borultramarine herstellte, die naturgemäß infolge farbiger Ionen verschiedenst gefärbt waren. Aber auch die Schwefelkonstituente erwies sich vertretbar. Sowohl elementares Se, wie Selenide ergaben, je nach Umständen, rosa, gelbrote, scharlachrote, purpurne bzw. gelbbraune Produkte, die häufig Se-Rückstände bei der Lösung hinterließen. Te ist in elementarer Form kaum der Boratgrundlage einverleibbar (Regulusbildung), wohl aber Telluride, die graue, braune und schwarze Produkte ergaben. Tatsächlich ähneln mithin bezüglich der Farbe auch derart beeinflußte Borate den in der Literatur beschriebenen Selen- und Tellurultramarinen (4).

Wünschenswert erschien die Feststellung, wie sich Borate verhalten, wenn sie an Stelle der Metallsulfide durch Borsulfid beeinflußt werden. Fügt man zu einer Alkalidiboratschmelze B_2S_3 (explosionsartiges teilweises Abbrennen), so wird die Schmelze analog verfärbt, wie in jenen Fällen, als der sulfidierten Boraxschmelze die ersten B_2O_3 -Anteile zugegeben werden. Versuche, B_2S_3 direkt an das Alkalioxyd zu ketten (Vakuum bzw. N-Atmosphäre), erzeugten rötliche, bei größeren Mengen rotbraune bis schwarze Produkte. Analoge Additionsversuche, Na + B_2S_3 , erzielten rötliche und rotbraune Ergebnisse. Die Additionsfähigkeit erwies sich nur beschränkt; an den nicht direkt erhitzten Röhrenstellen schlug sich häufig ein Sublimat ab, das als B_2S_3 erkannt wurde. Spuren von B_2O_3 ergaben bei Addenden Na $_2O$ + B_2S_3 auch orange gefärbte Produkte.

Eine Schmelze, die empirisch den Gewichtsverhältnissen

$Na_2B_4O_7 \cdot 0.5B_2S_3$ bzw. $Na_2B_4O_7 \cdot B_2S_3$

entsprach, war nahezu schwarz, in Fadenform ausgezogen braun bis rötlichbraun. Sulfotriborate sind mithin zur Erzielung von Blauboraten nicht geeignet.

Die Versuche legen nahe, daß Substitutionen des O im B_2O_3 -Bereich oberhalb des $R_2B_4O_7$ zur Rotfärbung neigen und keine grüne oder blaue Borultramarine entstehen lassen. Da auch Sulfotetraborate keinen Farbenumschlag in Grün und Blau zeigen, liegt nahe: Zur Blaufärbung der Borultramarine ist ein Sulfid des Alkalis erforderlich; Sulfide des Bors ermöglichen orangerötliche bis braunrote Färbungen.

Die Thiosulfatreaktion bei Borultramarinen blauer Farbe¹) war stets negativ; Thiosulfatgruppen wird aber in der Technik der Silicatultramarine eine wesentliche Rolle zugeschrieben (WUNDER).

Fügt man zu einem entsprechenden Ultramarinborat $R_2S_2O_3$, so verwandelt es dieses bei der Schmelztemperatur wasserfreien $CaCl_2$ in blaues Ultramarin; analytisch kann das Thiosulfation nicht mehr nachgewiesen werden. Die Ursache liegt im Zerfall des Salzes, da sowohl Sa, wie Sb und Sc nachweisbar ist. Der Versuch läßt folgen, daß Thiosulfat zwar für die Blaufärbung belanglos ist, aber dessen zwischenstufliche Bildung (Feinbrandbrillantblau der Tonerdeultramarine) infolge der Bildung von S-Oxydverbindungen, sowie Polysulfidschwefel Bedeutung hat.

¹) Wiewohl es widersinnig ist, von anders als blaugefärbten Ultramarinen zu sprechen, so muß vergleichshalber die in der Ultramarinpraxis gehandhabte Nomenklatur auch wiederum auf die Borultramarine übertragen werden.

J. Hoffmann.

Schwefel als Farbursache?

Die von Widersprüchen strotzende Ultramarinliteratur läßt es wünschenswert erscheinen, die Frage, ob S oder ein Sulfid die Ultramarinblaufärbung hervorrufen, neuerlich aufzurollen [GRUNER (5)]. In neuester Zeit wurde die Ultramarinfärbung auch lediglich vom valenztheoretischen Standpunkt aus beurteilt [BILTZ (3)].

Schon BERZELIUS vermutete als Ursache die Wöhler-Schwefelphänomen, ein bisher ungelöstes Rätsel, eine Eisenverbindung (6).

Die bisherigen Versuchsbedingungen legten dem Autor nahe, daß die Gegenwart des Luftsauerstoffes bzw. die Anwesenheit des H_2O für die Entstehung des Wöhlerphänomen wesentlich sei. Um letzteres auszuschalten, wurden die reagierenden Stoffe auf Glycerin (Lösungsmittel) bzw. Gelatine übertragen. Die tropfenweise Einwirkung vollzog sich zwar unter Reduktion des Ferrichlorides zu Ferrochlorid und Schwefelausscheidung, die Blaufärbung blieb jedoch aus. Ebenso wurde sie nicht mehr beobachtet, sobald eine H_2S -Glycerinlösung einer FeCl₃-Lösung zugegossen wurde.

Somit ist der Sauerstoff wesentlich und die Bildung von Thiosulfationen die nächstliegende Erklärung.

Diese Annahme wird noch durch die Tatsache verstärkt, daß die Verfärbung nur dann auftritt, wenn nicht nur genügend Luftsauerstoff bzw. H_2O zugegen ist, sondern die H_2S -Lösung im übersättigten Zustand zur Anwendung gelangt. Wird H_2S lediglich durch einen raschen Gasstrom der Ferrichloridlösung beigestellt, so unterbleibt die Farbenerscheinung.

Somit fallen der gleichzeitigen Anwesenheit von Fe^{...}, O, H₂O und H₂S wesentliche Rollen zu.

Theoretische Erklärung des Wöhlerphänomens: Die Schwefelfällung unter rasch verschwindender violetter Färbung ist auf Bildung der Thiosulfationen zurückzuführen, die $Fe_2(S_2O_3)_3$ entstehen lassen. Der sofort einsetzende Prozeß: $2FeCl_3 + H_2S = FeCl_2 + S$ deckt anfänglich die blaue Farbe des $Fe_2(S_2O_3)_3$, verändert sie, um schließlich nach Zerstörung des Ferrithiosulfats weißer Schwefelabscheidung das optische Feld zu überlassen.

Eine andere Erscheinung, die KNAPP (7) bezüglich seiner Ultramarinsynthese auf nassem Wege schildert, ist jene Blaufärbung von längerer Haltbarkeit, die bei Einwirkung der Schwefelleber auf FeCl₃ entsteht. Da Schwefelleber ausnahmslos nebst Polysulfiden und auch $R_2S_2O_3$ enthält, bedarf die Farbewirkung nach dem vorhergegangenen keiner weiteren Erklärung. Daß der Orlovschwefel (8)

mit Rücksicht auf seine Metallanteile nicht als Schwefelform anzusprechen ist, wurde bereits erwiesen. Bezüglich der RUFF-GEISELschen Blaufärbung (9) ist der Reaktionsbezirk

 $10S + 4NH_3 = 6H_2S + N_4S_4$

maßgebend. Blaufärbung ist bei der Einwirkung elementaren S auf flüssiges NH₂ zu beobachten, andererseits ist Purpurfärbung zu sehen, wenn Sulfammonium aus einer Lösung des Schwefelstickstoffes in flüssiger NH₃ durch Behandlung mit H₂S bereitet wird. N₄S₄ löst sich in flüssigem NH3 bei -40° mit roter Farbe (Bildung von N₄S₄·2NH₃). Beim Erhitzen im g. Rohre entsteht tiefblaue Färbung, heim Abdunsten erhält man den Gesamtschwefel. Als Farbursache gilt [S(NH₃)₃], und [S(NH)₆]. Eine nicht einheitlich gedeutete Ursache liegt der Bildung blauer Schwefelsäure zugrunde. S2O3 wäre gemäß den Ergebnissen Vogel's und Partington's (10) als Verbindung anzusprechen. Der fehlende Tyndalleffekt seiner Lösung könnte möglicherweise mit dem Verbindungscharakter im Einklang sein, zumal braune und grüne Lösungen ihn beobachten lassen. Hiermit stimmen aber auch die Beobachtungen Wo. OstWALDS und AUERBACH'S (11) überein, welche die blaue Lösung des S in Pyroschwefelsäure molekular dispers fanden, die erst bei zunehmendem H.O.Gehalte größere kolloide Teilchen zu erkennen gibt. Gemäß der ermittelten Gefrierpunktserniedrignug der blauen Pyroschwefelsäure fanden die Verfasser die Molekulargröße S2. Die kryoskopischen Messungen der Se-Pyroschwefelsäure ergaben die Parallele, derzufolge auch Se, die grüne Farbe bedingen wird, während bei 130°, wohl infolge atomistischer Umstellung der Farbenwandel in gelb beobachtbar ist. Bei diesen überaus schwierigen Entscheidungen ist zu berücksichtigen (vgl. erstaunliches Färbevermögen geringer S-Mengen bei Borultramarinen), daß sich verschwindend kleine Mengen nicht nur der analytischen Entscheidung entziehen, sondern auch auf optischem Wege dermal nicht sicher deutbar sind.

Die Farbenerscheinung beim Ausziehen von Pyriten und Markasiten [DITTLER (12), Kolloid von rötlicher Färbung] ist fraglos ein S-Sol in schwefelsaurer Lösung, bei dem der Eisenanteil nicht getrennt wurde bzw. vielleicht nicht getrennt werden konnte.

Rötliche Färbungen bekam der Autor bei Behandlung von (nach BRögger-BÄCKSTRÖM gereinigtem) Lasurblaupulver (K. A. Hof-MANN'sche Methode). Da weder der SO₄-Anteil noch der vorhandene Fe^{...}-Gehalt isoliert werden konnte, so können beide oder einer davon integrierend sein. Das durch das Reaktionsgemenge K. A. HOFMANN'S (13) erhaltene rötlich bis violett gefärbte Lösungsergebnis (nach den Untersuchungen des Autors stets Tyndalleffekt zeigend) des Ultramarins ist einem Kolloid zuzuschreiben.

Ein bisher nicht aufgeklärter Schwefel ist der Kochsalzschwefel KNAPP's (14) (ABEGG's Handbuch!). KNAPP erklärt die Erscheinung durch Schwarzschwefel, der in der Literatur widerlegt ist. Daß es innerhalb des zu untersuchenden Systems NaCl + S zu chemischen Reaktionen kommt (d. h. im Maßstab, wie wir sonst chemische Reaktionen zu beurteilen gewöhnt sind), wäre allerdings verwunderlich; KNAPP arbeitete im offenen Tiegel und führte in die (erst bei 801^o schmelzende) Kochsalzschmelze S¹) ein.

Um die Versuchsbedingungen günstiger zu gestalten, wurde vom Autor die Untersuchung zeitweise auf verschlossene, evakuierte Stahlrohre übertragen, die wechselnden Drucken Widerstand gewährten, was bei Gläsern aller Sorten nicht möglich war, da sie bei ungefähr 200° tieferen Temperaturen, als dem Schmelzpunkt des NaCl entspricht, bereits zu erweichen beginnen. Die mißlichste Begleiterscheinung war das Erhitzen ohne direkte Sicht. Da schließlich auch Reaktionsprodukte in durchsichtigen Quarzgläsern bezüglich des Aussehens und Farbe jenen glichen, die in offenen Tiegeln gewonnen wurden, wurde die Probe schließlich doch wiederum nach der KNAPP'schen Methode hergestellt.

Es gelingt naturgemäß nur dann Schwefel in die Schmelze einzuführen, wenn er beispielsweise unter Druck vom Absublimieren verhindert oder durch sorglichste Bedeckung mit NaCl durch das Überraschungsmoment des schnellen Anheizens wenigstens teilweise und zeitweise vom Abbrennen geschützt wird. Die Reaktionsergebnisse sind jedoch bei Verwendung reinen Schwefels niemals schwarz (Unterschied von KNAPP!), sondern gelblich-grünlich und lassen wohl auch Farbtöne erhalten, die der Tönung der Rauchquarze ähneln und dann allmählich in rötliche bis zartviolette Lösungen übergehen. Auf alle Fälle kann man einen Vergleich der lebhaften Ultramarinfarben mit jenen fraglichen, häufig ins Violett hinüberreichenden Tönungen des geschwefelten NaCl nicht gut anstellen, wie es KNAPP wagte, denn es hieße sehr Verschiedenes miteinander vergleichen zu wollen. Nicht nur, daß jenen zarten NaCl-Tönungen die Körperhaftigkeit der Ultramarinfarbstoffe fehlt, treten

¹) KNAPP's verwendeter S dürfte vielleicht technischer gewesen sein (Metallspuren ?).

die blaugrauen vorzugsweise nur im auffallenden Lichte auf, während Violettstiche erst im durchfallenden hinzukommen. Gar nicht selten sind durchscheinende rötliche Salzschmelzen im auffallenden Licht bereits wasserhell.

Das Schmelzprodukt, das vielfach von Kavernen durchsetzt ist, zeigt bei binolekularer Aufsicht (ungefähr 80facher Vergrößerung) nur teilweise eine einfachbrechende Salzmasse, teils verrät sie im polarisierten Licht Druckspannungen, die sich infolge der Temperaturunterschiede der Schmelze bildeten. Die die Grundmasse durchsetzenden Hohlräume sind mit zarten S-Aggregaten erfüllt, des öfteren bilden sie nur dünne Wandbeläge. Auch NaCl-Drusen erfüllen stellenweise die Höhlen und zeigen die Lichteffekte noch unveränderter Steinsalzkristalle. Dort, wo größere Schwefelmengen lagern, hat die Salzmasse ihres Kontaktes graue Farbe, die sich wiederum bei durchfallendem Licht allmählich in zartviolette Partien auflöst, welche nicht selten kubisch orientierte Schwefeleinlagerungen zeigen, die sich namentlich im durchfallenden Licht deutlicher abheben und dann stärkerstichige violette Farbhöfe haben. Optisch wurden derartige Reaktionsergebnisse bei ungefähr 200 facher Vergrößerung durchgemustert, wobei sich wiederum nur im Zentrum der Farbetönungen Schwefelanhäufungen auffinden ließen. Dünnschliffe wurden mit einer Halbwattlampe als Lichtquelle bei Einschaltung des Grünfilters untersucht. Die stärkste Vergrößerung, die mit Rücksicht auf die erreichbare Objektdicke möglich war, entsprach ZEISS, Ap. 3 mm Brennweite n. A. 0,95, Oc. 12. Blaubis violettstichige Stellen, die makroskopisch heterogen erschienen, enthielten bis zu 0,3 µ herauf auflösbare Partikeln, waren somit wiederum heterogen.

In chemischer Hinsicht ist hervorzuheben, daß sämtliche Proben, nach welchem Verfahren immer hergestellt, stets positive Natriumacidreaktion zeigten.¹)

Mithin liegt dem KNAPPschen Kochsalzschwefel ein spuröses Sulfid zugrunde.

Infolgedessen wurden sowohl in evakuierten Gefäßen, späterhin auch nur in gewöhnlichen verschlossenen Tiegeln stark zurücktretende Sulfidmengen (beispielsweise 20:1), mit NaCl überlagert, rasch in Fluß gebracht. Die erstarrte Schmelze ließ einen farblosen zentralen Stock erkennen, an den sich ein schwach bläulicher Kuchen anschloß. Größere Sulfidmengen erzeugten gelbe, purpurne, rote Fär-

1) Nach HAUMER; Untersuchungen werden fortgesetzt.

bung mit grün- und violettrissigen Ausstrahlungen (sobald der Tiegel schadhaft wurde). Derartige Produkte erwiesen analytisch die Gegenwart von Polysulfid bzw. Thiosulfat.

K. PRINZ verfocht die ursprünglich von C. Ochs vertretene Ansicht, daß die Färbung des natürlichen Blausteinsalzes entweder durch S oder organische Stoffe bedingt wäre. (Zerstörungstemperatur.) DOELTER (15) griff diese Ansicht als weiterer Prüfung bedürftig auf. da man in Blausteinsalzproben sowohl S-, wie Anhydriteinschlüsse vorfand. Eine andere, jedoch begründete und vielfach experimentell belegte Erklärung gaben SIEDENTOPF (16), vor allem aber ST. MEYER und K. PRZIBRAM (17), die K. PRZIBRAM (18) auch durch Druckbeeinflussung stützte. Durch Ra-Strahlen wird NaCl bernsteingelb bis dunkelbraun. Metallisches Na ist in dünnen Schichten im durchfallenden Licht ebenfalls gelbbraun. Nach MEYER-PRZIBRAM ist der Verfärbungsvorgang des NaCl folgender: Absorption eines Strahlenquantums (Wellen- oder Korpuskularstrahlung) durch Cl', wobei ein Elektron abgespaltet und dieses auf das Na übertragen wird, letzteres neutralisiert, wobei Lichtemission und Verfärbung (gelb) die Folge ist. Für die Verfärbung des NaCl kommen gestörte Gitterstellen in Betracht. PRZIBRAM wies experimentell nach, daß durch schwachen Druck die Störungsstellen der Gitter vermehrt werden und die Färbung zunimmt. Wird der Druck erheblich gesteigert, so werden die Na-Teilchen vom Gitter abgesprengt und erzeugen die Blaufärbung. Bei wiederum erhöhten Drucken schließen sich die gestörten Gitterstellen und die Blaufärbung verschwindet. Die Blaufärbung des NaCl wird auch durch mäßiges Erwärmen des gelbverfärbten Salzes erreicht, weil sich hierbei die färbenden Na-Partikelchen dem Gittereinfluß entziehen, zu stabileren Komplexen zusammentreten und die violette Färbung hervorrufen.

Da zartgetönte NaCl-Schmelzen, die meist Druckspannungen beobachten ließen, auch nach Beeinflussung von S-Dampf erhaltbar sind, so könnten Gitterstörungen (nach PRZIBRAM geurteilt) das teilweise Anhaften von niedrigatomigen S-Partikeln ermöglicht haben und andererseits in spurösen Mengen (vielleicht S · NaCl oder Na_2S_mNaCl) die Azidreaktion bedingen.

Immerhin ist die durch S und Sulfide erreichte Färbung niemals von der durch PRZIBRAM hervorgebrachten Gleichmäßigkeit und Tönung so, daß wohl S für natürliche Blausteinsalze nicht in Frage kommen kann. Erwähnt sei als Erhärtung des Gesagten, daß der Autor nie eine positive Azidreaktion bei natürlichen Blausteinsalzen erhielt, was nur wiederum für die Richtigkeit der ST. MEYER-PRZIBRAM'schen Erklärung spricht. Bemerkenswert ist vielleicht, daß der Autor noch in seiner Assistentenzeit gelegentlich der Analyse von galizianischen Blausalzen auf ein größeres Quantum stieß, das auch beim Pulvern nicht völlig farblos war und während des Pulverns einen scharfstichigen Geruch wahrnehmen ließ, den er sich nicht erklären konnte. (Leider ist keine Probe davon erhalten geblieben.) Nach der ST. MEYER-PRZIBRAM'schen Erklärung ist es nicht unwahrscheinlich, daß entladene Chlorionen ihn bedingt haben konnten. Hinzugefügt sei noch, daß das bei etwas niederer Temperatur in Fluß gelangende KCl alle hier angeführten Erscheinungen des NaCl zeigt, nur mit dem Unterschied, daß sich die begünstigende Farbwirkung des K' geltend macht.

Erhitzt man KCN + S (Proberöhre, Laboratoriumsbrenner), wie es zur Bildung des Rhodankaliums erforderlich ist, so verfärbt es sich beim Anschmelzen in verschiedenen Farbtönen: versch. grün und cyan bis purpur. Wird reines KCNS analog behandelt, so entsteht eine farblose Flüssigkeit, die sich nach einiger Zeit blaugrün, bei höherer Temperatur dunkelblau mit einem Rotanteil färbt. Dauerte die Erhitzung längere Zeit, so tritt noch der Gelbanteil¹), als bleibend hinzu. Der Reaktionsverlauf (schwebende Partikeln, S-Sublimate an den Röhrenwandungen, SO₂-Geruch bei Luftzutritt) lassen eine Änderung des Salzes vermuten (J. HOFFMANN):

> KCNS \rightleftharpoons KCN...S: KCN \rightleftharpoons K' + CN'; KCNS \rightleftharpoons K + SCN (Sol); KCNS = KCN + S.

Hierdurch erscheint die gradweise Verfärbung bzw. die bleibende (mitunter Purpur-)Färbung der S+KCN- bzw. gelbe KCNS-Schmelze erklärlich. Farbunterstützend kann hierbei die Zwischenphase $KCN \rightleftharpoons K' + CN'$ wirken, was durch Vergleich mit Na[•] (bei NaCNS) wahrscheinlich wird. Die mitunter unerwartet eintretende plötzliche Entfärbung des schwach siedenden KCNS scheint mit einer Herstellung der ursprünglich vorhandenen Verhältnisse KCN + S = KCNS, also mit einer Regeneration des Salzes zusammenzuhängen, das sich bei weiterer Temperaturerhöhung von außen in wenigen Minuten neuerlich stufenweise bis Blau verfärbt und beim Abkühlen farblos, gelb oder braun erstarrt.

Auch die mikroskopische Untersuchung erstarrter bzw. gelöster Schmelze weist auf ein disperses System hin, allerdings sind die

¹⁾ Bei sehr starkem Erhitzen in Braun umschlagend.

J. Hoffmann.

beobachteten Partikeln zu groß, um die Farbenveränderung bedingen zu können. (Vgl. OSTWALD-AUERBACH'S Ergebnisse der S-Sole.) Die Koagulation eines Kolloids ist nicht von der Hand zu weisen. Wünschenswert wäre es, die Schmelze im Stadium der Verfärbung beobachten zu können, wozu vielleicht eine Art DOELTER-Schmelzmikroskop in Betracht käme. Seine derzeitige Form ermöglicht zwar Temperaturanwendunngen bis 1600^o, ist aber lediglich für mineralogische Untersuchungen eingerichtet.

Für die Bildung eines $C \cdots S$ -Sols bzw. $S(C \cdots)$ -Sols lägen die Verhältnisse in der hier in Rede stehenden Schmelze wohl vor.

Die aus R.S.O. durch Mineral- oder organische Säuren gewonnenen S-Kolloide lassen mit zunehmender Teilchengröße im durchgehenden Licht die Wandlung hellgelber Sole in milchige bis rötliche Trübungen beobachten, die schließlich in purpurne bzw. blaugefärbte Suspensionen übergehen. Im zurückgeworfenen Lichte erscheinen feinst zerteilte Sole wiederum grün bis blau. Durch Fällung des Na₂S₂O₃ mit Phosphorsäure entstehen Trübungen und Opalescenzen; im durchfallenden Lichte ändert sich die Farbe der Fällung weißen Schwefels. Nach LIESEGANG (19) lassen sich die Farben des kolloiden Schwefels der Reihe nach sehr gut beobachten, wenn eine 20% ige Citronensäurelösung auf eine Gallerte aus 15% Gelatine- und 5 cm³ (20% iger) Na2S2O3-Lösung auftropft. Vermutlich sind wohl auch hier nicht reine S-Partikel, sondern die nicht trennbaren Produkte wesentlicher Natur. Seit man weiß, daß der Dispersitätsgrad keinesfalls für die Stabilität der Kolloide, sondern deren elektrische Aufladung wesentlich ist [PAULI (20)], ihre Entladung die Lösung instabil macht, somit jeder Koagulationsvorgang vorerst auf einen Entladungsvorgang hinausläuft, so liegen dem kolloiden Zustand konstitutive Umstände zugrunde. Eine Isolierung des farbigen Prinzipes, wie es ehedem stets bei Ultramarinen gefordert wurde, erschien mithin unmöglich, falls sie kolloide Lösungen wären, denn dem Dispersionsmittel müssen die Gegenionen erhalten bleiben, d. h. die gleiche Zahl entgegengesetzter Ionen, als die Kolloidteilchen Ladungen besitzen. Aus diesem Grunde ließe sich auch ein farbiges Prinzip des Liesegangphänomen nicht isolieren.

Vermutlich steht auch der nicht trennbare Anteil des sog. Sc-Schwefels (SO₃ bzw. SO₄) der Ultramarine mit der Brillantfarbenwirkung des Feinbrandes im innigsten Zusammenhang.

Die gelbe bis rote Eigenfarbe des S beweist andererseits, daß er für sich schon Farbenumschlägen zugänglich ist, somit die hochgeschwefelten borsulfidischen (Sf enthaltenden) Borultramarine bzw. vielleicht die analog aluminiumsulfidischen Purpurtonerdeultramarine (sog. Rotultramarine, Komplementärfärbung zu Grünultramarinen) hiermit zusammenhängen. Oberhalb 160° erhitzt, ändert sich der physikalische Zustand seiner Eigenschmelze wesentlich. In dem Maß, als er tiefer verfärbt wird (21), ist das Überhandnehmen der S. Molekel anzunehmen; die Verfärbung findet durch die Annahme des amorphen Sµ ihre Erklärung. Kondensierter S wurde nach den verschiedensten Untersuchungsmethoden stets als Kugel erkannt [SCHIRMANN (22)], die mit wachsenden Radien die Farben grün, gelbgrün und gelb, bei noch größeren die Eigenfarbe des makroskopischen Schwefels erkennen lassen. Die Farben des seitlich zerstreuten polarisierten Lichtes, falls mit Bogenlicht beleuchtet wird; sind :

orange bei $\gamma = 40^{\circ}$, gelbgrün bei 140°; Größe 23.10⁻⁶ cm blau ,, $\gamma = 40^{\circ}$, veil ,, 140°; ,, 16.10⁻⁶ cm.

Analoge Verhältnisse zeigt das dem S nahestehende Se (23). welches bei einer Partikelgröße von 0.2μ gelb, bei 0.25μ rot, bei 0,1-0,07 μ grün bzw. blau erscheint. Da Schwefeldampf verschiedene, sogar blaue Farbe annehmen kann, so vermag isolierter Schwefel je nach seinen augenblicklichen Zustandsformen für sich verschiedene Farbenerscheinungen hervorzurufen. Diese, sowie durch die BREDIGsche Zerstäubung erzeugten S-Formen sind aber nicht ohne weiteres auf feste Schwefellösungen übertragbar, da sie hierzu erst eine bestimmte Kontrastwirkung bedürften.

Lösungsmittel des Schwefels.

Daß kolloide Vorgänge für die Gewinnung der Ultramarine maßgebend sein werden, nahm der Autor bereits 1911 (24) an, sie wurden auch von Bock (25) 1918 bestätigt.

Ist B.O. in Borultramarinen die Ursache, welches das Monosulfid in ein höheres überführt und die Ultramarinbildung durch das Diborat im Verein mit dem Monosulfid als Ultramarinbasis ermöglicht wird, so kann der tri-, tetra-, pentaboratige B2O3-Überschuß als Lösungs- und Verteilungsmittel zur Auswirkung gelangen. Überträgt man versuchsweise die Reaktion auf wäßrige Lösungen, so müßte das Monosulfid in ein höheres Sulfid überführt werden

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 183.

J. Hoffmann.

und ein geeigneter Borsäureüberschuß S-Suspensionen zeigen, wenn wäßrige Lösungen überhaupt noch einigermaßen als Vergleichsobjekte dienen dürfen. Tatsächlich ist es der Fall, wenn Tri- oder Tetraborate in Anwendung kommen. Die neu hinzutretenden H_2S -Entwicklung liegt in der Natur der geänderten Versuchsanlage. Sie tritt übrigens auch bei der Borultramarinsynthese auf, sobald die Materialien nicht völlig wasserfrei sind. Als Begleiterscheinung können sich auch im ersten Falle bereits Farbenwirkungen beobachten lassen. (Vgl. auch beschriebenen Lösungshof.) Die Farbenwirkung, auf die es uns im vorliegenden Fall mit Rücksicht auf das Ultramarinproblem ankommt, läßt sich bei künstlicher, möglichster Einengung des H_2O -Gehaltes der Lösung experimentell in der Weise, wenn auch in geänderter Weise, tatsächlich deutlich beobachten, wenn man zwar wasserfreie Borate, jedoch Kristallsulfide, beispielsweise Na₂S + 9aq benützt.

Sobald die Substanzen, am besten in einer Reibschale, vermengt werden, erfolgt der oben angenommene Prozeß, wobei je nach den Mengenverhältnissen, die von der Diborat- und B.O.-Menge abhängt, eine Verfärbung von schwach graublau bis violett anschwillt. Erstere ist bei Rotlicht, letztere bei Tageslicht erzielbar. Praktisch genommen, hat diese ultramarinoide Färbung keine Bedeutung, doch ist sie auf jenem Wege erhaltbar, welcher den älteren Ultramarinchemikern als idealer Weg zur Gewinnung der Ultramarine vorschwebte (vgl. KNAPP's Bildung des Ultramarins auf nassem Weg!). TOMASCHER (26) erzielte durch bloße Druckwirkung wasserfreien Monosulfids Blaufärbung. Monosulfid ist nach der persönlichen Erfahrung des Autors schwer derartig gewinnbar, daß Polysulfidspuren, die Färbung erzielen und wohl auch analytisch schwer nachweisbar sein dürften, ausschließbar sind (27). Vielleicht hängt auch die wiederholt vom Autor beobachtete Veränderung des Na₂S + 9H₂O damit zusammen, daß sie sich bei künstlicher Belichtung schwach blau verfärbt. Konnte eine katalytische Mitwirkung des Eisens nicht mehr ausgeschlossen werden (auch reinste käufliche enthalten sie!), so setzte bei grellem Sonnenlicht die Verfärbung sonderbarerweise oft punktweise ein. Solche Farbhöfe rückten auch bei mikroskopischer Untersuchung und greller Spiegelbeleuchtung ins Gesichtsfeld, vermehrten sich und ergaben späterhin eine makroskopisch homogen erscheinende Verfärbung; ähnliches Verhalten zeigen Kristalle in einer CO2-Atmosphäre.

Auch Phosphate können Monosulfide der Alkalien verfärben.

Trägt man in Phosphorsalzschmelze Na_2S -Kristalle (also wasserhaltig) ein (28), so verfärbt sich der Sulfidkristall häufig in seiner auf die Schmelze aufruhenden Fläche derart, daß eine himmelblaue Zone beobachtbar ist. Beim Einverleiben in die Schmelze verschwindet die Erscheinung wiederum. Trägt man in die Phosphorsalzschmelze jedoch gleichzeitig P_2O_5 + Sulfidkristalle ein, so kann, wenn Mischungs- bzw. Temperaturverhältnisse entsprechende sind, in der Rotglut eine gleichmäßig himmelblaue Färbung beobachtet werden, die sich bei Temperaturerhöhung zu einer indigoähnlichen vertiefen läßt. Beim Abkühlen der Schmelze verschwindet die Färbung spurlos, um beim neuerlichen Anschmelzen bei Rotgluttemperatur wieder zu erscheinen. Zweifellos liegen analoge Verhältnisse wie in der KCN + S-Schmelze vor, die temporäre ultramarine Verfärbungen beobachten läßt.

Daß verschiedene kolloide bzw. echte Schwefellösungen für die Ultramarinbildung maßgebend sein dürften, wird nicht mehr völlig von der Hand zu weisen sein.

Lediglich die Lichtblaufärbung der Borate, beispielsweise aus $K_2B_{10}O_{16}$ in der H_2S -Atmosphäre erhaltenen, spricht bisher exakt dafür, daß schwefeloxydfreie Borate Borultramarine zu erzeugen vermögen, wenngleich deren Farbtiefe geringer als bei Sulfidultramarinen ist. In ersteren ist nach dem Reaktionsverlauf die Lösung des Polysulfidschwefels in B_2O_3 möglich. Mithin könnte die kolloide oder echte Lösung durch B_2O_3 bedingt worden sein, d. h. zum Unterschied von schwefeloxydigen Tonerdeultramarinen die $S \cdot SO_3^{-1}$ bzw. $S \cdot SO_m$ -Form durch $B_2O_3 \cdot S$ vertreten sein. Analogieschlüsse schließen H_2S -Ultramarine aber auch als Hydrosulfidprodukte nicht aus.

Daß labiler Schwefel in Tonerdeultramarinen nachweisbar ist, beweist der Umstand, daß die Chlorschwefelreaktion zwar mitunter gering, doch, soweit die Erfahrung des Autors reicht, nicht negativ ist. (Hinweis auf die unerwartet große Färbekraft des S.) Käme S in kolloiden oder echten Lösungen in Betracht, so könnte er sich sogar nur in nicht zu großen Mengen als Färbungsprinzip vorfinden. Versucht man Borate durch Elementarschwefel ultramarin zu verfärben, so ist dies schwieriger, als durch ein Alkalisulfid erreichbar.

Erhitzt man wasserfreie, geeignete Borate mit S untermengt, im Stickstoffstrom, so erhält man schließlich doch Blauultramarine, die an Tiefe nichts den auf gewöhnlichem Weg gewonnenen nachgeben;

4*

¹) Indices der Komponenten vermutlich variabel.

J. Hoffmann.

neben der Polysulfidreaktion sind jedoch immer wieder, wenn auch zurücktretender als sonst, schwefeloxydige Produkte in der Schmelze vorhanden.¹) Sie können nur in der Weise erklärt werden, daß diese die Na₂O-Base des Borats liefert, welche teilweise sulfiert wurde, und gleichzeitig die treuen Begleiter der Ultramarinblaubildung, die Oxysulfide, welche wiederum zu den besprochenen zwischenstuflichen Bildungen führen können, Polysulfid- und SO₄"-Bildung zuließen.

Der länger andauernde Ultramarinprozeß bei Verwendung des Schwefels an Stelle eines R₂S bzw. R₂S_m läßt schließen, daß die Blaufärbung wiederum durch primär bzw. sekundär gebildetes Na₂S ermöglicht wird. Der Unltramarinprozeß kann somit noch verwickelter verlaufen, als bisher vermutet wurde und unter Umständen vielleicht den Sauerstoff aus der Boratgrundlage, bei Tonerdeultramarinen aus der Silicatgrundlage beanspruchen.

Auf alle Fälle dürften Prozesse des Feinbrandes, die stets mit leicht nachweisbaren Oxydationsvorgängen verbunden sind, die Brillantblaufärbung entweder direkt oder indirekt mit bedingen.

Der Autor erhielt den Eindruck, daß in Fällen, als beim Borultramarinprozeß mehr SO4" vorhanden war als gewöhnlich (bei nicht sofort gelungenen Tiefblaufärbungen infolge Temperaturmißgriffs), kein Tiefblau mit rötlichen Anteilen entstand, sondern ein grünstichiges. Es erscheint naheliegend, daß daher Sulfatultramarine (vielleicht infolge ihres nicht völlig reduzierten Na2SO4-Anteiles) im allgemeinen eher grün- als rotstichig (Sodaultramarine, weil sie von Haus aus leichter zur Polysulfidbildung als Sulfatultramarine neigen, wie ihre hochgeschwefelten Produkte erkennen lassen) sind. Beim Feinbrandultramarin ist infolge der Temperaturverhältnisse zweifellos mit Thiosulfatbildung zu rechnen, wobei feinst verteilter S (Dissoziation des Polysulfides und dessen Abspaltung maßgebender als beigemengter Gelbschwefel) direkt zu SO3 verbrennen kann. Es bleibt somit nach wie vor bei Feinbrandultramarinen die Annahme K. A. HOFMANN's (29) zu Recht, welcher S.O. in Beziehung zum färbenden Prinzip der Ultramarine bringt. Da der Autor wiederholt Farbenvergleiche bei Tonerde- und Borultramarinen einerseits und jener durch S verfärbten Pyroschwefelsäure vornahm, so schließt er die Möglichkeit nicht aus, daß es bei Sulfatultramarinen

¹) Vergleiche H₂O-Bildung als Nebenprodukt bei H₂S-Ultramarinen!

während des Feinbrandes zur Bildung fester Lösungsanteile Na_2SO_4 . $SO_3 \cdot S$ kommt, die infolge der Na[•] farbkräftiger als $H_2SO_4 \cdot SO_3 \cdot S$ sein könnten. (Vgl. H_2S - und Na_2S -Borultramarine!)

Da Schwefel erst, wie wir verfolgten, auf dem Wege der direkten oder indirekten Sulfidbildung färbend wirkt, so kann dies zweifachen Grund haben.

Entweder ist in diesem Fall der Schwefel zu grobpartikelig, oder, was wahrscheinlicher ist, muß erst der Umweg der indirekten Sulfidbildung bestritten werden, um jene Auf- und Umladungen zu ermöglichen, welche für kolloide bzw. echte Schwefellösungen Vorbedingungen sind. Diese sind vermutlich leichter bei anwesendem Sc und B₂O₃ erzielbar.

Optische Untersuchung der Borultramarine.

Form der Objekte: dünnste Fäden (Borultramarine bzw. Dünnschliffe oder feinste Pulverproben.

Borultramarine ergaben (OccII, Obj8a RM) bei sulfidischen Diboraten eine gelbe, bei Grünultramarinen eine gelbgrüne, bei blauschwarzen bis blauen eine blaue bis lichtblaue Grundmasse. Trübende Körper, wie sie andere Autoren (30, 31) gefunden haben wollen, sind, abgesehen von den die Masse durchsetzenden Hohlräumen, nicht vorhanden. Analoge Verhältnisse zeigen natürliche und tadellose Tonerdesilicatultramarine (es gibt allerdings auch heute noch Ultramarinsorten, die tatsächlich Fremdbestandteile zeigen!), die niemals bar von Gaseinschlüssen sind. Die von W. (32) und Wo. OSTWALD (33) angeregte ultramikroskopische Untersuchung wurde in der verschiedensten Weise zu verwirklichen gesucht, doch erwiesen sich alle Bemühungen vergeblich, die störenden Blaseneinschlüsse auszuschließen. Sie sind, wie selbst die Spezialdarstellung der Ultramarine bei Luftabschluß bewiesen, mit tiefeingreifenden chemischen Umsetzungen verbunden. Der Blaseninhalt konnte nur selten mikrochemisch mit Sicherheit erschlossen, doch durfte er häufig folgernd nahegelegt werden. Bei aufgeschlossenen Boraten wurden mitunter zähe CO2-Einschlüsse nachgewiesen. Auch spuröser H2O-Gehalt der Probe (Lufteinfluß bei Pulverproben) veränderte schon das Bild. Weil auch nichtsulfidierte Boratschmelzen (H2O-frei zu folgernde!) auf Entfernung die B-Flammenreaktion noch erkennen ließen, dürften entweichende B₂O₃-Mengen (nicht mehr wägbar!) Gasblasen mit erzeugen. Da auch SO3", SO4" makrochemisch nachweisbar ist, zwischenstufliche

J. Hoffmann.

Reaktionsergebnisse den Gasblaseninhalt beeinflussen können, so hätten chemische Untersuchungen eine verwickelte Gasanalyse zu lösen, die letzten Endes (Umschmelzen und Auspumpen der Gase) doch wiederum auch nachträglich entstandene Reaktionsergebnisse nicht ausschlössen.

Die ultramikroskopische Untersuchung, die vermutlich keine anderen Gebilde, als bis zur verschiedenen ultramikroskopischen Größe herabreichende Gasblasen wahrnehmen ließ, schlug mithin fehl.

Daß wäßrige — wie bereits hingewiesen veränderte — Borultramarinlösungen Partikeln in BROWN'scher Bewegung beobachten lassen, sei noch mitgeteilt. Ähnliche Erscheinungen zeigen aber auch vorzügliche Auslands-Tonerdeultramarine.

Die Phasen des Ultramarins.

Behandelt man Zeolith der empirischen Formel $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ [SINGER (34)] mit Sulfiden, so ergeben sich verschiedene Produkte, u. a. $3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \dots Na_2S$, das in der Literatur als Blaugrünultramarin angesprochen wird. Nach R. HOFFMANN (35) entsprechen die dreifachen Ultramarinreihen den Zusammensetzungen:

Sulfatultramarine, kieselarm, niedere S-Stufe.

S₂Na₁₀Al₆Si₆O₂₄ (RITTER'S U-Weiß).

S₂Na₈Al₆Si₆O₂₄ (U-Grün).

S₂Na₇Al₆O₂₄ (U-Blau).

Sulfat-Sodaultramarine, kieselarm, mittlere S-Stufe. S₃Na₁₂Al₆Si₆O₂₄ (theoretisch angenommenes U-Weiß). S₃Na₉Al₆Si₆O₂₄ (U-Grün).

S₆Na₁₅Al₁₂Si₁₂O₄₈ (U-Blau).

Sodaultramarine, kieselarm, hohe S-Stufe.

S₄Na₁₄Al₆Si₆O₂₄ (theoretisch angenommenes U-Weiß).

S₄Na₁₀Al₆Si₆O₂₄ (U-Grün?).

S4Na8Al6Si6O24 (U-Blau).

Kieselreiche Ultramarine, durch Quarz- oder Kieselgurzugabe hergestellt:

 $\begin{array}{l} S_4 \operatorname{Na}_2 \cdot \operatorname{Na}_4 \operatorname{Al}_4 \operatorname{Si}_6 \operatorname{O}_{20} \ (U-Blau).^1) \\ S_3 \operatorname{O}_3 \operatorname{Na} \cdot \operatorname{Na}_2 \operatorname{Al}_4 \operatorname{Si}_6 \operatorname{O}_{19} \ (U-Bot). \\ S_{2,5} \operatorname{O}_3 \operatorname{Na} \cdot \operatorname{Na}_2 \operatorname{Al}_4 \operatorname{Si}_6 \operatorname{O}_{19} \ (U-Bot). \end{array}$

¹) U-Violett hält R. HOFFMANN für das Mischergebnis von U-Blau und U-Rot; er stellte U-Violett durch das NH₁Cl-Verfahren her, wodurch es (NH₁)hältig wird.

Letzterer Reihe legte R. HOFFMANN das theoretische Silicat $Na_6Al_4Si_6O_{20}$ zugrunde, das zwischenstuflich ein oxysulfidfreies, Sa:Sb = 1:1,7 zeigendes Blaugrün bildet, welches bei richtigem Ultramarinprozeß nicht als Endprodukt auftreten kann.

Der Autor bemerkt hierzu, daß hochsäurige Borate gleichfalls keine Grünborultramarine bilden, weil der B_2O_3 -Überschuß von vornherein auf den Na-Gehalt des Sulfides einwirkt und ihn unter sofortiger Polysulfidbildung vermindert. Bei Silicatultramarinen der kieselreichen Reihe kann mithin möglicherweise der SiO₂-Überschuß, der wohl als festes Lösungsprodukt zu werten sein wird, ähnlich wirken. Es sind somit in diesem Fall molekulare bzw. kolloide SiO₂-Schwefellösungen im Bereich der Möglichkeit, die einer besonderen unterstützenden Wirkung durch Schwefeloxyde vielleicht nicht mehr bedürfen, wiewohl sie schließlich doch wiederum oxysulfidische Endblauprodukte mit umschließen zu scheinen.

Ein abweichendes Ergebnis erhielten BRÖGGER-BÄCKSTRÖM (36), die natürliches U-Blau, als Lasursteinanteil, mit $S_3Na_5Al_3O_{12}$ errechneten. Den R. HOFFMANN'schen Reihen angepaßt, ergäbe es $S_6Na_{10}Al_6O_{12}$, mithin gegenüber kieselarmen Ultramarinen eine andere Schwefelung zeigend.

GRUNER (37) nimmt bei Ultramarinen auf Grund seines krist. Kaclinaufschlußergebnisses eine nephelinige Silicatgrundlage an, die bereits 1856 BREUNLIN (38) für wahrscheinlich hielt. Aus dem Grund konstruiert er mit Hilfe der WERNER-JACOB'schen Silicatformeln die R. HOFFMANN'sche Ultramarinschreibweise um: ([Al(SiO₄)₃]Al₂Na₃)₂(Na₂S)₂....U-Weiß, kieselarm, niedere

 $[Al(SiO_4)_3]Al_2Na_3)_2Na_2S_2 \dots U-Grün, kieselarm, niedere Schwefelstufe;$

([Al(SiO₄)₃]Al₂Na₃)₄Na₂S₄U-Blau, kieselarm, niedere Schwefelsäure;

 $([Al(SiO_4 \cdot SiO_3 \cdot SiO_3)]_2Al_2Na_4 \cdot Na_2S_4$, kieselreiches, hochgeschwefeltes U-Blau.

Bock (38) weist hin, daß zur Bildung verschiedener Ultramarine die Ultramarinsätze einem Verhältnis: $Al_2O_3: 2 \operatorname{SiO}_2$, $Al_2O_3: 2,5 \operatorname{SiO}_2$, $Al_2O_3: 3 \operatorname{SiO}_2$ entsprechen, während $Al_2O_3: 4 \operatorname{SiO}_2$ nur zwangsweise erreichbar ist. Er verweist auch auf die Verschiedenheit der Violettund Rotultramarine, zumal J. WUNDER ersteres durch das Cl+HCl-Verfahren gewann (39). Letzterer erklärt den Übergang des (SNa enthaltenden) Grünblau, das bei Säurebehandlung vorzugsweise H_2S entwickelt, in U-Blau (welches seinerseits bei ähnlicher Behandlung ${}^{3}/_{4}$ als gefällten S und ${}^{1}/_{4}$ als H₂S entfernen läßt) durch die Anwesenheit der Gruppen: 1 NaS und 3 NaOS (alle an Aluminium gebunden) und deutet die Verringerung des Na-Gehaltes im U-Violett (um ${}^{1}/_{6}$) dahin, daß die NaS-Gruppe (U-Violett gibt bei Säurebehandlung kein H₂S!) durch (OH') vertreten und auch eine der 3 NaOS-Gruppen (Thiosulfation) verändert wurde.

Somit wären OH, NaS_2O_3 und 2NaOS integrierende Violettgruppen. Bei der Umwandlung des U-Violetts in Rot wirke HCl (bei 130—140°) neuerlich Na entziehend, so daß die restlichen 2NaOS-Gruppen des Violetts (unter NaCl-Bildung) in SOH übergingen, wodurch für U-Rot die Gruppen: OH, NaS_2O_3 und 2SOH (alle an das Aluminiumatom gebunden) wesentlich wären.

Auch EITEL (40), der auf die Beziehungen der Ultramarine zum Lasursteinblau hinweist, die Ersatzmöglichkeit des H₂O-Anteiles des Nephelinhydrates durch Alkalisulfid hervorhebt, stellt die Ultramarinreihen 1925 typenmäßig auf Grundlage des Nephelinmolekels auf;

$3 \operatorname{Ne}_2 \cdot 2 \operatorname{Na}_2 S$	(U-Weiß);	3Ne ₂ ·2NaS (U-Grün);
a interational		3 Ne ₂ NaS ₂ (Blau) I. Type.
$3 \operatorname{Ne}_2 \cdot 3 \operatorname{Na}_2 S$	(U-Weiß);	3 Ne ₂ .3 NaS" (U-Grün);
I maine flores	R Ins and	3Ne ₂ 1,5NaS ₂ (Blau) II. Type.
$3 \operatorname{Ne}_2 \cdot 4 \operatorname{Na}_2 S$	(U-Weiß);	3Ne ₂ .4NaS (U-Grün);
	To State Court	3Ne, 2NaS, (Blau) III. Type,

wobei durch Kieselsäurevermehrung (beispielsweise 1 Nephelinmol: 1SiO₂-Mol) in fester Lösung kieselsäurereichere Typen ermöglicht werden.

DOELTER (41) formulierte Ultramarine in der Weise, daß sie sich durch verschiedenen Überschuß bzw. Dispersitätsgrad des Schwefels unterscheiden:

> N. S = St. $6(NaAlSiO_4) \cdot (Na_2S)_2$ (U-Weiß); $6(NaAlSiO_4) \cdot (Na_2S)_3$ (U-Weiß); M. S = St. $6(NaAlSiO_4) \cdot (Na_2S)_4$ (U-Weiß); H. S = St. 6(NaAlSiO₄) · (Na₂S)S (U-Grün); N. S=St. M. S=St. $6(\text{NaAlSiO}_4) \cdot (\text{Na}_2\text{S})_{1.5}\text{S}_{1.5}$ (U-Grün); $6(NaAlSiO_4) \cdot (Na_2S)_2S_2$ (U-Grün); H. S = St. $6(\text{NaAlSiO}_4) \cdot (\text{Na}_2\text{S})_{0.5} \cdot \text{S}_{1.5}$ (U-Blau); N. S=St. M. S = St. $6(\text{NaAlSiO}_4) \cdot (\text{Na}_2\text{S})_{0.75} \cdot \text{S}_{2,25}$ (U-Blau); 6 (NaAlSiO₄) · (Na₂S) · S₃ (U-Blau). H. S = St.

Wo. OSTWALD und R. AUERBACH vermuten in der Lösung der Blauschwefelsäure S₂ (Literaturverzeichnis Nr. 11!), welche Schwefel-

form bei H_2O -Zusatz in gröber partiklische übergeht, womit auch eine Verschiebung der Farbe von blau nach Grün und Gelb bis zu einem zweiten Blau, auch einem zweiten trüben Grün erfolge, welche vor dem Sichtbarwerden der gelben Schwefelform auftritt, wo Opalescenz beginnt und rote 'Trübungen erscheinen. Die Verfasser übertragen ihre Ansicht auf Ultramarine, in welchen S_2 in U-Gelb und U-Rot in kolloider Zerteilung, während im U-Violett ein polydisperses Gemisch des S_2 und roten, grobdispersen Schwefel oder das an der Grenze kolloide grobdisperse System vorhanden sei. Hierfür spricht den Verfassern die Zersetzung durch verdünnte Säure, da die Dissolution mit steigender Teilchengröße ab-, die Koagulationsgeschwindigkeit zunimmt, während mittlere Dispersitätsgrade das Stabilitätsmaximum erklärt.

Im voranstehenden spiegeln sich somit die verschiedensten Ansichten bezüglich der Ultramarine wider.

Wie immer die bisher in Betracht gezogenen Phasen chemisch beurteilt wurden, ein Merkmal der Ultramarinfarbenänderung darf nie unberücksichtigt bleiben:

Sie erfolgt nicht markant, so daß wir es auch bei Tonerdeultramarinen keinesfalls mit scharf begrenzten Phasen zu tun haben, sondern mit derartig harmonischen Farbenveränderungen, zwischen denen es schwer fiele, eine optische Grenze zu ziehen.

Es steht fest, daß silicatarme Ultramarine eher zu einheitlicher Silicatbildung Veranlassung geben können, als kieselreiche, bei denen zweifellos neben echten Verbindungen auch feste Silicatlösungen entstehen müssen. Die von TURNER und COUSENS (42) erwiesene Ähnlichkeit der Anhydride des B und Si, sowie die teilweise bzw. völlige Vertretbarkeit des Al und Si im Borultramarin durch B, schlössen eine Analogie der Nephelinsilicate und der den Borultramarinen zugrunde liegenden Boraten keinesfalls aus, wobei allerdings mit Rücksicht auf den Valenzwechsel der substituierten Komponenten eine prozentuelle Verschiedenheit der elementaren Bestandteile bestehen bleibt.

Als chemisch charakterisierte Boratverbindungen (kristallisiert, Kristallwassergehalt) bestehen $R_2O \cdot B_2O_3$ (Monoborat), $R_2O \cdot B_2O_3 \cdot B_2O_3$ (Diborat) und $R_2O \cdot B_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot B_2O_3$ [Pentaborat (43)]. Wie ihre Struktur ist (diesbezügliche Untersuchungen vom Autor im Zug), wissen wir nicht und läßt sich auch vorderhand nicht diskutieren; in Borultramarinen bilden sie amorphe Schmelzen (wie die mikroskopische Untersuchung der Borultramarine im polarisierten Licht zeigte). Spektrographische Untersuchungen der Borate und Borultramarine sind eben — Juli l. J. — in Angriff genommen. Triboratschmelzen können ausnahmsweise (bei stark überwiegender Molekelzahl gegenüber dem Sulfidmolekel) die ultramarine Färbung beginnen lassen, doch sind tetra- und vor allem pentaboratige Zusammensetzungen günstiger. Kristallisierte Tri- und Tetraborate wurden bisher nicht gefunden. Dem Nephelin kommt wechselnde Zusammensetzung zu, doch entspricht seine Zusammensetzung häufig den Ausdrücken:

Das erste Silicat findet im $Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot B_2O_3$, also im Triborat, letzteres teilweise im Tetraborat $Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot B_2O_3$ eine entsprechende Parallele. Fraglich bleibt vorerst, ob die Borate im Borultramarin in der einfachen Boratreihe ultramarine Färbungen annehmen oder einer vervielfachten, wie sie den Nephelinsilicaten zu entsprechen scheinen. Sollte die Analogie klarer zutage treten, so müßte im letzteren Fall ein Vielfaches der einfachen Borate in Reaktion treten. Wären Borultramarinborate mit Nephelinsilicaten verwandt, so daß Borultramarine vielleicht als Nephelinsubstituenten anzusprechen wären, so müßten sich bei Berücksichtigung zweifach wirkendem B, als alum. Bor und silic. Bor, Nephelinborate ergeben:

 $3(R_2O \cdot alum, B_2O_3 \cdot silic, B_2O_3 \cdot silic, B_2O_3) + m silic, B_2O_3.$

Sehen wir vom eigenartigen Anwachsen des silic. B_2O_3 bei Borultramarinen gegenüber jenen des SiO₂ bei Nephelinen ab, das bei Boraten aus physikalischen Gründen geändert ist, so könnten Nephelinborate, wäre eine Übertragung der Struktur möglich, den Ausdrücken entsprechen:

(A1) (Si) (A1) (A1) (A1) (A1) (A1) (A1) (B(B₂O₅)₃]B₂Na₃) bzw. ([B(B₂O₅)₃]B₂Na₃)₂,

mithin als $Na_3B_9O_{15}$ bzw. $Na_6B_{18}O_{30}$ in Reaktion treten. Da sich der Nachweis erbringen läßt, daß vorzugsweise Oxydgruppen $R_2O.5B_2O_3$, doppelt genommen, in Reaktion treten, könnte diese Boratgrundlage (die wiederum in wechselnder Menge reaktionsfähig bleibt) auch denkbar sein. Allerdings müßte sich bei Bestehen derartiger Verbindungen oder Radikalen spektrographische Anhaltspunkte ergeben, welche Entscheidung dermalen noch aussteht und Gegenstand der nachfolgenden Berichte sein wird. Anschließend ist bezüglich der Bor- und Tonerdeultramarinbildung hervorzuheben, daß sie nachstehende Phasen erkennen läßt:

a-Phase, durchschnittlich braun, dem sog. U-Weiß der Tonerdeultramarine, die gleichfalls monosulfidisch sind, entsprechend.
b-Phase, lauchgrün bis seegrün, mono- und polysulfidisch; chemisch nicht den Tonerdegrünultramarinen entsprechend?
c-Phase, verschieden blau, polysulfidisch (und oxysulfidisch), den

Tonerdeultramarinen im wesentlichen gleichend.

d-Phase,¹) verschiedenst veil, von dunkelveil beginnend bis zum zartesten blütenveil (bei Borultramarinen Boroxysulfid, bei Tonerdeultramarinen die Gruppe NaO_mS_nAl enthaltend?)

e-Phase, bei Borultramarinen rötlich bis braun, B₂S₃.Na, bei Tonerdeultramarinen NaS_wAl, enthaltend?

f-Phase, rotstichiges bis rein gelbes Tonerdeultramarin.

h-Phase, sulfidfrei, jedoch oxysulfidisch; bei Borultramarinen farblos, bei Tonerdeultramarinen mißfarbig dunkel.

Der Autor hält b teilweise, d allgemein auch f für Mischfarben; bei b und d gründet sich die Ansicht auch auf Beobachtung der Borultramarinsynthese.

Bezüglich der Violettultramarine der Tonerdesilicate erscheint es schwer, an reine chemische Individuen, geschweige ein einziges zu glauben, wenn man die verschiedenst erhaltbaren Nuancierungen betrachtet (45). Auch die U-Rot dürften verschiedenartigst sein. GRÜNZWEIG und R. HOFFMANN beschreiben U-Rot, das bei 360° an der Luft erhitzt, in U-Gelb übergeht. Der Autor erhielt U-Rot, das analog erhitzt, in Blau überging, um, an der Luft liegend, in Violett rückzuwechseln. Bei Rotglut werden die beiden letzten Produkte taubengrau, um beim Liegen in Blaugrau überzugehen. Bei 700—800° lassen sie sich in orange bis ockerfarbige Ultramarine umwandeln! Auch gelang die glatte Überführung des U-Rot durch Na-Silicate, wobei ein haltbares Blauglas entsteht.

Farbursachen der Ultramarine.

a) Temperaturänderungen sind für den Verlauf verschiedener umkehrbarer Prozesse während der Ultramarinsynthese wesentlich. Außer der bisher erschlossenen Sulfidbildung sind schon theoretisch möglich:

1. Indirekte Sulfid- und Sulfatbildung:

 $\begin{array}{l} 4\,\mathrm{Na_2SO_3} = 3\,\mathrm{Na_2SO_4} + \mathrm{Na_2S}\,; \quad \mathrm{Na_2SO_3} + \mathrm{S} = \mathrm{Na_2S_2O_3}\,; \\ - & 4\,\mathrm{Na_2S_2O_3} = 3\,\mathrm{Na_2SO_4} + \mathrm{Na_2S_3}\cdot\mathrm{S_2}. \end{array}$

¹) U-Violett konnte bisher von U-Blau der B-Ultramarine nicht getrennt werden.

J. Hoffmann.

2. Thiosulfatbildung infolge Oxydation verschiedener Polysulfide: $Na_{0}S_{0} + 3O_{0} = Na_{0}S_{0}O_{0}$.

3. Umsetzung der Polysulfide und Sulfite:

$$Na_2S_3 \cdot S_2 + 4 Na_2SO_3 = 4 Na_2S_2O_3 + Na_2S;$$

 $Na_2S_3 \cdot S_2 = 2 Na_2S + 3S$ u. a.

4. Direkte Oxydation des S bzw. der Sulfide:

 $S + 20 = SO_2$; $S + 30 = SO_3$; $Na_2S + 30 = Na_2SO_3$ u. a.

Bei Temperaturen über der Gelbglut ist eine Monosulfidbildung normalerweise ausgeschlossen, mithin auch jegliche Polysulfidbildung; erst Temperaturrückgänge vermögen die a-Phase neu zu bilden (Verluste infolge h-Phaseneintrittes).

Für die Bildung der b- und c-Phase ist die Gegenwart solcher Substanzen Vorbedingung, die S zu dissoziieren vermögen (R.S.O. bzw. R₂S_m).

b) Im Schmelzfluß der Borate, sowie im Vorschmelzstadium eines silicatischen Reaktionsgemenges sind neben chemischen Valenzen auch Lösungsaffinitäten tätig, die mit Nebenvalenzwirkungen zusammenhängen dürften. Da das Diborat Vorbedingung sämtlicher U-Phasen ist, das zwar durch Na₂S-Zufuhr verfärbt, jedoch vorerst noch keinen ultramarinen Farbenumschlag hervorbringt, so liegt es nahe, daß eine Triboratschmelze folgendermaßen gebaut sein kann:

> $Na_2O \cdot \frac{B_2O_3 \cdot Na}{B_2O_3 \cdot Na} S \cdot \cdot \cdot B_2O_3$ braunschwarz

Weil Gewichtsverluste höherer Borate bei Gebläsetemperaturen (B₂O₃ ohne gleichzeitig beobachteter Na-Flammenreaktion) vorzugsweise durch B₂O₃ bedingt werden, überschüssige B₂O₃ in einer bereits ultramarin gefärbten Schmelze farbverdünnend wirken, so dürfte dem Borsäureüberschuß vielfach nur vorerst physikalische Bedeutung zukommen. Die Farbe bleibt bestehen, sobald der Schmelzfluß der doppelten Boratmenge entspricht, während sie bei der dreifachen Boratmenge sepiafarbig wird.

 ${\operatorname{Na}}_2{\operatorname{O}}_{{\operatorname{B}}_2{\operatorname{O}}_3}^{{\operatorname{B}}_2{\operatorname{O}}_3}\cdot{\operatorname{Na}}_3{\operatorname{S}}\cdots{\operatorname{B}}_2{\operatorname{O}}_3$ $Na_2O_{B_2O_3}^{B_2O_3}\cdots B_2O_3$ $Na_2O_{B_2O_3}^{B_2O_3}\cdots B_2O_3$ Sepia.

Für die Bauart¹) spricht auch der Umstand, daß Na₂O-Beigabe die Farbe wiederum, wohl infolge Bildung von Mono- bzw. Diborat, die ursprünglich braunschwarze Färbung herstellt.

Wird der Boratgehalt derart vermehrt, daß er dem 6 fachen Triborat und einem Na-Sulfidmolekel entspricht, so färbt sich die Schmelze schwarzgrün, die bei Temperaturerhöhung blaustichig wird. Gleichzeitig tritt in den Schmelzen Polysulfidschwefel hinzu, der den Farbenumschlag bedingt haben dürfte. Da die Reaktion nur von den vorhandenen, bisher physikalisch gekettet anzunehmenden B_2O_3 -Gruppen ausgegangen sein kann, muß ein Teil des 6 fachen Triborat natriumentziehend bzw. schwefelvermehrend gewirkt, d. h. aus dem Monosulfid ein Disulfid erzeugt haben. Lösungsaffinitäten dürften hierbei von chemisch wirksamen abgelöst worden sein. Der Vorgang wird verständlich, sobald innerhalb des Lösungskomplexes:

1	Na B ₂ O ₃	Na	Na B ₂ O ₃ ·Na	·B ₂ O ₃
	0	$S \cdot \cdot (B_2 O_3)_6$	0 S·	S->
	Na B ₂ O ₃	₆ Na	Na B ₂ O ₃ ·Na	$\cdot B_2 O_3$

schwarzgrün bis blauschwarzgrün

die zentralen Gruppen derart verändert gedacht werden, daß Polysulfidborat entstand, wobei der anfänglich gebildete Disulfidschwefel bei Temperaturerhöhung im Sinne des Pfeiles zwischen den ursprünglich physikalisch geketteten B_2O_3 -Gruppen zu wandern begann, hierbei bei Temperaturerhöhung zu temporär umgeladenen B_2O_3

S Veranlassung gab, das im, von der Temperatur abhängigen, B_2O_3

reversiblen Vorgang infolge Temperaturrückgang zum früheren Zustand zurückkehrt. Vielleicht ist es kein Zufall, daß im Augenblick, als die triboratige Schmelze einem einfach gebauten theoretisch annehmbaren Nephelinborat entspricht, die Anfänge der ultramarinen Färbung beobachtbar werden.

Wird die Zusammensetzung der Triboratschmelze derart abgeändert, daß sie empirisch 12 Na-Triborat + 1 Na₂S entspricht, so schlägt die Farbe in Schwarzblau um (in Pulver- oder in Fadenform dunkelblau). Da die Analysenergebnisse die gleichen bleiben, ein Farbenwechsel beim Erstarren der Schmelze nicht mehr im früheren Maße zu bemerken ist, so ist anzunehmen, daß nun die Umladungen

¹) Diese Schreibweise des Grund(Di-)-Borates wurde der Übersichtlichkeit halber gewählt, und erhebt keinen Anspruch auf eine Strukturformel! durch B2O3 · S · B2O3, das der Autor als ein Lösungsprodukt anspricht und zu Kolloidschwefelbildung hinüberführen kann, einen Gleichgewichtszustand erzielte, der erst wieder durch teilweise Rückkristallisation der Schmelze gestört wird, welche nach einiger Zeit einsetzt, die Schmelze matt werden läßt und den färbenden Teil ungünstig beeinflußt. Mit dem Angeführten ist erklärbar, daß schließlich eine Schmelze der Zusammensetzung



erscheint.

Wählt man eine tetraboratische Grundlage, die einem säurereicheren Nephelinborat entsprechen könnte, so lassen sich folgende Verhältnisse feststellen:

Na B_2O_3	$_3 \cdot \text{Na} \cdots B_2 O_3$
0	S
Na B ₂ O ₂ schv	$_3 \cdot \mathrm{Na} \cdots \mathrm{B}_2\mathrm{O}_3$ warzbraun.

$(Na B_2O_3) \cdot Na$	Na B_2O_3	Na B ₂ O ₃
O $S \cdots (B_2 O_3)_2$	$SS \rightarrow$	S ← S
Na B ₂ O ₃ 2 Na	Na B ₂ O ₃	Na B ₂ O ₃
schwarzsiena, während des Glühprozesses	siena	Blaustich
in schwarzblau umschlagend; beim Ab-	Erklärung des Fa	benwechsels
kühlen zu blaugrün bis siena rückschlagend.	and all grans	ALCONT .

Mengenverhältnisse, 3 Tetraborat: 1 Sulfid entsprechend, verändern die Farbe beim Abkühlen der Schmelze kaum nennenswert. Die Polysulfidreaktion drängt zur Annahme der Verhältnisse:

Na B ₂ O ₃	B_2O_3	wiph din bo	
0			
Na B ₂ O ₃	$B_{2}O_{3}$	A PRINTERING	
Na B ₂ O ₃ ·Na	B_2O_3		
0 8	5 (S)	färbendes	Prinzip
Na $B_2O_3 \cdot Na$	B_2O_3		
Na B ₂ O ₃	$B_{2}O_{3}$		
0			
Na B ₂ O ₃	B_2O_3		
blau			

Da auch 6 Tetraborat : 1 Sulfidschmelzen Blau erzeugen, so ist die färbende Ursache erhalten geblieben:

$$(B_2O_3)_5$$

$$\begin{bmatrix} Na & B_2O_3 \\ O \\ Na & B_2O_3 \end{bmatrix} \cdot Na & B_2O_3$$

$$\begin{bmatrix} O \\ S \\ S \\ S \end{bmatrix} f arbendes Prinzip.$$

$$\begin{bmatrix} B_2O_3 \\ B_2O_3 \end{bmatrix}_6 \cdot Na & B_3O_3$$

$$\begin{bmatrix} B_2O_3 \\ B_2O_3 \end{bmatrix}_5$$

Diese Schmelze entspräche beispielsweise dem Eiteltypus I: $3Ne_2Na_2S_2$, wenn die Nephelingrundlage hochsäuriger ist. Versucht man entsprechend der Eiteltypen II und III ein Reaktionsgemisch $3Na_2B_8O_{13} + 1,5Na_2S_2$ ($Na_2S + S$, N-Atmosphäre) oder $3Na_2B_8O_{13} + 2Na_2S_2$ wirken zu lassen, so ergeben sich keine Blauschmelzen, wohl aber, wenn die Boratmenge verdoppelt angewendet wird: $6Na_2B_8O_{13} + 1,5Na_2S_2\cdots$ während des Glühprozesses blau, beim Abkühlen in ein sepiatöniges Produkt umschlagend, $6Na_2B_8O_{13} + 2Na_2S_2\cdots$ blauschwarz, während des Glühprozesses; abgekühlt, in Sepia rückschlagend.

 $\begin{cases} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ O \\ \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots B_2 O_3 \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array}$ \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots O_3 O_3 \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots O_2 O_3 \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots O_2 O_3 \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots O_2 O_3 \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots O_3 \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots O_3 \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots O_3 \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots O_3 \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots O_3 \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots O_3 \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots O_3 \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots O_3 \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots O_3 \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots O_3 \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots O_3 \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots O_3 \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{Na} B_2 O_3 \cdots O_3 \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c}

Schmelzen der Zusammensetzung $12 \operatorname{Na}_2 \operatorname{B}_8 \operatorname{O}_{12} + \operatorname{Na}_2 \operatorname{S}_2$ lassen, ebenso wie die in doppelter Menge reagierende Boratmenge, nahezu konstante Farbenverhältnisse beobachten.

$$\begin{cases} Na & B_2O_3 \cdots B_2O_3 \\ O \\ Na \\ Na & B_2O_3 \cdots B_2O_3 \\ O \\ Na \\ A \\ A$$

Auch Reaktionsgemenge $12 \operatorname{Na}_2 \operatorname{B}_8 \operatorname{O}_{13} + \operatorname{Na}_2 \operatorname{S} + \operatorname{S} + \operatorname{S}$ (N-Atmosphäre für Sulfidgewinnung) ergab Blauprodukte. Das aufgefundene Verhältnis lag bei verschiedenen Reaktionsergebnissen stets oberhalb des Verhältnisses 1:1, erreichte jedoch nie 1:2 (Abbrennen des Polysulfidschwefels!). Wurde der Schwefelanteil weiterhin erhöht, so konnten verschiedene Sa:Sb-Verhältnisse beobachtet werden; in zwei Fällen stieg es bis 1:2,37 bzw. 1:2,44 an (R. WERNER), wenn die reagierende Tetraboratmenge das Verhältnis 6:1 Sulfid nicht überstieg. Bei ansteigender Boratmenge fiel der Sb wiederum zum Verhältnis 1:2 bzw. 1:1,5). Daraus ist zu schließen, daß die zwangsweise Einverleibung eines höheren Sulfides folgende Verhältnisse rechtfertigt:

$$\begin{cases} Na & B_2O_3 \cdots B_2O_3 \\ O \\ Na & B_2O_3 \cdots B_2O_3 \\ (S) \end{cases}$$
Na $B_2O_3Na & B_2O_3 \\ O & S (S) \\ Na & B_2O_3Na & B_2O_3 \\ O & S (S) \\ Na & B_2O_3Na & B_2O_3 \\ (S) \\ Na & B_2O_3 & B_2O_3 \\ O \\ Na & B_2O_3 \cdots B_2O_3 \\ \end{bmatrix}_m$
blauschwarz bis tiefblau.

Die gleichzeitige Erhöhung der reagierenden Tetraboratmolekel im Verhältnis 12 bzw. 24, ja selbst 32:1 Sulfid veränderten die Färbung in Dunkel- bis Cyanblau.

Pentaborate erzielten bei einem Verhältnis 1 Borat: 1 Sulfid schwarzblaue Produkte; auch bei Verwendung des Monosulfides trat, qualitativ untersucht, stets die Polysulfidreaktion positiv auf, was die Umsetzung des Sulfids durch überschüssige B_2O_3 -Anteile der Schmelze voraussetzt.

K B,O3KB,O3 0 S (S) K B₂O₃K B₂O₃

 $\begin{array}{c} K \quad B_2O_3 \cdots B_2O_3 \\ O \\ K \quad B_2O_3 \cdot K \quad B_2O_3 \\ S \quad (S) \\ K \quad B_2O_3 \cdot K \quad B_2O_3 \\ O \\ K \quad B_2O_3 \quad B_2O_3 \\ D \\ B_2O_3 \\ B_2O$

schwarzblau

Infolge der vertiefenden Wirkung des K sind Kaliumpentaboratultramarine stets feuriger bzw. farbwärmer als die entsprechenden Na-Ultramarine.

Den Synthesenergebnissen nach zu schließen, reagieren bei gleichbleibendem Färbeprinzip, auch V- (Pentaborat-) Boratmengen in folgenden Verhältnissen:

Zwischen der Verwendung des Monosulfides und Disulfides ist keine wesentliche Verschiedenheit zu beobachten. Es gelang aus einem Reaktionsgemenge 6 V-Borat: 1 Polysulfid Blauprodukte zu erzielen, deren Sa: Sb-Verhältnisse von 1:1,73 bis 1:2,23 anstiegen. Schon im ersten Falle ist innerhalb der Schmelze die Polysulfidierung zweifellos über das Disulfid, im zweiten Falle über das Trisulfid hinausgeschritten und näherte sich bereits dem Sulfide Na₂S₄. Es scheinen mithin auch Strukturbilder im Bereich der Möglichkeit:



Die Verwendung des VI-Borats $(R_2B_{12}O_{19})$ ließ bei entsprechenden Boratmengen ein Grünblau entstehen, dessen Monosulfidschwefel höher war (Sa:Sb = 1:1,5); da die Farbe beim Abkühlen der Schmelze blaugrün wurde, muß wenigstens einem S-Ion die Rückkehrbarkeit in den unmittelbaren Sulfidbereich gestattet gewesen sein, wie er möglicherweise denkbar ist:

$$\begin{cases} K & B_2O_3 & B_2O_3 & B_2O_3 \\ O & (S)_{1/3} \\ B_2O_3 & 3 \cdot KS & B_2O_3 & B_2O_3 \\ & & & & \\ K & B_2O_3 & \cdot KS & B_2O_3 & B_2O_3 \\ O & & & & \\ K & B_2O_3 & B_2O_3 & B_2O_3 \\ B_2O$$

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 183.

Schließlich wurden noch Borultramarine unter Verwendung von VII- und VIII-Boraten erhalten, wobei die schwankendsten Sa: Sb-Verhältnisse angetroffen wurden, die in verschiedenster Weise deutbar sind. IX-Borate erwiesen sich von Haus aus für eine Ultramarinbildung ungünstig, wenn nicht die Sulfidmenge wiederum vergrößert wurde, wodurch Kombinationsergebnisse mit bereits behandelten Fällen eingetreten sein dürften.

Sämtliche Versuchsergebnisse drängten den Autor zur Annahme, daß alle erreichten c-Phasen eine auf ein Diborat aufgebaute Struktur nahelegen, das seinerseits durch ein Alkalimonosulfid brückenartig mit dem Borsäureanteil höherer Borate, vom Triborat beginnend. beim Octoborat im allgemeinen endigend, derart verbunden wird, daß in diesem Borsäureanteil der aus dem Sulfidverband losgelöste Dissoziationsschwefel in irgendwelcher gelösten Form verteilt anzunehmen ist, wobei die reagierenden Borate im wechselnden Verhältnis 1 Borat: 1 Sulfid bis 32 Borat: 1 Sulfid stehen und das Polysulfid nur zwangsweise über das R2S2 ansteigt, das R2S4 kaum erreicht, andererseits Sulfide noch fallweise in derart geringen Mengen zugegen sein können, daß sie trotz ihrer noch färbenden Wirkung nicht mehr analytisch bestimmbar sind. Die schon zu Beginn des Ultramarinstudiums gewonnenen Eindrücke, daß Borultramarinsynthese durch Lösungsvorgänge bedingt sein dürften, scheinen neuerlich gestützt. Die Tatsache, daß ultramarine Färbung auch durch Beistellung noch weiterer Lösungs- und Dissoziationsmittel für S-Verbindungen, wie Cyanide, SO3, P2O5 u. a. ermöglicht wird, läßt die Behauptung zu Recht bestehen, daß Ultramarine in viel weiteren Grenzen schwanken können, als man ehedem annahm. Auch die in der neueren Ultramarinliteratur fallen gelassene Ansicht Guckelsberger's, intraradikal gelagerter Schwefel sei für die c-Phasenbildung wichtig, ist nicht mit Sicherheit zurückzuweisen; zwischen molaren und kolloiden Lösungen besteht keine trennende Kluft.

Wenn noch immer die Forderung erhoben werden sollte, durch Auskristallisationsversuche die (ehedem stets gesuchte reine) Ultramarinverbindung zu gewinnen, so erscheint dies vielleicht ebenso

überflüssig wie unmöglich, abgesehen davon, daß hierbei Borultramarinlösungen hydrolytisch beeinflußt werden und wechselnde Borate (Diborate und Pentaborate) auskristallisieren lassen.

Bei den Tonerdeultramarinen spricht das Bestehen verschieden geschwefelter und vor allem verschieden kieselstufiger Ultramarine für die Möglichkeit der Entstehung fester Lösungsprodukte.

Die immerhin geänderte Wirkung der Silicatsysteme auf die reagierenden Sulfide bedingen es vermutlich, daß sich das Sulfid zum Unterschied von Borultramarinen endständig gruppiert.

Da aber der Labilschwefel, der ohne tatsächliche Begründung häufig sogar unter die Gruppe "Verunreinigungen" verwiesen wird, im Cl-Strom in geänderter Weise in Reaktion tritt, spricht eher für, als gegen feste Schwefelsole in Silicatultramarinen, wenngleich auch leicht dissoziierbare Sulfide, mit Chlor behandelt, Chlorschwefel liefern können. Die verschiedenen Sa: Sb-Verhältnisse bei kieselreichen Tonerdeultramarinen weisen hin, daß vermutlich auch andere als die bisher formelmäßig ausgedrückten Sulfide bestehen. Die unauswaschbaren Sc-Anteile der Feinbrandultramarine, wiederum meist als "Verunreinigungen" angesprochen, bieten Bedingungen zu den bcreits erörterten Färbemöglichkeiten und es muß kein Zufall sein, wenn Grünultramarine sich auch experimentell relativ leicht durch SO_3 blau verfärben lassen.

Die Borultramarinschmelzen lassen vier abgrenzbare Wirkungsbezirke erkennen.

a) Den Diboratbezirk als Ultramaringrundlage.

b) Den Monosulfidbezirk, der mit dem Diborat die Ultramarinbasis liefert.

c) Den Lösungsbezirk, der dem Polysulfidschwefel bei seiner Dissoziation, ähnlich wie Schwefeloxyde bei Tonerdeultramarinen, ein willkommenes Lösungsmittel und Dissoziationsauswirkungsfeld bietet und erst die Bildungen der b- und c-Phase ermöglicht.

d) Der chemisch indifferente B_2O_3 - und $R_2B_4O_7$ -Bezirk, dem lediglich physikalische Wirkung zukommt.

Innerhalb der chemischen Affinitätswirkungen, die sich infolge Elektrovalenzen und fallweise entstehenden Nebenvalenzresultanten ergeben und mit Lösungskräften gepaart sind, ist Spielraum für optische Resonanzen.

5*

Die Untersuchungen waren bis zum vorliegenden Ausmaß, einschließlich der später noch gesondert zu berichtenden Einwirkung radioaktiver Energien auf Substanzen, die mit der Ultramarinbildung in unmittelbarem Zusammenhang stehen, gediehen, als die F. M. JAEGER'schen (46) Untersuchungsergebnisse erschienen. JAEGER vergleicht Sodalith, Nosean, künstliche Ultramarine, Nephelin. Sodalith, Hauyn, Nosean und den blauen Lasursteinanteil und studiert die Substitutionsvorgänge der Ultramarine bei Silber-Silbernatrium-, Selen- Silberselen-, gemischte Alkali-, n. Butyl-. Silber-, Thallium-, Calcium-, Strontium-, Barium-, Zink-, Magnesiumund Bleiultramarinen. Pulverproben unter Benützung der Cu-a-Strahlen (K-Serie) liefern bestimmte Spektrogramme. Blauultramarine besitzen NasAlsSicO4-Radikale als ruhende Konstituenten der Struktur. Im kubischen Gitter dieser Stoffe wurden an den Seitenflächen 2Si bzw. 2Al, jedes umgeben von tetraedral angeordneten O angenommen, während sich auf je einer Würfeldiagonale 2Na, mithin insgesamt 8Na befinden. Die zwischen 6 O-Atomen gelegenen Na' können sowohl durch verschiedene Metallatome, wie NH, vertreten werden. In der Mitte der Elementarzelle bleibt ein relativ großer Raum für Gruppen NaSO4, NaS3, CaNaSO4 bzw. NaS und Elementarionen, die sich als nicht-ruhende Konstituenten auch gleichzeitig an den Ecken des kubischen Gitters anzusiedeln vermögen.

Ein anderer Fall erscheint gegeben, sobald die SO_4 -Gruppe fixiert und 2Na als wandernde Konstituenten gefolgert werden; im Lapis lazuli Na₈Al₆Si₆O₂₄S₄ sind neben wandernden Na-Atomen vermutlich NaS₂-, NaS₃- und NaS₄-Ionen zugegen, welche im zentralen Hohlraum und an den Kubusecken auftretenden und als nicht ruhende Konstituenten, auch umstellbar und dissoziierbar gefolgert werden müssen. JAEGER vermutet in den (cavities) zentralen Hohlräumen und den Kubusecken elektromagnetische Wirkungen, da eine elektrisch geladene Umfriedung gegeben erscheint und bewegte S- oder Na-Atome einen entsprechenden Zustand bedingen können, welcher für die selektive Lichtabsorption, welche das Lichtphänomen verursacht, erforderlich ist.

Zum Vergleiche für die fixen Konstituenten JAEGER's, die ein nepheliniges Muttersilicat ausschließen, diene nachstehende Zusammenstellung:

Kieselarme:

 $\begin{array}{l} \operatorname{Gr\ddot{u}n\dots Na_8Al_6Si_6S_2O_{24}; \ Na_{7,5}Al_6Si_6S_3O_{24};} \\ \operatorname{Blau\dots Na_7Al_6Si_6S_2O_{24}; \ Na_8Al_6Si_6S_3O_{24}; \ Na_8Al_6Si_6S_4O_{24},} \end{array}$

je nach der verschiedenen S-St nach R., überprüft nach J. Hoff-MANN.

Lasursteinblau nach Brögger-Bäckström: Na₁₀Al₆Si₆S₆O₂₄; nach R. Hoffmann-Jaeger: Na₈Al₆Si₆S₄O₂₄.

Kieselreiche:

Blau	\dots Na ₆ Al ₄ Si ₆ S ₄ O ₂₀ nach	WUNDER und R.	HOFFMANN;
Viole	ttNa ₅ Al ₄ Si ₆ S ₄ HO ₂₃ nach	WUNDER;	
Rot .	\dots Na ₃ H ₃ Al ₄ Si ₆ S ₄ O ₂₃ nac	h WUNDER;	
Rot .	\dots Na ₆ Al ₈ Si ₁₂ S ₆ O ₄₃ nach	R. HOFFMANN;	
Gelb	Na ₆ Al ₈ Si ₁₂ S ₅ O ₄₄ ,,	>>	
Gelb	Na ₆ Al ₈ Si ₁₂ S ₅ O ₄₃ ,,	33	Sirable use

Wie weit die Farbenveränderung bei Borultramarinen und Ultramarine im weiteren Sinn die temporäre Verfärbung aufweisen, mit nicht fixen Konstituenten zusammenhängen, ist noch zu ergründen; die theoretisch naheliegenden und vom Autor angenommenen wandernden S-Ionen der Borultramarine stehen augenblicklich unbewiesen da, wenn man von den Sublimaten der Cyankali-Ultramarine Abstand nimmt.

Farbenwirkung durch Metallanteilentladung verschiedener Verbindungen.

Die α -Strahlen werden schon in einer 3 cm dicken Luftschicht absorbiert und durch Glaswände von 0,1 mm Stärke zurückgehalten, welche sie unter anderem zu verfärben vermögen. Auf die in Glas eingeschlossenen Untersuchungsobjekte gelangen somit β - und γ -Strahlen. Infolge ihrer Tiefenwirkung vermögen sie durch Umladungen verändernd zu wirken. Von den umfassenden Versuchungen in dieser Hinsicht [St. MEYER-K. PRZIBRAM bzw. K. PRZI-BRAM (47)] seien hervorgehoben, da sie bisher im Zusammenhang mit dem Borultramarinproblem nicht besprochen wurden.

Unter vielen anderen: $Na_2B_4O_7$ wurde hierbei tiefviolett; $K_2B_4O_7$ jedoch saphirblau; NaB_5O_8 bräunlich, KB_5O_8 hellgelb; wasserhältige Borate veränderten sich nicht!

Wiewohl der Färbevorgang durch Entladung eines stark zurücktretenden Metallionenanteils (Autor folgernd nach MEYER-PRZIBRAM: Blausteinsalz! H₂Ohältige Borate ändern sich nicht!) erklärbar sein

J. Hoffmann.

dürfte, so sind beide ad hoc herausgegriffene Bestrahlungsergebnisse für Borultramarine interessant, weil sie wiederum einen markanten Farbenumschlag erzielten, sobald im Diborat die Borsäure bis zum Pentaborat erhöht wurde. Das Pentaborat (der Autor verwendete in der vorliegenden Abhandlung die oben angeführte Formel als $R_2B_{10}O_{16}$) ist aber, wie klar gelegt wurde, das vorzüglichste Substrat für borultramarine Färbung, soweit sie die c-Phase anstreben, während die zwischenliegenden Boratschmelzen auch andere Farben beobachten lassen. Bezüglich der Bestrahlungsergebnisse verschiedener Ultramarinphasen, sowie den, den Ultramarinen nahestehenden Verbindungen, wird gesondert berichtet werden. Augenblicklich sei nur darauf verwiesen, daß Strahlungsenergien, wenn auch geänderte, so doch an bestimmtem Borsäuregehalt bzw. Kieselsäuregehalte geknüpfte Färbungsumschläge ermöglichen, so daß chemische Energien zu Strahlungsenergien in Beziehung zu bringen sein werden.

Katalytische Wirkungen während des Ultramarinprozesses?

Die Entdeckung des Borultramarins durch den Autor war an Zufälle gebunden; ein zufällig schwefelhaltiges Leuchtgas und die Verwendung von Platin. Wie sich herausstellte, war nicht nur die Durchlässigkeit des Platins Ursache der Verfärbung des zu entwässerten Pentaborates, sondern zwischenstuflich gebildetes PtS (das übrigens bereits KNAPP aufgefallen sein dürfte, denn er vermeinte, bei, in Pt-Gefäßen geschmolzenem Schwefel, den von ihm theoretisch angenommenen Schwarz- und Blauschwefel gefunden zu haben, 1879). Der Autor fand, daß sämtliche B2O3-Schmelzen, die erfahrungsgemäß häufig in Pt-Gefäßen gemacht werden, immer Spuren von Pt aufnehmen, ja daß selbst Perlreaktionen Boraten Pt-Spuren einverleiben und Magnesitstäbchen höhere Borate spurös in Mg-Alkaliborate verwandeln. Durch langwierige Kristallisationsversuche wurden schwermetallspurenfreie Borate dem Ultramarinprozeß unterworfen und hierbei der Eindruck gewonnen, daß sie sich schwieriger verfärben als in Fällen, in denen Pt- bzw. Fe-Spuren zugegen waren. In der Literatur ist zu lesen, daß die besten Ultramarinsorten eisenfrei sind; der Autor hat aber das Gegenteil bisher erwiesen gefunden und ist der Meinung, daß Eisenspuren nicht nur den Ultramarinprozeß nicht ungünstig beeinflussen, sondern ihn eher befördern. Sämtlich mir zugänglichen Rohgemische aus Ultramarinfabriken enthielten Eisen, häufig sogar nicht mehr als Spuren. Die vom Autor als wahrscheinlich angenommene befördernde Wirkung durch zwischenstufliche minimale Eisensulfidmengen wird ähnlich wie beim zwischenstuflich gebildeten PtS^1) nicht von der Hand zu weisen sein, da auch Sulfide nach der Erfahrung des Autors durch die Bank eisenhältig gefunden werden. (Auch von bekannten Firmen in den Handel gebrachte reine Sulfide wurden nicht tatsächlich eisenfrei vorgefunden.) Die Ultramarinfärbung ist letzten Endes ein hübscher optischer Endeffekt. Optische Wirkungen der Sulfide waren wiederholt Gegenstand umfassender Abhandlungen. So gelang es beispielsweise durch Druck wasserfreies [vgl. Literaturverzeichnis (20)] R_2S zu verfärben bzw. zeigen mit Eisensalzen oder anderen Schwermetallsalzen aktivierte Sulfide verschiedene optische Effekte [beispielsweise Phosphorescenz: Phosphore (48)].

Entstehung natürlichen Ultramarins.

Lapis lazuli läßt mitunter Rhomboederkristalle erkennen, auch Würfelkristalle sind schon beschrieben worden. Die von JAEGER ermittelten Ultramarin-Pulverspektrogramme sind ausnahmslos kubisch.

Im Lasurstein kommen neben Ultramarin vor: Hauyn, Diopsit, Hornblende, muskovitiger Glimmer, Kalkstein, Pyrit, Skapolith, Plagioklase, Apatit, Titanit, Zirkon u. a. m. Geographisch kann man zwei großumgrenzte Vorkommen umfassen:

a) das asiatische, b) das chilenische, beidemal an Kalkmassen gebunden. Der Kalkstein ist im ersten Fall deutlich dolomitisch verändert und von Granit bzw. Syenit überlagert. Der in Gängen des Kalkes Knollen oder Bruchstücke bildende Lasurstein ist von Glimmermehl begleitet und hat in seiner Nachbarschaft Schwefelabgelagert; hier zeigt er außer dem Ultramarinblau auch Ultramaringrün und -violett (Wiener Hofmuseum). Beim chilenischen Vorkommen lagert Kalkstein über Tonschiefer und ist von Eisenerzen und granatführendem Gestein überdeckt; da ist auch FeS₂ sein Begleiter.

Nach BRÖGGER-BÄCKSTRÖM ist Lasurstein ein an CaCO₃ gebundenes kontaktmetamorphes Produkt, mit einem Kalksilicat-Hornfels vergleichbar, in welchem der Kalktonerdegranat durch den sulfidischen Alkaligranaten "Lasurit" vertreten ist.

c) Ein gesondertes Vorkommen des Lasurites ist das in Kalkauswürflingen des Monte Somma und in Kalksteineinschlüssen des

¹) Bezüglich der färbungsunterstützenden Wirkung des C wird noch berichtet werden.

Peperino von Latium (STRÜVE, BRÖGGER-BÄCKSTRÖM), wo er wiederum in Gesellschaft von FeS₂ angetroffen wird.

Vom chemischen Gesichtspunkt kommen für die Entstehung des Lasursteins die Reaktionsbezirke: R_2O , Al_2O_3 , SiO_2 und $CaCO_3$ in Betracht (wenn man von Fe, das bei Kalkauswürflingen scheinbar fehlen kann, absieht). Als färbendes Prinzip muß Schwefel als R_2S tätig gewesen sein, zumal S, wie der Autor nachwies, die ultramarine Färbung erst auf dem Umweg der R_2S -Bildung ermöglicht. Zur Entstehung des Blauanteiles ist eine nephelinähnliche Silicatgrundlage (Nephelinvorkommen in Vulkanauswürflingen) nicht unumgänglich erforderlich, da, wie JAEGER hinweist, lediglich bestimmte Atomund Ionenanordnungen Bedingung sein werden. Die silicatischen Substrate können vielleicht durch Einwirkung alibitiger Zusammensetzung ermöglicht worden sein:

Dolomit + Natriumaluminiumsilicat = Diopsid (Ca-Mg-Silicat) +

Na-Al-Silicat + Oxyverbindungen des Kohlenstoffes, (U-Basis)

doch ist die Bildung des Lazurites auch aus Calciumaluminiumsilicat-Mineralien durch Einwirkung des R₂S infolge Calciumsubstitution durch Na nicht auszuschließen.

Das Auftreten disopsidiger Silicate und auskristallisierter Alkaliorthosilicate (Nephelin) könnte als Anhaltspunkte für die vermuteten Umsetzungen zu werten sein (vgl. GRUNER, Triklinisches Nephelin als Aufschlußergebnis des Kaolins!), nur dürfte sich Nephelin nicht als Basis, sondern analog dem U-Blau als Endergebnis erweisen.

Das Vorkommen des Hauyns in engster Gemeinschaft mit Lasurit, so daß beide oft schwer auseinander zu halten sind, spricht nicht dagegen, daß SO₄-Ionen auch nachträglichen Reduktionsvorgängen unterworfen waren, zumal (vermutlich sekundärer) Schwefel in asiatischen Lasursteinfundstellen angetroffen wird. (Analogie: Sizilianische S-Lager?) Als Reduktionsmittel könnten vielleicht Zerfallsprodukte der Carbonate gewirkt haben. Der eigentliche Bläuungsprozeß erfolgte vermutlich ähnlich, wie beim künstlich eingeleiteten Ultramarinprozeß. Da aber auch Hauyne nicht selten von ausgesprochener ultramariner Färbung und doch wiederum farblos sind, so ist es denkbar, daß die an das Silicat anhaftenden Sulfatkörper allein oder infolge Valenzspannungen bzw. Aufbaustörungen analoge Blaufärbung erzielen wie das ultramarine Prinzip oder, noch wahrscheinlicher, Druckwirkungen, denen Hauyne ausgesetzt gewesen sein dürften, sie verschiedenst beeinflußt haben [vgl. Przibram, Blau-
Ultramarine.

steinsalzsynthese und Druckwirkung (50)]. Bei Vulkanauswürflingen ist der Ultramarinprozeß abgeändert anzunehmen. H_2S oder S-Dämpfe könnten die Sulfidbildung eingeleitet und Calcium bzw. zeolithige Silicate die bunteste Ultramarinbildungsmöglichkeit geschaffen haben. Die neben Polysulfiden stets vorhandenen $SO_4^{\prime\prime}$ bekunden, sowohl als primär bzw. sekundär gebildete Ionen, färbungsunterstützende Wirkung.

Beziehungen der Ultramarine zu organischen Verbindungen.

Während es versucht wurde, in anorganische Ultramarine auch organische Radikale einzuführen [Äthylultramarin (51), n. Butyl-Silberultramarin (52)], so liegt schon in der Cyankalischmelze mit S eine temporäre Ultramarinbildung vor, die deutlich auf ultramarinmögliche Färbungen innerhalb des organischen Gebietes hinweist.

Seit 1893 wird eine besondere Art organischer Farbstoffe hergestellt, welche zu erfolgreichen Konkurrenten der anorganischen Ultramarine geworden sind (Echtheitseigenschaften, raschere Gewinnungsmöglichkeit). Naturgemäß weichen sie voneinander ab, weil sie von verschiedenen Substanzen ableitbar sind, doch wurden sie insgesamt sulfidiert. Wählt man zu Silicat- oder Boratglühversuchen nicht H₂S, sondern CS₂, so wird Ultramarinfärbung bei richtig gewähltem Substrat unschwer erzielt. Die des R₂B₁₀O₁₅ erfolgt durch CS, augenblicklich. Das gewonnene Ultramarin unterscheidet sich von anderen, namentlich lichten H.S-Ultramarinen, daß beim Lösungsvorgang mit H2O nicht nur die Bildung kolloiden Schwefels beobachtbar ist, sondern auch kohlenstoffhältige Rückstände auffindbar sind. Kohlenstoff, selbst zur Kolloidbildung neigend, wird vermutlich Kohlenstoff-Schwefelsolbildung ermöglicht haben. Vielleicht ist auch hierdurch die Erscheinung erklärbar, daß sich durch CO2-Aufschlüsse (Soda bzw. Pottasche) gewonnene Borate bereits bei niederen Brennertemperaturen blau verfärben können, welche Farbe jedoch bei höherer Temperatur (Gebläsetemperaturen) wiederum verschwindet. Wahrscheinlich spielen auch Kohlenstoffsole bei siedendem Sulfocyankali, das dunkelblau gefärbt werden kann, eine Rolle, zumal derart stark und länger andauernd erhitztes Rhodanalkali nicht mehr mit gelber, sondern brauner Farbe erstarrt. Bei der Herstellung organischer Schwefelfarben erscheint wesentlich, daß sie insgesamt aus organischen Grundsubstanzen entstehen, sobald sie mit Schwefelalkalien und Schwefel behandelt werden; die Behandlung, welche die Baumwolle im Bade selbst direkt verfärbt,

J. Hoffmann.

läßt bei ihren organischen Substraten so ziemlich alle jene Farben beobachten, die wir an anorganischen Schwefelsolen bei den verschiedensten Gelegenheiten zu sehen gewöhnt sind.

Die Verfärbung des Schwefels zu schwarzen Produkten [Fetten. Öle, ja selbst Berühren durch die feuchte Hand (MAGNUS, MITSCHER. LICH)] boten Anlaß, diese als eigene Rot- und Schwarzmodifikationen anzusprechen, die aber mit Rücksicht auf ihre Zusammensetzung (mitunter nur 53,77 bis 57,07% S enthaltend, von denen sich nur ungefähr der halbe Anteil verflüchtigen läßt) als besondere Modifikationen zu streichen waren. Vielleicht ist auch die Überführung der in der Literatur beschriebenen a-Phasen der Tonerdeultramarine durch CS₂ (53) hiermit in Zusammenhang. Daß es beim Färbeprozeß der Schwefelfarbenküpe auf der organischen Baumwollfaser zu verschiedenen festen Lösungsprodukten kommen kann. liegt nahe und vermutlich sind es Schwefelsole in fester Lösung. welche die rasche Herstellung des Farbeneffektes und dessen geschätzte Echtheitseigenschaften bedingen. Da bereits Cyanide zu temporären Ultramarinen Veranlassung geben, so haben wir Ursache, organische Polysulfidalkalien-Küpenfärbungen auf bleibende Organo-Ultramarinbildung zurückzuführen.

Somit dürften die Ultramarinfärbung in mehreren Stämmen möglich sein; und zwar als:

- a) Anorganische Ultramarine: Ultramarine im engeren Sinn, einschließlich der Borat- und Blauschwefelsäureultramarine, bzw. deren Selen- und Tellurderivaten.
- b) Organische Ultramarine: Verschieden zusammengesetzte Organosole, die als organische Schwefelfarben verwendet werden, sowie die Wo. Ostwald'schen Organo-Schwefelsole (Paraffin, Benzol u. a. m.).
- c) Anorganisch-organische Ultramarine: Kohlenwasserstoffultramarine, beispielsweise Äthyl- bzw. Butyltonerdeultramarine (vielleicht bzw. spezielle C-S-Tonerde- und Borultramarine).
- d) Temporäre anorganische Ultramarine: Phosphat- und vereinzelte Borultramarine.
- e) Temporäre organische Ultramarine: Cyanultramarine.

Literaturverzeichnis.

1. J. WUNDER, Chem.-Ztg. 25 (1911), 221.

2. ST. MEYER und K. PRZIBRAM, Mitt. Inst. f. Ra-forschung, Wien 1913/14 Ber. d. Ak. d. W., Wien (II a) 123 (1914), 658.

3. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 127, 169.

Ultramarine.

4. LEYKAUF, Wagners Jahresber. (1876), 555; GUIMET, Ann. chim. phys. (5) 18, 102; Dinglers polyt. Journ. 221, 222; PLICQUE, Bull. Soc. chim. 28 (1877), 518; D. MOREL, Bull. Soc. chim. 28 (1878), 522.

5. GRUNER, Z. angew. Chem. 1928, S. 446.

6. BERZELIUS-WÖHLERS Briefwechsel 2, 498.

7. KNAPP, Journ. prakt. Chem. (2) 38 (1888), 48; auch 32, 375, 3. SCHIFF, Lieb. Ann. 115 (1860), 68; WO. OSTWALD, Kolloidchem. 2 (1911), 447.

8. ORLOV, Chem. Zbl. 1901 (2), 522.

9. RUFF-GEISEL, Ber. 38 (1905), 265.

10. VOGEL-PARTINGTON, Ind. chem. Soc. 127 (1925), 1514.

11. AUERBACH-OSTWALD, Koll. - Ztschr. 38 (1926), 336; bezüglich Polychromie des Schwefels, vergleiche auch WEIMARN, Kolloidchem. Beih. 22, 38.

12. DITTLER, Koll.-Ztschr. 21 (1917), 27.

13. K. A. HOFMANN und METZENER, Ber. 38 (1905), 2482.

14. ABEGG, Handbuch 4 (2) (1927), 160, Kochsalz-Schwefel betreffend.

15. DOELTER, Forschungen und Fortschritte 5 (7) (1929), 78; DOELTER'S H. Min. (4) (1898), 1133.

16. SIEDENTOPF, Z. Physik 6, 855.

17. PRZIBRAM, Z. Physik 20 (1923/24) 41, 196, Hefte 11/12 (Literaturverzeichnis der ST. MEYER-PRZIBRAM'schen Publikationen bzgl. Verfärbungen und Luminescenz).

18. PRZIBRAM, Ber. d. Akad. Wiss. Wien, M. N. K. IIa 136, 7. Heft, 1927, 137, 9. u. 10. Heft 1927; A. d. Akad. Wiss., Wien 1929 (1), 8.

19. LIESEGANG, Koll.-Ztschr. 7 (1910), 307.

20. Wo. PAULI, Naturwissenschaften 12 (1924), 421.

21. ABEGG's Handbuch. 1. Hälfte (1927), 170.

22. MARIA ANNA SCHIRMANN, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. und Ber. d. Akad. Wien, M. N. K. IIa, 127 (1918), (8); Ann. Phys. 59 (1919), 494.

23. IRENE PARANKIEWICZ, Ber. d. Akad. Wiss. M. N. K. IIa 127 (8).

24. J. HOFFMANN, Koll.-Ztschr. 10, 275; Chem. Ind. 34, 22.

25. L. Bock, Fabrikation der Ultramarinfarben. Halle 1918.

26. R. TOMASCHEK in Handb. d. Arbeitsmethoden d. allg. Chem. TIEDE-RICHTER, 4, 2. Hälfte, 336.

27. Vgl. diesbezüglich E. TIEDE und H. REINICKE, Ber. 56 (1923), 666.

28. Vgl. J. HOFFMANN, Z. angew. Chem. 19, 24, Fußnote 11.

29. K. A. HOFMANN, Ber. 38 (1905), 2482.

30. KNAPP, Dinglers polyt. Journ. 233, 479.

31. GUCKELBERGER, Lieb. Ann. 213 (1882).

32. W. OSTWALD, Farbenkunde, Leipzig (1923), 215.

33. Wo. OSTWALD, Koll.-Ztschr. 2, 12.

34. FEL. SINGER, Diss. Techn. Hochschule Berlin (1910).

35. Dr. REINH. HOFFMANN, Ultramarin. Braunschweig 1902.

36. BRÖGGER u. BÄCKSTRÖM, Z. Kristallographie 18, 2, 3, 209.

37. Vgl. Nr. 5.

38. Vgl. Nr. 25, S. 14.

39. Vgl. Nr. 25, S. 58.

40. ETTEL, Feldspatvertreter (1925), Preisschrift, Akad. Verlag Leipzig.

41. C. DOELTER, Akad. Wiss. Wien, M. N. K. 124 (1915).

42. COUSEN und TURNER, Z. Kristallographic 68, H. 1/2, Ref. 60.

43. DULISKI, Z. angew. Chem. 106, 229.

44. J. HOFFMANN, Chem.-Ztg. 92, 821.

45. Vgl. W. OSTWALDS Hinweis in Farbenkunde, S. 226 (mikroskopische Befunde).

46. F. M. JAEGER, H. G. WESTENBRINK und F. A. MELLE, Roengenspectrografische Onderzoekingen omtrent den Bouw der kunstmatige Ultramarijnen en over het Vraagstuk aangaande eene Verwandtschap dezer Stoffen met de Mineralen Hauyn, Noseaan, Sodalieth, Lazuriet en Nephelin, Verslag van de gewone vergadering der Afdeeling Natuurkunde, XXXVI, Nr. 1. F. M. JAEGER und F. A. VAN MELLE, Onderzoekingen over de Constitutie der kunstmatige Ultramarijnen II, XXXVI, Nr. 5. F. M. JAEGER und F. A. VAN MELLE, Onderzoekingen over den Bouw der Kunstmatoge Ultramarijnen. XXXVI, Nr. 7. F. M. JAEGER, Investigations about the Structure of the Artifical Ultramarines, K. Akad. d. Wiss. Amsterdam, XXXII, 2 (1929); JAEGER und F. A. VAN MELLE, Investigations about the Structure of the Artifical Ultramarines, K. Akad. d. Wiss. Amsterdam, XXXII, 2 (1929).

47. Vgl. Nr. 2.

48. Vgl. Nr. 27.

49. F. M. JAEGER, On the Constitution an the Structure of Ultramarine, Faraday Soc. 97, XXV, 6 (1929), 323.

50. K. PRZIBRAM, Mitt. Inst. f. Radiumf. 228b usw.

51. FOCRAND, Compt. rend. 88, 30; Ber. 12 (1879), 376.

52. F. M. JAEGER und F. A. VAN MELLE (Abschnitt: Gemengte Alkali-Ultramarijnen en het norm. Butyl-Ziverultramarijn).

53. BÜCHNER'S U-Gewinnung im CS₂-Strom, Handb. anorg. Chem., DAMMER 3 (1893), 194.

Wien, Laboratorium Prof. Dr. J. Hoffmann, 10. Juli 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Juli 1929.

Über die elektrolytische Dissoziationskonstante von Wasserstoffsuperoxyd.

Von V. A. KARGIN.

Mit einer Figur im Text.

Angesichts der großen Rolle, die Wasserstoffsuperoxyd in den Oxydations-Reduktionsprozessen spielt, scheint seine elektrochemische Charakteristik als Säure erwünscht. Die Bestimmung der Dissoziationskonstante von H_2O_2 ist jedoch mit Schwierigkeiten behaftet. Die Wasserstoffelektrode sowie die Chinhydronelektrode sind unanwendbar, bei der Bestimmung der Leitfähigkeit wird H_2O_2 katalytisch an den Platinelektroden zerlegt, was zur Verwendung von Zinnelektroden geführt hat. Jedoch gelang es JOYNER¹) schon im Jahre 1915, die Dissoziationskonstante von H_2O_2 mit verschiedenen Methoden zu bestimmen. Es wurden verwendet: die Verteilung von H_2O_2 zwischen Wasser und Amylalkohol, die Verminderung der Leitfähigkeit von NaOH bei Zugabe von H_2O_2 , die Verseifungsgeschwindigkeit von essigsaurem Äthyl durch ein NaOH + H_2O_2 -Gemisch usw. Die gefundenen Werte von K waren: 10^{-12} bei 25° C und $6,4\cdot10^{-13}$ bei 0°.

Erst vor kurzem ergab sich die Möglichkeit, diese Werte nach einer unabhängigen Methode zu kontrollieren. Die Arbeiten der letzten Jahre im Gebiete der Anwendung der HABER'schen Glaselektrode erlauben jetzt die $p_{\rm H}$ -Werte mit einer Genauigkeit von 0,02-0,03 $p_{\rm H}$ zu messen. Da hier die Anwesenheit des H_2O_2 die Angaben der Elektrode nicht fälscht, wäre es möglich, das $p_{\rm H}$ einer Lösung zu bestimmen, die 2 Mole H_2O_2 auf 1 Mol Lauge enthält, und daraus die Dissoziationskonstante nach der bekannten Puffergleichung zu berechnen.

Noch bequemer wird diese Konstante aus der potentiometrischen Kurve bei der Laugentitration gefunden, indem der Wendepunkt der Kurve die Menge der zur Neutralisation nötigen Lauge bestimmt.

¹) R. A. JOYNER, Z. anorg. Chem. 77 (1912), 103.

Das nach Zugabe der Hälfte dieser Menge Lauge gemessene $p_{\rm H}$ ist, wie bekannt, gleich $p_k = -\log K$.

Diese Methode habe ich verwendet, um — nach Anregung von Prof. Dr. A. N. BACH — die Konstante von H_2O_2 von neuem zu bestimmen. Die Messungen mit der Glaselektrode wurden in der Weise ausgeführt, wie es in der Arbeit von A. J. RABINOWITSCH und V. A. KARGIN beschrieben wurde.¹) Das "Nullpotential" der Glaselektrode wurde in dem Gemisch von 0,009 n-KCl + 0,001 n-HCl mit dem $p_H = 3,06$ bestimmt. Wasserstoffsuperoxyd von KAHL-BAUM wurde durch Vakuumdestillation (bei 10^{-3} mm Hg) in einem



Quarzgefäß gereinigt, wobei die Flüssigkeit nicht zum Sieden gebracht wurde. Die Vorlage wurde mit flüssiger Luft gekühlt. Es wurden 0,1 mol. und 0,5 mol. Lösungen von H_2O_2 mit etwa 4 n-KOH titriert. Zur Lösung von H_2O_2 diente bidestilliertes Wasser von 1,2.10⁻⁶ rez. Ohm. Die Resultate sind in Tabelle I, II und Fig. 1 angeführt.

Tabelle I.

Potentiometrische Titration von 10 cm³ H_2O_2 0,1106 mol. mit KOH 3,981 norm. (mit der Glaselektrode) $E_0 = +$ 210,8 mV, $t = 20,1^{\circ}$ C.

cm ³	mV	Рп	cm ³	mV	P _H
0 0,01 0,03 0,05 0,07 0,10 0,12 0,14	$\begin{array}{r} (-19,7) \\ -322,1 \\ -361,5 \\ -383,2 \\ -394,0 \\ -408,8 \\ -416,7 \\ -424,5 \end{array}$	(3,97) 9,17 9,85 10,22 10,41 10,66 10,80 10,93	0,17 0,20 0,23 0,26 0,29 0,32 0,36 0,40	$\begin{array}{r} - 434,4 \\ - 443,3 \\ - 451,1 \\ - 459,5 \\ - 466,9 \\ - 472,8 \\ - 477,7 \\ - 481,7 \end{array}$	11,1111,2611,3911,5411,6611,7711,8511,92

1) A. F. RABINOWITSCH und V. A. KARGIN, Z. phys. Chem. (1929).

Elektrolytische Dissoziationskonstante von Wasserstoffsuperoxyd.

Tabelle II.

Potentiometrische Titration von 10 cm³ H₂O₂ 0,5076 mol. mit KOH 3,981 norm. $E_0 = + 207.8 \text{ mV}, t = 20.1^{\circ} \text{ C}.$

cm ³	mV	Pii	cm ³	mV	рн
$\begin{array}{c} 0\\ 0,01\\ 0,05\\ 0,1\\ 0,2\\ 0,4\\ 0,6 \end{array}$	$\begin{array}{c} (- 3,0) \\ - 286,6 \\ - 339,8 \\ - 362,5 \\ - 375,3 \\ - 411,7 \\ - 428,5 \end{array}$	(3,63) 8,51 9,43 9,82 10,04 10,66 10,95	0,7 0,8 1,0 1,2 1,3 1,4 1,6	- 435,4 - 442,4 - 463,9 - 483,6 - 490,5 - 497,4 - 502,4	$ \begin{array}{r} 11,07\\11,19\\11,56\\11,90\\12,02\\12,22\\12,22\\12,22\end{array} $

Die Titrationskurven zeigen die typische Form für eine sehr schwache Säure. Die Lage des Wendepunktes bei $0,1 \text{ mol-}H_2O_2$ fällt mit den analytischen Daten zusammen, bei $0,5 \text{ mol-}H_2O_2$ liegt der Wendepunkt bei etwas kleinerer Laugenmenge. Dies wird durch die teilweise Zerlegung von H_2O_2 verursacht, das in alkalischen Lösungen bei hoher Konzentration unbeständig ist.

Für 0,1 mol. ist $p_k = 10,85$, für 0,5 mol- H_2O_2 $p_k = 10,86$; also stimmen sie praktisch überein.

Diese Messungen können nicht unmittelbar zur Berechnung der Dissoziationskonstante verwendet werden; das "Nullpotential" der Glaselektrode wurde in einer Pufferlösung bestimmt, die eine starke Säure enthält. Wie in der zitierten Arbeit aus unserem Laboratorium festgestellt wurde, wird die Glaselektrode in Lösungen einer schwachen Säure besonders im alkalischen Gebiet einen abweichenden Nullwert ergeben.

Da H_2O_2 eine äußerst schwache Säure darstellt, wird am besten die Glaselektrode mit reiner Lauge kalibriert. Dazu wurde ein der H_2O_2 -Lösung gleiches Volum Wasser unter gleichen Bedingungen mit Kalilauge titriert.

Tabelle III.

Potentiometrische Titration von 10 cm³ Wasser mit KOH 3,981 norm. $E_0 = 213,2$ mV, $t = 21,2^{\circ}$ C.

cm ³	mV	Рп	cm ³	mV	рп
0,01	372,3	10,04	0,20	461,0	11,56
0,02	394,0	10,42	0,5	478,7	11,87
0,06	429,5	11,02	1,0	487,6	12,02
0,10	445,2	11,29	2,0	494,5	12,14

Um die Einwirkung der Luftkohlensäure zu eliminieren, wurden alle Messungen unter Stickstoffstrom durchgeführt.

80 V. A. Kargin. Elektrolytische Dissoziationskonstantev. Wasserstoffsuperoxyd.

Wie aus der Tabelle III und Fig. 1 KOH ersichtlich, sind die erhaltenen $p_{\rm H}$ -Werte der Kontrollkurve niedriger als diejenigen, die wir aus der Konzentration der eingeführten Lauge und der bekannten Aktivitätswerte von KOH erwarten könnten. Nehmen wir aber die Differenz zwischen den entsprechenden Punkten auf beiden Kurven, so erhalten wir die Erniedrigung, die durch Einführung von H_2O_2 erzielt wird. Die wirkliche Konzentration der H-Ionen in den KOH-Lösungen kann dann aus den Aktivitätskoeffizienten bestimmt werden.

Der Mittelwert von p_k ist 10,86. Die KOH-Lösung derselben Konzentration besitzt ein $p_{\rm H} = 12,02$; die Differenz ist 1,16. Das wirkliche $p_{\rm H}$ in der KOH-Lösung ist 12,27 [(nach LEWIS ¹) interpoliert]. Der wirkliche Wert von p_k soll $p_k = 11,81$ sein.

Daraus ergibt sich $K = 1,55 \cdot 10^{-12}$ bei 20°C, was mit den Resultaten von JONNER ziemlich gut übereinstimmt.

1) G. N. LEWIS und RANDALL, Thermodynamik, Wien 1927, S. 311.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie. Kolloidchemisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juni 1929.

R. Lorenz u. H. Velde. Messg. d. EMK einiger Bildungskett. geschmolz. Salze. 81

Messung der EMK einiger Bildungsketten geschmolzener Salze.

Von RICHARD LORENZT und HERMANN VELDE.

Mit 3 Figuren im Text.

Einleitung.

Nachstehende Untersuchungen schließen sich an Arbeiten an, die von R. LORENZ¹) und seinen Schülern schon früher ausgeführt worden sind. Auf Grund dieser Arbeiten hatte LORENZ eine im folgenden noch näher erläuterte Theorie aufgestellt. Um ihre genaue Prüfung zu ermöglichen, sollten die allem zugrunde liegenden Messungen der EMK bei einigen Bildungsketten noch einmal möglichst exakt durchgeführt werden.

Die von LORENZ²) aufgestellte Theorie ging aus von einigen Erscheinungen im Gebiet der geschmolzenen Ketten vom Danielltypus. Es hatte sich nämlich nach den bisher vorliegenden, nicht sehr zahlreichen, Messungen angenähert das empirische Resultat ergeben, daß eine Kombination

Me / MeCl₂ / Me'Cl₂ / Me'

sich subtraktiv aus den Bildungsketten

Me / MeCl₂ / Cl₂ Me' / Me'Cl₂ / Cl₂

berechnen ließ. Hieraus folgte, daß an der Berührungsstelle der beiden flüssigen Salze keine Potentialdifferenz auftreten durfte, d. h. das Flüssigkeitspotential mußte, wie LORENZ abgeleitet hat, gleich der Differenz der thermodynamischen Potentiale der Cl-Ionen in den beiden Salzen sein.

Aus den während dieser Arbeit ausgeführten Versuchen wurden nun die EMK der bereits gemessenen Daniellketten berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

¹) R. LORENZ, Elektrolyse geschmolzener Salze III, 182. Halle, Verlag W. Knapp; LORENZ und OPPENHEIMER, Z. anorg. u. allg. Chem. 161 (1927), 183; LORENZ und MICHAEL, Z. phys. Chem. A. 137 (BREDIG-Heft).

²) R. LORENZ, Z. phys. Chem. 1927, 39, COHEN-Festband.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 183.

Kette	Temperatur	EMK beobachtet	EMK berechn. I	EMK berechn. II
$Zn: ZnCl_2: CdCl_2: Cd$	600 º 625	0,1442 0,1415	0,1738	0,1572 0,1532
$Zn : ZnCl_2 : PbCl_2 : Pb$	560 600	0,270 0,2665	0,315 0,316	0,2878 0,2845
$Mg: MgCl_2: PbCl_2: Pb$	700 720 730 740 750 760	1,055 1,078 1,089 1,103 1,113 1,121	1,116 	1,3620 1,3616 1,3613 1,3611 1,3610 1,3606
$Mg: MgCl_2: CdCl_2: Cd$	720 730 740 750	0,964 0,974 0,985 0,996	0,974	1,2318 1,2313 1,2309 1,2306
$Pb: PbCl_2: CdCl_2: Cd$	600 650 700	0,130 0,134 ? 0,140	0,142 0,140 0,135	0,1273 0,1283 0,1294

Tabelle 1.

In Spalte 3 stehen die bisher beobachteten Werte der Danielketten. In den Spalten 4 und 5 stehen die aus den Bildungsketten berechneten Vergleichswerte und zwar ist Spalte 4 aus den früheren Messungen der Bildungsketten und Spalte 5 aus den neu gemessenen Werten berechnet. Wie man sieht, sind in einigen Fällen die früheren großen Unterschiede so weit heruntergegangen, daß man von einer Übereinstimmung im Sinne der Theorie reden kann, während bei den aus MgCl₂ sich aufbauenden Ketten große Unterschiede sich ergeben. Es scheint also, wie schon LORENZ annahm, daß die obenerwähnte Theorie nicht ausnahmslos gültig ist.

Weiterhin hatte sich bei den ersten EMK-Messungen an Bildungsketten das Resultat ergeben, daß $\frac{dE}{dT}$ über ein sehr großes Temperaturintervall konstant oder nahezu konstant war. Auch diese Frage sollte jetzt endgültig geklärt werden.

Alle hier behandelten Vorgänge verlaufen bei konstantem Druck. Die gemessene EMK ist daher der maximalen Nutzarbeit nicht der gewöhnlichen maximalen Arbeit gleichzusetzen. Sie gibt gleichzeitig die Änderung der thermodynamischen Potentiale durch die Reaktion an. Den Zusammenhang zwischen Wärmetönung und maximaler Nutzarbeit muß man also bei den hier vorliegenden Reaktionen durch die GIBBS'sche Gleichung ausdrücken. Sie lautet, wenn sofort die Umsetzung eines Moles betrachtet wird,

$$W'_{p} = \mathcal{A}'_{n} - T\left(\frac{\partial \mathcal{A}'_{n}}{\partial T}\right)_{p}.$$
(1)

83

Hierin bedeutet $W_{p'}$ die Wärmetönung bei konstantem Druck, A'_{n} die maximale Nutzarbeit. Nach T differenziert, ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial W'_p}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 A'_n}{\partial T^2} \right)_p .$$

$$\left(\frac{\partial A'_n}{\partial T} \right)_p = \text{konst.}$$

$$(2)$$

Ist nun

[wie oben ausgeführt, ist
$$n \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial A'_n}{\partial T}\right)_p$$
],
d. h. $\left(\frac{\partial^2 A'_n}{\partial T^2}\right)_p = 0$,

so ist auch die Änderung des gesamten Wärmeinhaltes gleich Null, und die Wärmetönung ist über das ganze Temperaturintervall konstant. Damit ist das KOPP-NEUMANN'sche Gesetz, daß die Summe der Atomwärmen der reagierenden Substanzen gleich der Molwärme des Reaktionsproduktes ist, streng erfüllt. Die Konstanz des Temperaturkoeffizienten der EMK ist in dieser Arbeit bei PbCl₂, CdCl₂, MgCl₂ voll und ganz bestätigt worden, während bei ZnCl₂ sich eine Änderung des Temperaturkoeffizienten mit der Temperatur ergab, und zwar war innerhalb der Versuchsfehler erst:

$$\left(\frac{\partial^3 A_n'}{\partial T^3}\right)_p = 0 \,.$$

Das bedeutet nun, wenn man

$$W'_{p} = A'_{n} - T\left(\frac{\partial A'_{n}}{\partial T}\right)_{p}$$

zweimal differenziert,

$$\left(\frac{\partial^2 W'_p}{\partial T^2}\right) = -\left(\frac{\partial^2 A'_n}{\partial T^2}\right)_p - T\left(\frac{\partial^3 A'_n}{\partial T^3}\right)_p.$$
(3)

Ist
$$\left(\frac{\partial^3 A'_n}{\partial T^3}\right) = 0$$
 so, ergibt sich
 $\left(\frac{\partial^2 W'_p}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial^2 A'_n}{\partial T^2}\right)_p,$
(4)

d. h. Wärmetönung und maximale Nutzarbeit zeigen als Kurven gegen T aufgetragen gleichstarke Krümmung. Zur Berechnung der Wärmetönung ersetzt man in der GIBBS. schen Gleichung A'_n durch $n \cdot F \cdot E$ und findet:

$$W'_{p} = n \cdot F \cdot \left(E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p} \right) \cdot$$
(5)

In dieser Gleichung wird E in elektrischem Maß gerechnet, n ist die Wertigkeit der betreffenden Metalle und F die FARADAY. sche Konstante, wird auf calorisches Maß umgerechnet

$$\left(F = 23041 \frac{\text{cal}}{\text{Volt}}\right)$$

 W'_p ergibt sich ganz einfach, wenn $\frac{d E}{d T}$ = konst. ist.

Hat man aber, wie bei Zinkchlorid

$$E = E_0 + \alpha (T - T_0) + \beta (T - T_0)^2, \qquad (6)$$

so erhält man durch Differentiation nach T bei konst. p:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p} = \alpha + 2\beta \left(T - T_{0}\right). \tag{7}$$

Setzt man dieses in obige Formel ein, so ergibt sich

$$W'_{\mathcal{P}} = n \cdot F \left(E - \alpha \ T - 2 \ \beta \ T \left(T - T_0 \right) \right) \,. \tag{8}$$

Eine zweite Möglichkeit zur Berechnung von W'_{p} ergibt sich, wenn man (7) von (6) subtrahiert. Man erhält dann

$$W_{p} = n \cdot F \cdot (E_{0} - \alpha T_{0} - \beta (T + T_{0})(T - T_{0})) .$$
(9)

Zieht man zum Vergleich die aus thermochemischen Daten sich berechnenden Wärmetönungen heran, so muß man nach folgender Beziehung¹) W'_p berechnen:

$$W'_{p} = W'_{0} + m_{1} \int_{t_{0}}^{t} c_{1} dt + m_{2} \int_{t_{0}}^{t} c_{2} dt + S_{1} + S_{2} - \left[m \int_{t_{0}}^{t} c dt + S \right].$$
(10)

Nach dem Reaktionsschema

$$Me + Cl_2 = MeCl_2$$

bedeutet W'_0 die Wärmetönung bei t_0 , m_1 , m_2 die Atom- bzw. Molekulargewichte der reagierenden Substanzen, c_1 , c_2 ihre spezifischen Wärmen bei konst. Druck, und S_1 und S_2 ihre Schmelzwärmen,

¹) R. LORENZ, Elektrolyse geschmolzener Salze, l. c.

Messung der EMK einiger Bildungsketten geschmolzener Salze. 85

die eingesetzt werden müssen, wenn Metall und Salz bei t geschmolzen sind. Ebenso ist m das Mol-Gewicht des Reaktionsproduktes, c seine spezifische Wärme bei konst. Druck, S seine Schmelzwärme. Wenn $\frac{dE}{dT} =$ konst. ist, braucht die Wärmetönung nur für die niedrigste Temperatur des Intervalles berchnet zu werden, im Intervall selbst ist sie nach der strengen Gültigkeit des KOPP-NEUMANN'schen Gesetzes konstant.

Experimenteller Teil.

Wie schon in früheren Arbeiten¹), wurden zum Heizen nur noch elektrische Öfen benutzt. Es waren Eisenrohre von 400 mm Länge und 50-60 mm lichter Weite mit Chromnickeldrahtwicklung. Zur Konstanthaltung der Temperatur wurden die Rohre in mit Magnesia usta gefülltes Kästen gestellt, aus Blech oder Asbestpappe von etwa 350:350 mm Grundriß. Heizspannung war meistens 120 V Wechselstrom; Temperaturen von 600-700° wurden bei dieser Art der Isolation meist mit 3-4 Amp. erreicht. Wenn die Versuchsrohre keine Risse oder Sprünge bekamen, so daß das geschmolzene Salz in den Ofen laufen konnte, hielten die Öfen die Temperatur gut aus.

Als Gefäßmaterial wurde Porzellan aus der Staatlichen Porzellanmanufaktur, Berlin, oder Supremaxglas von Schott & Gen., Jena, benutzt. Meistens kam jedoch Supremaxglas in Anwendung, da es Temperaturen bis über 800° ohne zu erweichen aushielt und vor dem Porzellan den Vorteil der leichteren Bearbeitbarkeit hatte. Zur Aufnahme der Schmelze dienten Glasrohre von 300 mm Länge, 40 bis 45 mm lichter Weite und 3-4 mm Wandstärke, zur Aufnahme der Elektroden Glas von 12 oder 15 mm lichter Weite und 1,5 mm Wandstärke. Das Thermometerschutzrohr wurde auch aus Glas gewählt, von 0,5-1 mm Wandstärke. Selbst dieses dünnwandige Glas hielt die hohen Temperaturen gut aus. Dagegen wurden die Gefäße von den Salzen sehr stark angegriffen.

Die Versuchsanordnung war folgendermaßen (Fig. 1): Die Öfen wurden unten fest mit Asbest verstopft und die Glasrohre direkt daraufgestellt. Diese ragten oben ungefähr 30-40 mm aus dem Ofen, so daß man sie noch gerade anfassen konnte. Als Elektroden dienten Kohlenstäbe von CONRADTY, Nürnberg, von 6 mm Durchmesser und 500 mm Länge. Die Kathode wurde im Glas eingeschmolzen, um

¹⁾ LORENZ und OPPENHEIMER, l. c.

sie vor Verbrennung zu schützen. Ohne diesen Schutz verbrannte die Kohle regelmäßig an der Grenzfläche Salz-Luft. Die so geschützte Kathodenkohle, die auf beiden Seiten ungefähr 5 mm aus dem Glas herausragte, steckte in einem Glasrohr von annähernd 350 mm Länge, das ungefähr 60 mm vom Boden eine Öffnung von annähernd 4 mm Durchmesser hatte. Um zu verhindern, daß das



Fig. 1. Versuchsgefäß.

sich bei der Polarisation entwickelnde Chlor durch die Schmelze diffundierte. wurde die Anodenkohle in ein Glasrohr gesteckt und darin oben eingeschmolzen. Gleichzeitig wurde oben ein Glasrohr zur Chlorzuleitung von annähernd 3mm lichter Weite eingeschmolzen. Die Kohle ragte nur etwa 30 mm in die Schmelze, die selbst meistens ungefähr 80 mm hoch im Gefäß stand. Das Anodenrohr, das im Versuchsgefäß auf dem Boden stand. hatte an seinem unteren Ende eine Öffnung von 3-4 mm Durchmesser, Seitlich wurde das Chlor abgeleitet, durch H.SO, konz. geführt und in NaOH absorbiert. Die Schwefelsäure diente dazu, auch den Anodenraum von Luft zu trennen. Ohne diesen Schutz verbrannte auch die Anodenkohle an der Grenzfläche Salz-Luft. Das mit Schmelze gefüllte Rohr wurde durch einen Deckel aus Asbestschiefer verschlossen, der nicht gasdicht abzuschließen brauchte. Die eben beschriebene Anordnung wurde bei PbCl,,

CdCl₂ und ZnCl₂ benutzt. Bei Magnesiumchlorid wurde einiges geändert, weil erstens Magnesiummetall leichter als die Schmelze ist, daher im Kathodenraum oben schwimmt und an der Luft verbrennt, und weil zweitens das MgCl₂ kurz oberhalb seines Schmelzpunktes schon von Luft sehr stark angegriffen wird. Für die Kathode wurde daher eine Form gewählt, die Fig. 2 zeigt. Um die Zersetzung zu verhindern, wurde das Reaktionsgefäß gasdicht verschlossen. Der Deckel des Gefäßes wurde in konischer Form ausgeführt, so daß er fest aufgesetzt werden konnte. Außerdem wurde er zuerst mit Bleiglätte-Glycerin, dann außen mit einer

Schicht Picein gedichtet. Das Picein hat sich sehr bewährt und wurde auch bei den Elektroden verwandt, um die Schmelzstelle Kohle-

Glas restlos abzuschließen. Das Chlor, das zum Einleiten benutzt wurde, wurde nach LORENZ durch Elektrolyse von wasserfreiem PbCl, im Schmelzfluß gewonnen. Man hatte so den Vorteil, vollkommen trockenes Chlor zu erhalten, das direkt eingeleitet werden konnte. Wechselnde Menge konnte durch Variation der Spannung erreicht werden.

Um die Abhängigkeit der EMK von der Oberfläche der Kohle zu prüfen, wurde einmal folgende Anordnung gewählt. Mehrere Kohlestäbe von 3 mm Durchmesser wurden in Form eines Liktorenbündels verbunden (Fig. 3). Die einzelnen Kohlen wurden durch Glas voneinander isoliert, dann durch Kupferdraht oben verbunden mit einer Kohle von 6 mm Durchmesser, die ins Glas eingeschmolzen war. Das Ganze wurde dann - um das Kupfer vor dem Angriff durch das Chlor zu schützen — mit demselben Metallsalz, das im Gefäß war, ausgegossen. Es wurde jedoch keinerlei Abweichung in der EMK gefunden.

Die Temperatur wurde mit einem Pt-Pt/Rh-Thermoelement gemessen, das mit den Fixpunkten Blei - 327,4°, Zink - 419.4°, Antimon - 630°, Kochsalz - 800° geeicht wurde. Wie schon erwähnt, steckte es meistens in einem Schutzrohr aus Glas in der Schmelze.

Die EMK der Kette und die EMK des Thermoelementes wurde mit derselben Schaltungeiner POGGENDORFF-DUBOIS-REY-MOND'schen Kompensationsschaltung gemessen. Die Spannung des Akkumulators wurde mit einem Weston-Normalelement dauernd kompensiert. Bei MgCl₂ wurde die Schaltung, die vorher nur einen Akkumulator enthalten hatte, wegen der großen EMK der Kette verdoppelt.

Die Versuche selbst wurden in folgender Weise ausgeführt: Der Ofen wurde schon vorher auf die gewünschte Temperatur ge-



Fig. 2. Magne-siumkathode.





bracht, dann das Rohr mit Salz gefüllt und in den Ofen gestellt. War das Salz geschmolzen, so wurden die Elektrodenrohre und das Thermometerschutzrohr eingesetzt. Dann wurde mit der Polarisation begonnen und zwar meistens mit 120 Volt und einer Stromstärke von 0,2—0,3 Amp. Es dauerte unter diesen Bedingungen oft 8 Tage und länger, bis die Anodenkohle sich genügend mit Chlor gesättigt hatte, so daß mit den Messungen begonnen werden konnte. Durch Erhöhung der Stromstärke konnte keine Verringerung der Sättigungsdauer erreicht werden. Während der Polarisation wurde meistens schon dauernd Chlor eingeleitet. Bevor die Sättigung erreicht war, wurde schon mehrmals der Abfall der EMK mit der Zeit gemessen. Diese Messungen zeigten denselben zeitlichen Spannungsabfall, den LORENZ¹) und seine Schüler schon früher beobachtet hatten.

Wenn die EMK, die nach Abstellen des Polarisationsstromes gemessen wurde, vollkommen konstant blieb und auch durch Einleiten von Chlor derselbe Wert erreicht wurde, war der Sättigungspunkt erreicht, und die Messungen konnten beginnen. Diese gestalteten sich sehr einfach. Entweder wurde der Ofen vollkommen konstant gehalten und die EMK mehrmals bei derselben Temperatur abgelesen, oder die Temperatur des Ofens wurde langsam geändert, meist etwa 1º in 5 Minuten, und die Ablesungen nach 3-4º Temperaturunterschied vorgenommen. Aus diesen Messungen mit dauernder Änderung der Temperatur ergab sich auch der Grund für die Verschiedenheit der Werte gegenüber den früheren Messungen. Änderte sich die Temperatur kontinuierlich, aber schneller als beim normalen Verlauf - ungefähr 1º in 2 Minuten, so wurde bei Abkühlung die EMK stets zu hoch gefunden. Die früheren Messungen²) waren aber meistens mit kontinuierlicher Abkühlung vorgenommen worden. Teilweise wurde während der Messungen dauernd elektrolysiert, teilweise auch nur Chlor eingeleitet. Die Resultate fielen innerhalb der Versuchsfehler zusammen. Durch die langdauernde Elektrolyse, die zur Sättigung der Anodenkohle mit Chlor erforderlich war, wurde nun sehr viel Metall abgeschieden. Deshalb mußte von Zeit zu Zeit die Kathode herausgeholt und ausgeleert werden. Dadurch wurde erreicht, daß weder Metall noch Metallnebel in die Schmelze gelangen konnte. Überhaupt ist ein Merkmal dieser Versuchsanordnung, daß Vernebelung so gut wie rest-

¹) R. LORENZ, Elektrolyse geschmolzener Salze III, 65.

²) O. H. WEBER, Z. anorg. Chem. 21 (1899), 305.

los vermieden wurde. Z. B. kam CdCl₂ nach einer Versuchsdauer von 14 Tagen noch genau so rein weiß aus dem Gefäß, als es eingebracht war, während sich schon eine minimale Vernebelung durch Metall durch graubraune Färbung des Salzes bemerkbar machte.

Die Chlorentwicklung aus Bleichlorid wurde meistens mit einer Stromstärke von 0,1—0,3 Amp. betrieben, doch hatte die Geschwindigkeit des Chlorstromes keinen Einfluß auf das Resultat. Ebenso blieb ohne Einfluß auf die Versuchsergebnisse die Variation der Stromstärke bei der Elektrolyse innerhalb des Versuchsgefäßes. Wenn jedoch diese Stromstärke höher war als 0,5 Amp., so zeigten sich Schwankungen der EMK, ehe sie ihren konstanten Wert annahm. Diese Schwankungen sind wohl von Übersättigungserscheinungen herzuleiten. War das ganze Temperaturintervall durchgemessen, der Versuch beendet, so wurden die Elektrodenrohre herausgeholt und die Schmelze ausgegossen. Das Glasrohr konnte meistens nicht zum zweiten Male benutzt werden, da es zu sehr von der Schmelze angegriffen war.

Eine der Hauptfragen bei den vorliegenden Messungen ist die nach der Genauigkeit der Resultate. Die Temperaturmessungen sind relativ auf $1/10^{0}$ genau, absolut dürften sie auf ungefähr 0,2 bis 0,8% genau sein. Die Genauigkeit der EMK-Messungen ist bei den einzelnen Salzen angegeben und ist speziell zu behandeln. Allgemein kann gesagt werden, daß die 3. Stelle nach dem Komma, also die mv, noch genau ablesbar waren, während die Zehntel mvbei den ganz konstanten Ausschlägen gut geschätzt werden konnten. Bei den weniger genauen Messungen des MgCl₂ z. B. haben sie wohl nur noch den Wert einer Korrektur der 3. Stelle nach dem Komma. Thermoströme, die manchmal ohne äußerlich erkennbaren Grund auftraten, konnten immer durch kleine Schaltungsänderungen vermieden werden. Weitere Fehlermöglichkeiten sind, da Vernebelung so gut wie ausgeschlossen erscheint, spezieller Natur und werden bei den einzelnen Salzen erwähnt.

Bei jedem Versuch nahm die Reinigung der Salze einen breiten Raum ein. Bei PbCl₂ wurde das reinste Salz benutzt, das MERCK, Darmstadt, liefert, und nach den schon früher¹) benutzten Methoden vollkommen entwässert. Eine gewisse Menge Salz wurde in hochkonzentrierter HCl gelöst und im elektrischen Ofen unter gleichzeitigem Einleiten von gasförmiger HCl geschmolzen. Dabei wurden

¹⁾ S. GRÜNAUER, Z. anorg. Chem. 39 (1904), 389.

Tabelle 2.

Bleichlorid.

E = 1.2467 -	$6.5 \cdot 10^{-4} \cdot (t - 550^{\circ}).$	the ministree was
10 - 1,2907 -	0,0 10 (0 000).	

Temperatur	EMK beob.	EMK berechn.	۵
559 50	1 9449	1 9451	- 0.0009
557	1 2403	1 2421	- 0.0018
550.0	1,2100	1 2403	- 0.0013
564 5	1 2350	1 2373	- 0.0014
566 7	1,2000	1 2358	- 0.0010
568.0	1 9349	1 2344	- 0.0002
571 6	1,2010	1 2327	+ 0.0003
579 5	1,2000	1 9321	+ 0.0004
575	1,2020	1 2304	+ 0,0004
577	1,2305	1 2201	- 0,0014
590.9	1,2000	1,2201	
592 6	1,2200	1,2240	
594 6	1,2200	1 9949	+ 0,0009
595 7	1,2201	1 2235	- 0.0014
597 9	1,2221	1 2225	- 0.0025
5001,2	1,2200	1 2219	+ 0.0010
500,1	1 2182	1 2207	- 0.0025
500 0	1 2185	1 2201	- 0.0016
501 0	1 2188	1 2195	- 0,0007
602	1 2121	1,2129	- 0.0008
609 6	1 2058	1,2080	- 0.0022
612.7	1 2046	1,2059	- 0.0013
617 1	1 2020	1,2031	- 0.0011
620 7	1,2000	1.2007	- 0.0007
638.4	1,1921	1,1892	+0.0029
640.4	1.1865	1,1879	- 0,0014
642.5	1,1905	1,1866	+0,0039
645	1,1860	1,1845	+ 0,0015
648,8	1,1832	1,1825	+ 0,0007
655	1,1807	1,1784	+ 0,0023
656	1,1810	1,1778	+ 0,0032
661,5	1,1741	1,1742	- 0,0001
664,5	1,1718	1,1723	- 0,0005
669,6	1,1690	1,1690	$\pm 0,0000$
670,5	1,1718	1,1684	+ 0,0034
674,7	1,1663	1,1656	+0,0007
682	1,1616	1,1609	+0,0007
683,2	1,1608	1,1601	+0,0007
687,4	1,1588	1,1574	+ 0,0014
692,6	1,1550	1,1540	+0,0010
695,7	1,1538	1,1520	+0,0018
700	1,1500	1,1492	+0,0008
727,8	1,1305	1,1311	- 0,0006
729,6	1,1281	1,1300	- 0,0019
731,7	1,1269	1,1286	- 0,0017
732,7	1,1265	1,12/9	- 0,0000
743	1,1188	1,1213	- 0,0020
770	1,0980	1,0998	- 0,0010
182	1,0900	1,0909	- 0.0006
809,4	1,0770	1,0701	- 0,0000

Messung der EMK einiger Bildungsketten geschmolzener Salze. 91

auch die letzten Mengen Wasser vertrieben. Die Versuche gingen bei $PbCl_2$, nachdem einige Versuchserfahrung gesammelt war, sehr glatt. Tabelle 2 gibt in der 2. Spalte die gemessene EMK wieder. Es sind die Messungen aus verschiedenen Meßreihen. In Spalte 3 stehen die Werte, die aus der Gleichung der geraden Linie sich ergeben, welche mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus den beobachteten Werten berechnet wurden. In Spalte 4 sind die Fehler der einzelnen Messungen eingetragen. Sie sind, wie man sieht, sehr klein. Der mittlere Fehler der einzelnen Beobachtungen ergab sich zu ± 0.0016 . Der Temperaturkoeffizient, der sich ebenfalls bei der Berechnung der geraden Linie ergab, ist

$$\frac{dE}{dT} = -6.5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$$

Ta	bel	le	3.
----	-----	----	----

Temp.	EMK berechnet	d E/d T	W'_p	W'_p (therm.)
559,9 °	1,2403	$ \begin{array}{r} - \ 6,5 \cdot 10^{-4} \\ - \ 6,5 \cdot 10^{-4} \\ - \ 6,5 \cdot 10^{-4} \end{array} $	82,100	80,785
700	1,1492		82,100	80,785
809,4	1,0781		82,100	80,785

'Iabelle 3 gibt einen Vergleich der Wärmetönung aus den Versuchsergebnissen und der Wärmetönung aus thermochemischen Daten. Die aus den Versuchsergebnissen sich errechnende Wärmetönung W'_p ist der thermochemischen direkt vergleichbar, sofern diese auch bei konstantem Druck gemessen worden ist.

Bei $CdCl_2$ wurde ebenfalls von $CdCl_2$ purissimum von MERCK ausgegangen. Es wurde in der bei $PbCl_2$ angegebenen Weise gereinigt. In Tabelle 4 sind die Versuchsergebnisse in Spalte 2 wiedergegeben. In Spalte 3 stehen wieder die aus der Geraden sich ergebenden Vergleichswerte. Die Gerade ist auch nach der GAUSS'schen Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Spalte 4 zeigt die einzelnen Fehler, die wiederum sehr klein sind. Der mittlere Fehler ist + 0,0015. Der Temperaturkoeffizient ergab sich zu

$$\frac{dE}{dT} = -6.29 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}} \cdot$$

Bei 770° siedet Cadmiummetall. Kurz vor dem Siedepunkt ist der Dampfdruck des Metalles bereits so groß, daß eine Vernebelung der Schmelze unvermeidlich ist. Dadurch wird die EMK so stark

Tabelle 4.

Cadmiumchlorid.

 $E = 1,3421 - 6,29 \cdot 10^{-4} \cdot (t - 599^{\circ}).$

Temperatur	EMK beob.	EMK. berechn.	Δ
599.4°	1.3411	1.3418	- 0.0007
601.2	1,3403	1.3407	- 0.0004
605.4	1.3382	1,3381	+ 0.0001
606.7	1,3368	1,3373	- 0.0005
609.8	1,3345	1.3358	- 0.0013
611	1,3349	1.3346	+0.0003
612.1	1,3339	1,3339	+0.0000
617.4	1,3289	1,3305	- 0.0016
627	1.3220	1.3245	- 0.0025
629	1.3225	1.3232	~ 0.0007
631	1,3213	1,3220	- 0.0007
632.6	1.3221	1,3210	+ 0.0011
633.5	1.3188	1.3204	- 0.0016
636.3	1.3178	1.3186	- 0.0008
638.4	1.3170	1,3173	~ 0.0003
641.5	1.3152	1.3154	- 0.0002
643.6	1.3142	1,3140	+0.0002
649.9	1,3120	1.3101	+0.0019
654	1.3103	1,3075	+0.0028
657.2	1.3079	1,3055	+0.0024
659.7	1.3062	1,3039	+0.0023
662.4	1.3042	1,3022	+0.0020
667.5	1.3010	1.2990	+0.0020
670.7	1,2978	1,2970	+0.0008
674	1,2945	1,2949	- 0.0004
675	1,2938	1,2943	- 0.0005
684.2	1.2866	1,2885	- 0.0019
685,8	1,2860	1.2875	- 0.0015
687.4	1,2859	1,2865	- 0,0006
690,5	1,2850	1,2845	+0.0005
691,5	1,2829	1,2839	- 0.0010
693,7	1,2829	1,2825	+0.0004
696,2	1,2808	1,2808	$\pm 0,0000$
698,8	1,2789	1,2793	- 0,0004
700	1,2780	1,2786	- 0,0006
703,9	1,2778	1,2761	+0,0017
705,9	1,2780	1,2749	+0,0031
708,3	1,2758	1,2733	+0,0025
710,6	1,2748	1,2717	+0,0031
713,9	1,2725	1,2698	+0,0027
718,3	1,2700	1,2671	+0,0029
726,6	1,2625	1,2618	+0,0007
730,5	1,2595	1,2594	+0,0001
736,7	1,2556	1,2555	+0,0001
742,5	1,2519	1,2518	+0,0001
747,3	1,2495	1,2488	+0,0007
753,3	1,2450	1,2450	$\pm 0,0000$
758,5	1,2414	1,2418	- 0,0004
764	1,2360	1,2383	- 0,0023
768,5	1,2313	1,2355	- 0,0042
771	1,2292	1,2339	- 0,0053
	1 St. Although	the second second second	State Street

Messung der EMK einiger Bildungsketten geschmolzener Salze.

heruntergedrückt, und oberhalb von 770° fällt die EMK weiter sehr stark ab.

Temp.	EMK berechnet	d E/d T	W'_p
600,4° 675 758,5	1,3412 1,2943 1,2428	$ \begin{vmatrix} - & 6,29 \cdot 10^{-4} \\ - & 6,29 \cdot 10^{-4} \\ - & 6,29 \cdot 10^{-4} \end{vmatrix} $	87,122 87,122 87,122

Tabelle 5.

Tabelle 5 gibt die aus den elektrochemischen Daten sich errechnenden Wärmetönungen wieder. Ein Vergleich mit thermochemisch zu gewinnenden Daten wurde nicht mehr durchgeführt, da die betreffenden spezifischen Wärmen und Schmelzwärmen entweder gar uicht oder mit stark widersprechenden Resultaten bekannt sind.

Schwierigkeiten im Material ergab Zinkchlorid. Schon früher¹) hat man darauf hingewiesen und eine genaue Reinigungs- und Entwässerungsmethode angegeben. Auch bei dieser Arbeit wurde wieder festgestellt, daß, selbst wenn man von MERCK'schen reinstem, trockenem Zinkchlorid ausging, die letzten Reste von Wasser nur auf die bei PbCl₂ angegebene Art zu entfernen waren. Der Versuch gelang nicht, wenn diese Vorsichtsmaßregeln außer acht gelassen wurden. Trotz der genauen Beachtung der Entwässerungsvorschriften war zu Anfang ein Anstieg der Stromstärke bei gleichbleibender Spannung zu beobachten. Er war allerdings in 1-2 Amp./Minuten vollendet. Die Schwierigkeit der Entwässerung scheint eine gewisse Rolle zu spielen, denn die Streuung der Beobachtungen ist bei ZnCl₂ größer als bei CdCl₂ und PbCl₂. Außerdem ergab sich hier, wie schon oben mitgeteilt, eine sehr interessante Beobachtung. dE $\frac{d H}{d T}$ ist nicht mehr konstant und die EMK fällt in einer Kurve etwa 2. Grades ab. Aus den Beobachtungswerten wurde nach der Gauss'schen Methode eine Kurve 2. Grades berechnet. Die berechneten Werte sind wieder in Tabelle 6 in Spalte 3 eingetragen, in Spalte 4 die Fehler. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwar nicht mehr so gut wie bei CdCl, und PbCl,, aber immerhin noch sehr befriedigend zu nennen. Der mittlere Fehler ist \pm 0,0024. Von 680º an fällt die EMK sehr stark ab, so daß die dreikonstantige Formel zu ihrer Darstellung nicht mehr ausreicht.

1) S. GRÜNAUER, l. c.

$E = 1,6050 - 4,6 \cdot 10^{-4} \cdot (t - 427^{\circ}) - 8,93 \cdot 10^{-7} \cdot (t - 427^{\circ})^{\circ}.$					
Temperatur	EMK beob.	EMK berechn.	Δ		
417,8°	1,6110	2.72			
424,2	1,6085	_	_		
430,2	1,6050	1.6035	+0.0015		
435.3	1,6005	1.6011	- 0.0006		
437.1	1,6010	1,6002	+ 0.0008		
441.6	1.5985	1,5981	+ 0.0004		
449	1.5938	1,5945	- 0,0007		
454.8	1,5905	1,5015	- 0.0010		
464.6	1,5810	1 5864	- 0.0054		
465 2	1,5880	1 5861	± 0.0019		
468 7	1,5790	1,5849	- 0,0013		
469.7	1,5800	1 5837	- 0,0032		
480.4	1,5770	1,5007	0,0007		
487	1,5710	1,5741	- 0,0009		
492 4	1,5605	1,0741	- 0,0031		
108 8	1,5640	1,0711	- 0,0010		
509	1,5040	1,0074	- 0,0034		
502 5	1,5015	1,0000	- 0,0040		
519.0	1,5545	1,5010	- 0,0040		
529.2	1,5540	1,0009	- 0,0044		
594 7	1,5530	1,5515	+ 0,0010		
525	1,5000	1,5510			
541.0	1,0420	1,0449	- 0,0029		
540 4	1,5420	1,0±00	+ 0,0017		
553.9	1,0020	1,0000	- 0,0028		
555 3	1,000	1,0027	+0,0023		
564 5	1,5965	1,0010	- 0,0012		
568 7	1,5205	1,0240	+ 0,0017		
571 8	1,5220	1,5219	+0,0009		
573 0	1,5210	1,0197	+0,0013		
575	1,5170	1,0101	- 0,0001		
577	1,5908	1,5150	- 0,0003		
579.4	1,5160	1,5169	+0,0049		
585 7	1,5190	1,5142	+ 0,0018		
501	1,5105	1,5055	+0,0020		
595 3	1,5015	1,5000	- 0,0000		
596.2	1,5005	1,5015	- 0,0001		
598.3	1,5010	1,5000	-0,0010		
600.4	1 4980	1,0000	- 0,0010		
603	1 4975	1 4963	± 0.0012		
607 2	1 4948	1,4031	+ 0.0012		
616 1	1 4881	1,4961	- 0,0011		
619	1 4845	1 4837	+ 0,0008		
640.5	1 4655	1,4660	- 0,0005		
648.8	1 4602	1,4590	± 0.0012		
654	1.4547	1 4545	+ 0.0002		
657	1,4507	1,4519	- 0.0012		
658.1	1,4491	1.4510	-0.0019		
670	1,4390	1,4405	- 0.0015		
671.2	1.4410	1,4393	+ 0.0017		
675.4	1,4350	1,4356	- 0.0006		
680.6	1,4305	1,4308	- 0.0003		
681.1	1.4237				
685.5	1,4220	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	STATE THAT IS A		
698,8	1,3870				

Tal	bel	le	6.
Zink	ch	lor	id.

Messung der EMK einiger Bildungsketten geschmolzener Salze.

Die beiden Konstanten α und β ergaben sich zu

$$\alpha = -4.6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}, \quad \beta = -8.93 \cdot 10^{-7} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$$

Tabelle 7.

Berechnung der Wärmetönung. Zinkehlorid.

Temp.	EMK	œ	β	W'p
430,2 449 464,6 480,4 492,4 508,5	1,6035 1,5945 1,5864 1,5779 1,5711 1,5616	$\begin{array}{r} -4.6\cdot10^{-4}\\ -4.6\cdot10^{-4}\\ -4.6\cdot10^{-4}\\ -4.6\cdot10^{-4}\\ -4.6\cdot10^{-4}\\ -4.6\cdot10^{-4}\\ -4.6\cdot10^{-4}\\ -4.6\cdot10^{-4}\\ \end{array}$	$\begin{array}{r} - 8,93 \cdot 10^{-7} \\ - 8,93 \cdot 10^{-7} \end{array}$	88,988 90,090 91,032 91,998 92,750 93,776
$523 \\ 535 \\ 549,4 \\ 564,5 \\ 579,4 \\ 600,4 \\ 616 \\ 640,5 \\ 654 $	$1,5526 \\ 1,5449 \\ 1,5353 \\ 1,5248 \\ 1,5142 \\ 1,4983 \\ 1,4861 \\ 1,4660 \\ 1.4545$	$\begin{array}{r} -4,6\cdot 10^{-4} \\ -4,6\cdot 10^{-4} \end{array}$	$\begin{array}{c} -8,93\cdot 10^{-7} \\ -8,93\cdot 10^{-7} \end{array}$	94,715 95,510 96,474 97,506 98,542 99,988 101,163 102,983 104,010
670 680,6	1,4405 1,4308	$ \begin{array}{r} -4,6 \cdot 10^{-4} \\ -4,6 \cdot 10^{-4} \end{array} $	$ \begin{vmatrix} -8,93 \cdot 10^{-7} \\ -8,93 \cdot 10^{-7} \end{vmatrix} $	105,232 106,070

In Tabelle 7 sind die Wärmetönungen angegeben, wieder ohne Vergleich mit thermochemischen Daten aus denselben Gründen wie oben angeführt.

Die Bildungskette $Mg / MgCl_2 / Cl_2$ war bisher noch nicht gemessen worden. Die Zersetzungsspannung ist in einer Arbeit von NEUMANN und RICHTER¹) bestimmt und zu 2,27 Volt bei 730^o gefunden worden. Die Reinigung des MgCl₂ wurde wie bei den anderen Salzen vorgenommen. Es mußten allerdings noch größere Vorsichtsmaßregeln ergriffen werden, da die Angreifbarkeit des MgCl₂ durch Luft beim Schmelzpunkt und kurz darüber schon sehr groß ist. Spätere Prüfung des Salzes auf MgO ergab negativen Befund.

Wohl durch die hohen Temperaturen wurde die zur Sättigung der Kohlen benötigte Chlormenge offenbar sehr stark herabgesetzt, so daß eine größe Inkonstanz der Werte erklärlich wird. Die Galvanometerausschläge waren jedoch immer noch mindestens 5—10 Sekunden konstant. In Tabelle 8 sind in Spalte 2 und 3 die beobachteten und berechneten Werte eingetragen. Spalte 4 zeigt, daß die Fehler hier

¹) NEUMANN U. RICHTER, Z. Elektrochem. 31 (1925), 297.

am größten sind, aber immerhin 0.3% nicht übersteigen. Der mittlere Fehler ist ± 0.0031 .

	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	0 10 (0 100	·
Temperatur	EMIK beob.	EMK berechn.	Δ
704°	2,5120	2,5085	+0.0035
708	2,5090	2,5058	+0.0032
715	2,5060	2,5011	+0.0049
719	2,5030	2,4984	+0.0046
722	2,4990	2,4968	+0.0022
729	2,4920	2,4916	+0.0004
730	2,4890	2,4910	- 0,0020
734	2,4840	2,4883	- 0,0043
736	2,4830	2,4870	- 0,0040
743	2,4810	2,4823	- 0,0013
745	2,4780	2,4809	- 0,0029
750	2,4730	2,4777	- 0,0047
751	2,4750	2,4769	- 0,0019
752	2,4730	2,4762	- 0,0032
755	2,4785	2,4742	+0,0043
756	2,4770	2,4735	+0,0035
766	2,4720	2,4668	+0,0052
768	2,4630	2,4654	- 0,0024
769	2,4620	2,4648	- 0,0028
771	2,4630	2,4634	- 0,0004
772	2,4620	2,4628	- 0,0008
775	2,4610	2,4607	+ 0,0003
778	2,4595	2,4587	+ 0,0008
787	2,4560	2,4527	+0,0033
793	2,4505	2,4486	+ 0,0021
798	2,4470	2,4453	+0,0017
799	2,4460	2,4446	+0,0014

Tabelle 8. Magnesiumchlorid. $E = 2,5112 - 6,73 \cdot 10^{-4} \cdot (t - 700^{\circ}).$

Tabelle 9.

Temp.	EMK berechnet	d E/d T	W'_p		
715°	2,5011	$\begin{array}{r} - \ 6,73 \cdot 10^{-4} \\ - \ 6,73 \cdot 10^{-4} \\ - \ 6,73 \cdot 10^{-4} \end{array}$	145,883		
755	2,4742		145,883		
798	2,4453		145,883		

In Tabelle 9 sind die berechneten Wärmetönungen eingetragen. Auf einen Vergleich wurde auch hier verzichtet, doch liegen die Wärmetönungen durchaus in der Größenordnung schon früher gefundener Werte. Für 18° wurde sie z.B. für $Mg + Cl_2 = MgCl_2$ zu 151,01 kgcal/Mol bestimmt.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die EMK der Bildungsketten von PbCl₂, CdCl₂, ZnCl₂ und MgCl₂ gemessen. Messung der EMK einiger Bildungsketten geschmolzener Salze. 97

2. Bei PbCl₂, CdCl₂, MgCl₂ war $\frac{dE}{dT}$ = konst., während bei ZnCl₂ eine parabolische Kurve für *E* gefunden wurde.

3. Die EMK einiger Daniellketten wurde als die Differenz je zweier Bildungsketten berechnet und mit den unmittelbar beobachteten Werten verglichen.

4. Die Wärmetönungen der Reaktionen wurden berechnet und, soweit es ging, ein Vergleich mit thermochemischen Daten durchgeführt.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juli 1929.

Über die Umwandlung des Austenits in Martensit in gehärtetem Stahl.

Von Erich Scheil.

Mit 17 Figuren im Text.

Die Umwandlung des kubisch flächenzentrierten Austenits in den tetragonal raumzentrierten Martensit erfolgt beim Abschrecken von Härtetemperatur sehr rasch, geht aber nicht zu Ende. Ein Teil des Austenits bleibt bei Raumtemperatur erhalten, wie es scheint, sogar beliebig lange. Bei der Abkühlung unter Raumtemperatur setzt die Martensitbildung aus dem Austenit wieder ein; aber auch hier konnte eine vollständige Umwandlung niemals erreicht werden.

Die einfachste Erklärung für das Aufhören der Umwandlung und ihren Wiederbeginn bei der Abkühlung zu tieferen Temperaturen gibt die Hypothese von H. HANEMANN¹)²), wonach zwischen Austenit und Martensit in diesem Temperaturgebiet ein Phasengleichgewicht besteht, das sich sehr schnell einstellt. Mit sinkender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der Martensitbildung. Die Martensitphase wird von HANEMANN für C-Gehalte über 0.9% mit η bezeichnet. Im folgenden wird aber gezeigt werden, daß man bei verschiedener Vorbehandlung, von der die Lage des Gleichgewichtes unabhängig sein muß, ganz verschiedene Mengenverhältnisse von Austenit zu Martensit erhalten kann. Dies läßt sich mit Hilfe der Hypothese von HANEMANN nur durch weitere Zusatzannahmen erklären

Nach HANEMANN muß ferner der Austenit einen höheren Kohlenstoffgehalt besitzen als der sich mit ihm im Gleichgewicht befindliche Martensit. Als Beweis dafür führt HANEMANN die Beobachtung an, daß nach dem Anlassen eines Stahles mit 1,6% C auf 650° die vor dem Erhitzen austenitisch gewesene Grundmasse durch Ätzen mit heißer alkalischer Natriumpikratlösung dunkler gefärbt wird als

¹) H. HANEMANN, Stahl und Eisen 32 (1912), 1397.

²⁾ H. HANEMANN u. A. SCHRADER, Ber. Werkstoffaussch. Verein d. Eisenhüttenleute Nr. 61 (1925).

Über die Umwandlung des Austenits in Martensit in gehürtetem Stahl. 99

die ehemaligen Martensitnadeln, E. MAURER¹) dagegen führt die Helligkeitsunterschiede darauf zurück, daß durch Natriumpikrat die größeren Zementitteilchen in der ehemals austenitischen Grundmasse stärker gefärbt werden als die kleineren in den Feldern der ehemaligen Martensitnadeln.

Folgender Versuch zeigt, daß in der Tat durch ein anders wirkendes Ätzmittel die Felder der ehemaligen Martensitnadeln am stärksten gefärbt werden können. Fig. 1 zeigt eine von 1150° in



Fig. 1. v = 1200. Stahl mit 1.6 % C abgeschreckt von 1150°, angelassen auf 650°, geätzt mit Natriumpikrat.



Fig. 2, wie Fig. 1, jedoch geätzt mit 2 % iger alkoholischer Salpetersäure.

Eiswasser abgeschreckte und nach dem Erkalten rasch durch Eintauchen in ein Bleibad von 650° erwärmte Stahlprobe mit 1,6% C nach dem Ätzen in Natriumpikrat und Fig. 2 die gleiche Probe nach dem Ätzen in 2% iger alkoholischer Salpetersäure. Während HANE-MANN aus der helleren Färbung der ehemaligen Martensitnadeln in Fig. 1 schließt, daß der Martensit kohlenstoffärmer ist als die austenitische Grundmasse, könnte man aus der dunkleren Färbung der Martensitnadeln bei der Salpetersäureätzung in Fig. 2 den umgekehrten Schluß ziehen, daß die Martensitnadeln kohlenstoffreicher wären. Eine Aussage über den relativen Kohlenstoffgehalt des Martensits und Austenits kann mithin auf Grund der mikroskopischen Untersuchung nicht gemacht werden.

Die HANEMANN'sche Hypothese verknüpft mit der Umwandlung des Austenits in Martensit einen Diffusionsvorgang des Kohlenstoffs. Aus den Versuchen von BARUS und STROUHAL²) über die

 ¹) E. MAURER, Mitt. K. W. Inst. f. Eisenforsch. 1 (1921), 39.
 ²) C. BARUS U. STROUHAL, Wied. Ann. 11 (1880), 594 und 20 (1883), 634; ferner L. C. BRANT, Phys. Rev. 29 (1909), 485.

Änderung des elektrischen Widerstandes beim Anlassen von gehärtetem Stahl, der ein Maß für die Ausscheidung des Zementits aus dem Martensit ist, ist zu schließen, daß die Diffusion bei Raumtemperatur gerade noch mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgt, wenn man die Messungen über Jahre hinaus ausdehnt. Bei 100° wird der gleiche Effekt etwa in einer Stunde erreicht. Unter 0° wird die Diffusion so gering werden, daß sie nicht mehr gemessen werden kann. Die für die Beurteilung der HANEMANN'schen Hypothese wichtige Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs im Austenit ist anscheinend von der gleichen Größenordnung, jedenfalls aber nicht höher.

Nun wurde aber gefunden, daß die Umwandlung des Austenits in Martensit in dem Bereich von etwa + 300° bis - 200° mit einer so großen Geschwindigkeit verläuft, daß eine Abhängigkeit von der Temperatur nicht beobachtet werden konnte. Dieser Prozeß kann also nicht mit einem Diffusionsvorgang gekoppelt sein, dessen Geschwindigkeit sich in dem Temperaturbereich von + 300° bis - 200° sehr stark ändert.

Jede Hypothese der Umwandlung des Austenits in Martensit außer der HANEMANN'schen muß erklären, weshalb einige Teile eines Austenitkristalls sich mit großer Geschwindigkeit in Martensit umwandeln, der Rest des Kristalls aber eine unmeßbare kleine Umwandlungsgeschwindigkeit besitzt. Da Unregelmäßigkeiten in der chemischen Zusammensetzung als Ursache des verschiedenen Verhaltens wegen der gesetzmäßigen Form und Lage der Martensitnadeln ausscheiden, bleiben zur Klärung der Hemmung der Umwandlung nur noch äußere, nicht im Gitteraufbau unmittelbar begründete Ursachen übrig. Diese Erklärung wird durch folgende Arbeitshypothese geliefert:

Die Umwandlung des Austenits in Martensit wird durch Spannungen ausgelöst. Diese Spannungen werden durch die Umwandlung vermindert, so daß sie zum Stillstand kommt, wenn nicht die bei der Umwandlung verloren gehenden Spannungen durch andere spannungserhöhende Vorgänge nachgeliefert werden.

Wie noch gezeigt werden wird, kann man die Umwandlung nicht als eine Platzwechselreaktion ansehen. Die Gesetze der Kristallisationsgeschwindigkeit und Kernzahl, die für Platzwechselreaktionen definiert sind, sind somit auf sie nicht anwendbar. Auf die Analogie der Umwandlung des Austenits in Martensit mit den Über die Umwandlung des Austenits in Martensit in gehartetem Stahl. 101

polymorphen Umwandlungen einiger Salze und des Eises bei höherem Druck wurde bereits früher von G. TAMMANN und dem Verfasser¹) hingewiesen.

Versuchsausführungen: Tabelle 1 gibt die Zusammensetzung und Wärmebehandlung der für die Untersuchung benutzten Stähle an. Die Stähle wurden in einem elektrischen Ofen in einer Atmosphäre von gereinigtem Stickstoff zur Vermeidung einer Randentkohlung eine halbe Stunde auf die in Tabelle 1 angegebene Temneratur erwärmt und nach Entfernung aus dem Ofen sofort in die Abschreckflüssigkeit getaucht. Dabei traten nur in Ausnahmefällen Härterisse auf; gerissene Proben wurden von der Untersuchung ausgeschlossen. Das Gefüge des so gehärteten Stahles ist in der letzten Spalte angegeben. Für die Aufnahme der Differentialerhitzungskurven wurden zylindrische Probekörper von 8 mm Durchmesser und 22 mm Länge benutzt. Alle Proben wurden durch Abfeilen vor dem Härten auf ein Gewicht von 8 g + 0,1 g gebracht. Für die Aufnahme des ungeschützten Thermoelementes wurden sie bis auf 2/2 ihrer Länge mit einer 2 mm dicken Bohrung versehen. Die Erhitzungsgeschwindigkeit betrug zwischen 200° und 300° 12°/min und war bei den Proben stets die gleiche.

Nr.	C	Si	Mn	Р	S	Cr	w	Härte- tempe- ratur	Abschreck- flüssigkeit	Gefüge
1	0,93	0,06	0,24	0,014	0,020			780°	Eiswasser Öl	Vorwiegend Marten- sit bei Ölhärtung
2	1,05	0,05	0,34	0,016	0,032				Öl von 35° C	angelassen
3	1,80	0,18	0,28	0,009	0,004	-	-	11500	Eiswasser	Austenit und heller Martensit
4	1,53	0,29	2,30	0,020	0,012		-	11500	,,	Austenit mit etwas
5	1,62	0,44	6,70	0,031	0,012	-	-	1150°		Zementitresten
6	1,07	0,48	10,07	0,028	0,026		-	11500	,,	Austenit
7	0,60	0,27	-	0,027	0,012	4,3	15,0	1150°	>>	Austenit, Martensit und Carbide

Tal	bell	le	1
	~ ~ ~		-

Die Ausführung der Volumenbestimmungen nach der Auftriebmethode erfolgte in der von W. FRÄNKEL und E. HEYMANN²) angegebenen Weise. Das Gewicht der Proben betrug im allgemeinen etwa 30 g, das Volumen wurde bis auf 2 Einheiten der fünften Dezi-

1) G. TAMMANN u. E. SCHEIL, Z. anorg. u. allg. Chem. 157 (1926), 1.

2) W. FRANKEL u. E. HEYMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 134 (1924), 137.

male (0,002%) genau bestimmt. Die Ausdehnungsmessungen wurden in einem einfachen Dilatometer durchgeführt, das schematisch in Fig. 3 dargestellt ist. Die Längenänderungen des in einem durchbohrten Kupferblock lagernden Probestabes von 90 mm Länge übertrugen sich vermittels eines Quarzstabes auf eine Meßuhr, auf der Längenänderungen von 0,001 mm abgelesen und von 0,0002 mm ge-



Fig. 3. Dilatometer (schematisch).

schätzt werden konnten. In dem Kupferkörper, der für gute Wärmeverteilung sorgte, war die Lötstelle eines Thermoelementes untergebracht. Beim Beginn der Abkühlung zeigte es wegen des Voreilens des Kupferkörpers eine etwas niedrigere Temperatur an, als die Probe besaß. Der Unterschied glich sich jedoch bei der angewandten mittleren Abkühlungsgeschwindigkeit von 1° in der Minute bald aus, die Reproduzierbarkeit der Versuche wurde dadurch nicht beeinträchtigt. Die Abkühlung unter Raumtemperatur erfolgte in einem Alkoholbad durch Kühlung mit fester Kohlensäure.

Die Umwandlung des Austenits in Martensit während des Abschreckens aus dem 7-Feld.

Bei der raschen Abkühlung des erwärmten Stahles durch Eintauchen in Wasser entstehen in der Stahlprobe infolge der Temperaturunterschiede zwischen Randzone und Kern starke Spannungen, welche die Umwandlung des Austenits in Martensit bewirken.

Da diese Spannungen um so größer sind, je rascher die Abkühlung erfolgt, muß auch die gebildete Martensitmenge mit der Abkühlungsgeschwindigkeit zunehmen. Diese Forderung der Spannungshypothese eignet sich besonders deshalb zur experimentellen Nachprüfung, weil bei den normalen Umwandlungen, die als Platzwechselreaktionen anzusprechen sind, die umgewandelte Menge um so größer ist, je langsamer die Abkühlung erfolgt.

Uber die Umwandlung des Austenits in Martensit in gehärtetem Stahl. 103

Da der Martensit beim Härten in Öl oder noch milder abkühlenden Mitteln sofort nach seiner Entstehung seinerseits eine teilweise Umwandlung erfahren kann, wurde zur experimentellen Nachprüfung der Forderung der Spannungshypothese die nicht umgewandelte Austenitmenge bestimmt.

Fig. 4 zeigt zwei Differentialerhitzungskurven von dem Stahl 1 mit $1,05^{0}/_{0}$ C, der zuvor zur Beseitigung der störenden Umwandlung des Martensits eine Viertelstunde auf

200º angelassen wurde. Die bei etwa



Fig. 4. Differentialerhitzungskurven eines in Eiswasser (Kurve 1) und eines in Öl von 35° (Kurve 2) abgeschreckten Stahles mit 1,05°/₀ C.



Fig. 5. Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf den Austenitgehalt des gehärteten Stahles. ○ 1,05 % C 0,93 % C.

220^o beginnende Wärmeentwicklung entspricht der Umwandlung des Austenits, wie bereits früher gezeigt wurde.¹) Ihre Höhe wurde als relatives Maß für die Menge des nach dem Härten vorhandenen Austenits benutzt. In Fig. 5 ist diese Höhe für drei verschiedene Abkühlungsgeschwindigkeiten und zwei Stahlsorten 1 und 2 (Tabelle 1) angegeben. Je langsamer die Abkühlung erfolgt, um so größer ist der Austeniteffekt, um so weniger Austenit hat sich also beim Abschrecken umgewandelt. Wenn auch die beobachtbaren Unterschiede nahe an der Fehlergrenze dieses Verfahrens liegen, so wird doch das Ergebnis durch die Anzahl der gemessenen Punkte sichergestellt. Diese wichtige Beobachtung wurde bereits vor den

¹⁾ G. TAMMANN. E. SCHEIL, l. c.

Versuchen des Verfassers¹) von J. A. MATHEWS²), R. L. DOWDELL und O. E. HARDER³) auf verschiedenen Wegen gemacht. Neuerdings wurde sie wieder von E. C. BAIN und W. N. S. WARING⁴) bestätigt.

Bei der Nachprüfung dieser Beobachtung ist darauf zu achten daß der Stahl bei allen Abkühlungsgeschwindigkeiten durchhärtet und keine Umwandlung in Perlit (Troostit) erleidet. Diese Bedingung war bei den Versuchen von K. HONDA und A. Osawa⁵) nicht erfüllt, so daß man ihr gegenteiliges Ergebnis nicht zum Beweis gegen die Spannungshypothese heranziehen kann. Ferner können Ausscheidungen insbesondere von Zementit das Bild trüben, indem durch die Ausscheidung der Widerstand des Austenits gegen die Umwandlung geschwächt und der Spannungszustand grundlegend verändert wird. Hierdurch kann das Ergebnis leicht so stark verändert werden, daß man eine Abnahme des Austenitgehaltes mit abnehmender Abkühlungsgeschwindigkeit findet. Da sich also wohl Umstände denken lassen, die den Austenitgehalt bei milder Abschreckung verkleinern, nicht aber solche, die ihn vergrößern, so ist nicht anzunehmen, daß irgendein noch nicht bekannter Einfluß das Ergebnis der Fig. 5 vorgetäuscht hat.

Infolge der großen Temperaturunterschiede zwischen Rand und Kern treten während des Abschreckens am Rande starke Zug- und Schubspannungen auf. Nach der Spannungshypothese hat man also im Gegensatz zu normalen Platzwechselreaktionen am Rande eine vermehrte Martensitbildung zu erwarten. TAMMANN und der Verfasser⁶) und bald darauf Dowdell und HARDER⁷) konnten diese Erwartung experimentell bestätigen. Es sei in diesem Zusammenhang auch auf die Untersuchungen von E. H. SCHULZ⁸) über die Verteilung des Martensits und Troostits (feinkörniger Perlit) in nicht durchgehärteten Stählen hingewiesen. Es ergab sich, daß auch hierfür die Spannungen verantwortlich zu machen sind.

¹) E. SCHEIL, Arch. f. Eisenhüttenwesen 2 (1928/29), 375.

²) J. A. MATHEWS, J. Iron Steel Inst. 112 (1925), 299.

³) R. L. DOWDELL u. O. E. HARDER, Trans. Am. Soc. Steel Treatm. 11 (1927), 217.

4) E. C. BAIN u. W. N. S. WARING, Trans. Am. Soc. Steel Treatm. 15 (1929), 69.

^b) K. HONDA u. A. OSAWA, Sc. Rep. Toh. Univ. 18 (1929), 47.

6) G. TAMMANN, E. SCHEIL, I. c.

7) R. L. DOWDELL u. O. E. HARDER, J. c.

⁸) E. H. SCHULZ, Forschungsarb. Gebiet Ingenieurw. Nr. 164 (1914).

Über die Umwandlung des Austenits in Martensit in gehärtetem Stahl. 105

Weiter könnte man aus der Spannungshypothese folgern, daß die Umwandlung des Austenits in Martensit am Rande bei höheren Temperaturen erfolgt als im Kern. Hierüber liegen noch keine direkten experimentellen Ergebnisse vor, man kann aber eine Beobachtung von G. KURDJUMOW und E. KAMINSKY¹) als Beweis heranziehen. Sie beobachteten, daß die Randschicht einer gehärteten Stahlprobe bei der röntgenographischen Untersuchung ein geringeres Achsenverhältnis des tetragonalen Martensitgitters zeigt als die tiefer liegenden Schichten. Im Mikroskop sah man eine schmale, dunkel geätzte Randzone, die aus angelassenem Martensit bestand. Dieser Martensit ist anscheinend bei so hoher Temperatur entstanden, daß er trotz der raschen Abkühlung infolge seiner großen Umwandlungsgeschwindigkeit schon die ersten Anzeichen des Zerfalls zeigt, während die darunter liegenden Schichten trotz der langsameren Abkühlung nicht angelassen sind und daher erst bei tieferer Temperatur sich gebildet haben können, wo die Umwandlungsgeschwindigkeit des Martensits geringer geworden ist.

Bei der plastischen Verformung eines austenitischen Stahles wird dieser magnetisch. Es treten nach BAIN²) bei der röntgenographischen Untersuchung neben dem flächenzentrierten Gitter des Austenits Linien des raumzentrierten auf, die man dem Martensit zuschreiben kann. Leider ist die Reproduktion der Debyediagramme in dieser Arbeit so unvollkommen, daß man die entscheidenden Linien auf ihr nicht erkennen kann. Das mikroskopische Bild des verformten Austenits zeigt Gleitlinien und ist von dem eines Austenit-Martensitgemisches durchaus verschieden, so daß diese Erscheinung noch weiterer Klärung bedarf.

Die Umwandlung des Austenits in Martensit beim Abkühlen unter Raumtemperatur.

Während des Abschreckens ist die Entstehung von Spannungen wegen der raschen Abkühlung die notwendige Folge der Temperaturunterschiede in der Stahlprobe. Die weitere Abkühlung unter Raumtemperatur erfolgte jedoch bei den Versuchen des Verfassers so langsam, daß keine merklichen Temperaturunterschiede und somit auch nicht die durch sie hervorgerufenen Spannungen auftreten konnten. Ist im Stahl bereits etwas Austenit in Martensit umgewandelt, so ist das Auftreten von Spannungen bei der Abkühlung die Folge der

¹) G. KURDJUMOW u. E. KAMINSKY, Z. Physik 53 (1929), 696.

^{*}) E. C. BAIN, Trans. Am. Soc. Steel Treatm. S (1925). 14; vgl. auch C. BENEDIKS, Nature 115 (1925), 230.

verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von Austenit und Mar. tensit. Der Austenit besitzt einen größeren Ausdehnungskoeffi. zienten als der Martensit, zieht sich also beim Abkühlen stärker zu. sammen als jener. Im Gemenge beider Kristallarten entstehen im Austenit Spannungen, welche die Umwandlung bewirken. Eine Reproduzierbarkeit der Versuche in bezug auf die umgewandelte Austenitmenge konnte erst erreicht werden, als der Einfluß der Zeit. die zwischen Härten und erneuter Abkühlung verstrichen war, he-

achtet wurde. Um diesen zu untersuchen, wurden Stahlproben nach der in Fig. 6 angegebenen Zeit nach dem Härten auf - 20° abgekühlt und die entstandene Volumenver-







Fig. 7. Längenänderungen eines gehärteten Stahles mit 1.8% C beim Abkühlen unter Raumtemperatur im Dilatometer.

mehrung A v durch Messung vor und nach der Abkühlung bei Raumtemperatur bestimmt. Die Volumenvermehrung ist proportional der gebildeten Martensitmenge. Diese nimmt mit der Lagerzeit ab.

Der Beginn der Umwandlung des Austenits in Martensit wurde in dem beschriebenen Dilatometer gemessen. Auf dem Teil ab einer solchen Kurve (Fig. 7) verkürzt sich der gehärtete Stahlstab infolge der thermischen Kontraktion, auf dem Teil b c verlängert er sich infolge der Umwandlung des Austenits in Martensit, welche die thermische Verkürzung überdeckt. Der durch den Punkt b angezeigte Beginn der Umwandlung wurde in Fig. 8 für die Stabdicken 3 und 9 mm in Abhängigkeit von der Lagerdauer bei 0º aufgetragen. Der Beginn der Umwandlung sinkt rasch zu tieferen Temperaturen, er konnte aber nach 2 Minuten Lagerdauer an einer 5 mm dicken Probe (nicht eingezeichnet) bereits bei -2° festgestellt werden, so

Über die Umwandlung des Austenits in Martensit in gehärtetem Stahl. 107

daß es berechtigt ist, die Kurven bei der Temperatur des Abschreckbades, in diesem Falle 0°, beginnen zu lassen. Aus Fig. 8 ist noch zu ersehen, daß der Umwandlungsbeginn um so schneller zu tieferen Temperaturen abfällt, je dünner die Probe ist. Der Abstand der beiden Kurven vergrößert sich anfangs rasch, erreicht ein Maximum, um sich dann langsam wieder zu verringern.



Fig. 8. Änderung des Umwandlungsbeginns des Austenits in Martensit mit der Lagerdauer bei 0°. -+- 9 mm, -O- 3 mm Stabdicke.

Zur Erklärung dieses Abfalles wird angenommen, daß die kurz nach den Härten vorhandenen beträchtlichen Zug- und Schubspannungen anfangs sehr rasch, später langsamer sich in der Stahlprobe ausgleichen. Werden die durch den Ausgleich verlorenen Spannungen dauernd dadurch ersetzt, daß durch stetige Abkühlung neue hervorgebracht werden, so schreitet auch die Umwandlung stetig fort (Kurventeil b c in Fig. 7). Unterbricht man jedoch die Abkühlung, so tritt die Umwandlung erst nach einer Abkühlung von der Unterbrechungstemperatur t_0 bis t_1 , der Temperatur des erneuten Umwandlungsbeginns ein, wobei die neu entstehenden Spannungen beim Erreichen der Temperatur t_1 gerade den bei der Unterbrechung verloren gegangenen Betrag erreicht haben.

Je langsamer die Abkühlung erfolgt, um so größer muß auch der Spannungsausgleich während der Abkühlung sein, um so weniger Austenit wird sich bei der Abkühlung in Martensit umwandeln. In 108 E. Scheil.

Tabelle 2 sind die Volumenänderungen Δv von 4 Probepaaren infolge langsamer und schneller Abkühlung auf -20° aufgetragen. Die Volumen wurden vor und nach dem Abkühlen bei Raumtemperatur gemessen. Entsprechend der Forderung des größeren Spannungsausgleiches der langsam abgekühlten Proben war in ihnen die Umwandlung nicht so weit vorgeschritten wie in den rasch abgekühlten.

Tabelle 2.

Einfluß	der	Abkühlı	ingsge	eschwi beim	indigkei Abkühl	t auf en auf	die –	umgewand 20 ⁹ .	lelte 4	Austenitmenge	
1											

Nr.	Ausgangs- volumen	Volumenänderung 21 v	Abkühlungs- dauer	Lager- dauer	Differenz
la	0,12846	+ 0,00026	etwa 4 Min.	6 Tage	0,00009
1b	0,12859	+ 0,00017	,, 30 ,,	6 ,,	
2a	0,12850	+ 0,00030	··· 4 ···	6 .,	0,00013
2b	0,12856	+ 0,00017	,, 30 ,,	6 ,,	
3a 3b	$0,12857 \\ 0,12860$	+ 0,00018 + 0,00015	,, 4 ,, ,, 30 ,,	13 ,, 13 ,,	0,00002
4a	0,12888	+ 0,00016	,, <u>4</u> ,,	¹ / ₂ Jahr	0,00002
4b	0,12848	+ 0,00014	,, <u>30</u> ,,	¹ / ₂ ,,	
5a 5b	0,12847 0,12850	+ 0,00018 + 0,00014	,, 4 ,, ,, 30 ,,	$\frac{1}{2}$,, $\frac{1}{2}$,,	0,00004

Je dünner die Stahlprobe ist, um so schneller kann der Spannungsausgleich erfolgen, um so schneller erfolgt auch, wie Fig. 8



mm von der Oberfläche abgeschliffen Fig. 9. Einfluß des Abschleifens auf die Volumenänderung Av (gemessen bei Raumtemperatur) infolge der Abkühlung eines gehärteten Stahles mit 1,8% Cauf -20%.

Proben war bei diesen Versuch konstant und betrug 3 Tage. Die Forderungen der Spannungshypothese werden durch die

zeigt, der Abfall des Umwandlungsbeginns zu tieferen Temperaturen. Man kann den Ausgleich auch dadurch beschleunigen, daß man die Dicke der Proben nach dem Abschrecken durch Abschleifen verringert. Hierdurch wird die beim nachfolgenden Abkühlen auf -20° umgewandelte Austenitmenge verringert, wie an der Abnahme der Volumendifferenz vor und nach dem Abkühlen auf - 20° festgestellt wurde (Fig. 9). Die Lagerdauer der
Über die Umwandlung des Austenits in Martensit in gehärtetem Stahl. 109

Versuche dieses Abschnittes insoweit bestätigt, als einer Erniedrigung der Spannungen eine verminderte Umwandlung des Austenits in Martensit entspricht.

In früheren Versuchen des Verfassers waren Unregelmäßigkeiten aufgetreten, die damals nicht aufgeklärt werden konnten.¹)²) Dies ist darauf zurückzuführen, daß damals noch nicht der Einfluß der Zeit berücksichtigt worden war. So wurde z. B. der Einfluß des Probendurchmessers auf die Umwandlung durch den stärkeren Einfluß der willkürlich verschiedenen Lagerdauer überdeckt.²)

Die Umwandlung austenitischer Stähle.

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich auf Stahl, der bei Zimmertemperatur bereits Martensit neben Austenit enthielt. Zur Erklärung der Umwandlungsursache wird von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß Austenit und Martensit verschiedene Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Diese Erklärung fällt für rein austenitische Stähle fort. Es wurden daher an einigen Stählen dieser Gruppe, deren Analyse und Wärmebehandlung in Tabelle 1 mitgeteilt ist, Untersuchungen durchgeführt. Der Austenit der Stähle 5 und 6 wandelte sich beim Abkühlen bis auf - 80° noch nicht in Martensit um. Weitere Versuche, insbesondere Anlaßversuche, wurden an ihnen nicht durchgeführt. Ein weiterer Stahl 7 aus der Gruppe der Schnelldrehstähle besaß nach dem Härten ein austenitisch-martensitisches Gefüge, zeigte aber beim Abkühlen auf - 80° keine Umwandlung. Die Ursache für diese Ausnahme ist wohl darin zu suchen, daß die Ausdehnungskoeffizienten des Austenits und Martensits bei diesem Stahl nur wenig verschieden sind, so daß beim Abkühlen die Spannungen den zur Umwandlung notwendigen Betrag nicht erreichten. Nur bei dem Manganstahl 4 trat beim Abkühlen unter Raumtemperatur eine Umwandlung des Austenits in Martensit ein, die näher untersucht wurde.

Fig. 10 zeigt zwei im Dilatometer aufgenommene Abkühlungskurven des Mn-Stahles 4. Die Umwandlung setzte in Kurve 1 plötzlich ein, der Zeiger der Meßuhr sprang ruckartig bei der 90 mm langen Probe um 0,035 mm vorwärts. Die Umwandlung erfolgte unter einem deutlich hörbaren Geräusch, dessen Klang dem bekannten Zinngeschrei ähnlich war. Auch im weiteren Verlauf wurde

¹) G. TAMMANN U. E. SCHEIL, Z. anorg. u. allg. Chem. 157 (1926), 1.

²) E. SCHEIL, Arch. f. Eisenhüttenwesen 2 (1928/29), 375.

noch eine Reihe von kleineren Sprüngen beobachtet, die ebenfalls von einem entsprechend schwächeren Geräusch begleitet waren. Diese Beobachtung zeigt mit aller Deutlichkeit, wie rasch die Umwandlung auch bei Temperaturen verläuft, bei denen der Platzwechsel der Atome im Gitter ein äußerst seltenes Ereignis sein muß und demnach für die Umwandlung nicht verantwortlich gemacht





Kurve 1 Oberfläche nicht abgeschliffen. Kurve 2 Oberfläche abgeschliffen.

werden kann.

Die Abhängigkeit des Umwandlungsbeginns von der Lagerdauer



Fig. 11. Änderung der Umwandlungs-temperatur durch Lagern und durch Abschleifen der Oberfläche eines austenitischen Manganstahles mit 2.3% Mn und 1,5% C.

Kurve 1 Oberfläche nicht abgeschliffen. Kurve 2 Oberfläche abgeschliffen.

wurde an 2 Probereihen des 2% igen Manganstahles Nr. 4 untersucht. Die erste Reihe mit 5 mm dicken Proben wurde verschiedene Zeiten nach dem Abschrecken im Dilatometer abgekühlt. Die Abhängigkeit des Umwandlungsbeginns von der Lagerzeit zeigt Kurve 1 in Fig. 11. Die Kurve fällt langsamer als die entsprechende Kurve des Stahles 1 mit 1,8% C (Fig. 6). Der individuelle Einfluß der einzelnen Probe macht sich in den unregelmäßigen, zum Teil ruckartigen Ausdehnungen bemerkbar. Der Beginn der Umwandlung ist ebenfalls mit diesen Unregelmäßigkeiten behaftet, so daß der Verlauf der Kurve 1 bei der geringen Anzahl der Meßpunkte noch etwas unsicher ist.

Über die Umwandlung des Austenits in Martensit in gehärtetem Stahl. 111

Die zweite Reihe mit 9 mm dicken Proben, wurde nach dem Abschrecken auf 6 mm unter starker Kühlung abgeschliffen und zur Entfernung der durch das Schleifen verformten Oberfläche auf 5 mm Durchmesser abgeätzt. Kurve 2 der Fig. 11 zeigt, daß der Beginn der Umwandlung bei dieser Reihe sehr viel tiefer liegt als bei der ersten und nicht von der Lagerzeit abhängt.

Ein Beispiel einer Dilatometerkurve einer abgeschliffenen Probe zeigt Kurve 2 der Fig. 10. Die anfänglichen Ausdehnungssprünge fehlten entweder ganz, wie z. B. in der mitgeteilten Kurve, oder waren klein.

Aus dem verschiedenen Verhalten der 5 mm dicken Proben und der auf diesen Durchmesser abgeschliffenen ist auf eine besondere Beschaffenheit der Randschicht zu schließen (vgl. hierzu auch S. 104). Durch die während des Abschreckens auftretenden Spannungen wird die Oberflächenschicht plastisch verformt. Dadurch treten in jedem abgeschreckten Metall Spannungen auf, die man nach E. HEYN¹) durch Abtragen der Oberflächenschichten verringern bzw. beseitigen kann. Die durch Abschleifen auftretenden Längenänderungen wurden an einer 15 Tage gelagerten Probe des Manganstahles von 9 mm Ausgangsdicke und 87 mm Meßlänge untersucht. Durch das Abschleifen auf 5 mm Dicke verkürzte sich die Probe um 0,04 mm oder um $0,05^{0}/_{0}$. Der Kern stand also entsprechend der Theorie unter Zug-, die Randschicht unter Druckspannungen. Infolge dieser Spannungen kann die Martensitbildung in einer Probe mit Randschicht früher eintreten als in einer von dieser befreiten Probe. Sofern in der Randschicht bereits beim Abschrecken vereinzelte Nadeln entstanden waren, so ist dies ein weiterer Grund für den früheren Eintritt der Umwandlung. Infolge des langsamen Ausgleiches der Spannungen fällt der Umwandlungsbeginn bei den unabgeschliffenen Proben allmählich. Bei den abgeschliffenen sind die Härtespannungen jedoch so weit beseitigt, daß das Lagern keinen merklichen Spannungsausgleich mehr bewirken kann. Es tritt hier deshalb auch kein Temperaturabfall mehr auf.

Die den Spannungsausgleich hemmende Randschicht macht sich um so weniger bemerkbar, je langsamer die Abkühlung beim Abschrecken war. Dementsprechend fällt die Temperatur des Beginns der Martensitbildung im Stahl 3 mit $1,8^{\circ}/_{0}$ C auf den Dilatometer-

¹) MARTENS-HEYN, Handbuch der Materialienkunde II A, J. Springer, Berlin 1912.

kurven bei Ölhärtung (Kurve 1, Fig. 12) viel tiefer ab, als bei Härtung in Eiswasser (Kurve 2, Fig. 12).

Der Eintritt von Mangan in das Austenitgitter versteift dasselbe. Die Umwandlung des Austenitgitters in das Martensitgitter wird dadurch erschwert und bei höheren Mn-Gehalten völlig unterbunden. Dabei können starke Überspannungen eintreten, die dann



Fig. 12. Temperaturabfall des Umwandlungsbeginnes, beim Lagern von in Öl (1) und in Eiswasser (2) abgeschreckten Stählen.

zum ruckartigen Einsetzen der Umwandlung führen.

Über die Ursache des Eintretens der Umwandlung in den austenitischen Stählen ist noch wegen der wenigen vorliegenden Messungen nichts auszusagen. Gemäß der am Anfang der Arbeit aufgestellten Hypothese wird man ebenfalls Spannungen für sie verantwortlich machen und nach einer Quelle für die Entstehung der Spannungen beim Abkühlen suchen. Sofern man eine Umwandlung beobachtete, wird man auch annehmen, daß neben dem Austenit noch weitere Kristallarten, insbesondere ver-

einzelte Martensitnadeln an Seigerungsstellen oder ungelöste Carbide im Gefüge vorhanden waren, die die notwendigen Zusatzspannungen zur Umwandlung des Austenits in Martensit erzeugen, zumal ganz reiner Austenit nur sehr schwierig herzustellen ist. Es sei in diesem Zusammenhang aber darauf aufmerksam gemacht, daß die Umwandlung des Austenits in Martensit mit der analogen Umwandlung in den irreversiblen Eisen-Nickel- und Eisen-Manganlegierungen sehr viel Ähnlichkeit besitzt. Bei diesen können Spannungen nicht als Ursache der Umwandlung angesehen werden. Hier besteht also vielleicht die Möglichkeit zur Weiterentwicklung der Theorie der Martensitbildung über die reine Spannungshypothese hinaus.

Den noch ausstehenden Beweis, daß auch Carbide die zur Umwandlung notwendigen Spannungen erzeugen können, hat

Über die Umwandlung des Austenits in Martensit in gehärtetem Stahl. 113

A. PORTEVIN¹) durch folgenden Versuch erbracht. Er untersuchte in seinem bekannten Differentialdilatometer die Längenänderungen eines austenitischen Chromstahles mit $1,5^{\circ}/_{0}$ C und $2,26^{\circ}/_{0}$ Cr bei wiederholtem Erhitzen auf immer höhere Temperaturen. Die erste Umwandlung, bei der sich die Stahlprobe zusammenzog, begann auf der Erhitzungskurve bei 400° und wurde bis 500° verfolgt (Fig. 13, Kurventeil *b c*). Da die einzige bekannte Umwandlung, bei der ein austenitischer Stahl sein Volumen verkleinern kann, die Ausscheidung

von Carbiden ist, so ist dieser Vorgang hier anzunehmen. Durch die Ausscheidung des Carbides wird der Ausdehnungskoeffizient des Stahles verkleinert, so daß die Abkühlungskurve c d eine geringere Neigung gegen die Temperaturachse besitzt als die Erhitzungskurve a b, bei der noch reiner Austenit



Fig. 13. Längenänderungstemperatur-Kurven eines austenitischen Chromstahles nach A. PORTEVIN.

vorhanden ist. Beim Abkühlen entstehen also im Austenit-Carbidgemisch die gleichen Spannungen wie in einem Austenit-Martensitgemisch und demzufolge beginnt im Punkt d der Fig. 13 die Umwandlung des Austenits in Martensit unter starker Verlängerung des Stahlstabes.

Der Versuch zeigt also, daß jede Änderung des Probekörpers, die eine Verminderung der Spannung zur Folge hat, auch eine Erniedrigung des Umwandlungsbeginns und der umgewandelten Austenitmenge bewirkt. Die den Betrachtungen zugrunde gelegte Hypothese steht also im besten Einklang mit dem Experiment. Über die Grenzen ihrer Anwendungsmöglichkeit kann man noch nichts aussagen. Nach den Messungen von KURDJUMOW und KAMINSKY²) ist beim Kohlenstoffgehalt Null das Gitter des Martensits mit dem des α -Eisens identisch. Da die Umwandlung des γ -Eisens in das α -Eisen anscheinend eine normale Platzwechselreaktion ist, so sind beim Ab-

¹) A. PORTEVIN, Erörterung zu K. HONDA, Arch. f. Eisenhüttenw. 1 (1927/28), 527.

^{*}) G. KURDJUNOW u. E. KAMINSKY, Z. Physik 53 (1929), 696.
 ^{*}Z. anorg. u. allg. Chem. Bd, 183.

schrecken von Stählen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt entweder Übergänge beider Umwandlungsarten zu erwarten, oder beide Vorgänge treten nebeneinander auf.

Über die Natur der Spannungen, welche die Umwandlung des Austenits in Martensit bewirken.

Bisher wurde ganz allgemein von Spannungen gesprochen, die zur Umwandlung des Austenits in Martensit notwendig sind. Im folgenden soll gezeigt werden, daß die Umwandlung im wesentlichen durch Schubspannungen bewirkt wird. Maßgebend für den Eintritt der Umwandlung ist dann offenbar die Schubkomponente in den kristallographisch ausgezeichneten Ebenen des Austenits, in denen ein Umklappen des flächenzentrierten Gitters in das tetragonale möglich ist. Hierbei bleibt offen, ob mehrere derartige Mechanismen der Umwandlung auftreten können.

Die Umwandlung des Austenits in Martensit erfolgt unter Volumenvergrößerung und wird deshalb nach dem Prinzip von H. LE CHATELIER durch Druckspannungen behindert und durch Zugspannungen gefördert. Um die Hemmung durch Druckspannungen zu beweisen, machte C. BENEDIKS¹) folgenden Versuch. Er umgoß eine Stahlprobe mit Gußeisen und schreckte die Probe kurz nach dem weißen Erstarren des Gußeisenmantels ab. In dem senkrecht durch die Probe gelegten Schliff beobachtete er im Stahlkern weniger Martensitnadeln als in einer nicht umgossenen Probe des gleichen Stahles. Dieser Versuch ist aber aus folgendem Grunde nicht beweiskräftig. Nach den Versuchen von J. DRIESEN²) besitzt der Zementit einen kleineren Ausdehnungskoeffizienten als das y-Eisen. Der Gußeisenmantel des Verbundkörpers zieht sich daher beim Abschrecken nicht so stark zusammen, als wenn Mantel und Kern aus dem gleichen Material bestehen. In einer umgossenen Probe erreichen daher die Druckspannungen nicht so hohe Werte wie in einer homogenen Probe vom gleichen Durchmesser. Daß in dem Verbundkörper trotzdem eine geringere Martensitbildung beobachtet wurde, ist anscheinend auf die veränderten Abkühlungsbedingungen zurückzuführen.

Folgender weiterer Versuch zeigt, daß schon sehr hohe Druckspannungen notwendig sind, damit die Umwandlung des Austemits

¹) C. BENEDIKS, J. Iron Steel Inst. 76 (1908), 251.

²) J. DRIESEN, Forrum 1914, S. 29.

Über die Umwandlung des Austenits in Martensit in gehärtetem Stahl. 115

in Martensit merklich gehemmt wird. Ein gehärteter konischer Zylinder aus einem Stahl mit 1,7% C von 30 mm Länge, einem oberen Durchmesser von 10 mm und einem unteren von 7 mm wurde in die 7 mm dicke Bohrung eines Rotgußblockes gepreßt, der 80 mm Durchmesser und 6 mm Höhe besaß. Bei der darauf folgenden Abkühlung in flüssiger Luft zog sich der Rotgußmantel wegen seines größeren Ausdehnungskoeffizienten stärker zusammen als der Stahlkern und übte daher einen starken Druck auf denselben aus. Nach dem Wiedererwärmen auf Zimmertemperatur wurde der Stahlkörper unter Vermeidung einer Erwärmung vom Rotgußmantel befreit. Das Volumen des Stahlkörpers stimmte mit den bei freier Abkühlung in flüssiger Luft an dieser Stahlsorte erhaltenen Werten überein und änderte sich bei erneuter Abkühlung in flüssiger Luft nicht mehr. Die Martensitbildung ist also unter den starken Druckspannungen des Rotgußmantels genau so weit gegangen wie bei der Abkühlung einer unbehinderten Probe der gleichen Stahlsorte. Dieser rohe Versuch zeigt, daß Druck- und Zugspannungen erst dann einen merklichen Einfluß auf den Umwandlungsverlauf ausüben, wenn sie wesentlich höhere Beträge erreichen, als dies beim Abschrecken möglich ist.

Diese Überlegungen und Versuche haben den Verfasser dazu geführt, entgegen seiner früher geäußerten Ansicht¹), den Druckund Zugspannungen eine untergeordnetere Rolle bei der Umwandlung des Austenits in Martensit zuzuschreiben. Die Umwandlung ist hauptsächlich auf Schubspannungen zurückzuführen. Wenn die Schubkomponente einer Spannung in einer geeigneten Ebene den zur Umwandlung notwendigen Betrag erreicht hat, erfolgt ein plötzliches Umklappen eines Teiles des flächenzentriert kubischen Gitters in die raumzentriert tetragonale Anordnung. Hierin ist die Entstehung der Martensitnadeln der Zwillingsbildung beim Verformen eines Metalles sehr ähnlich. Die Ähnlichkeit drückt sich vor allem in dem mikroskopischen Bild aus, wie der Vergleich der Fig. 14 eines Flußeisens mit Zwillingen im Ferrit mit Fig. 15 eines austenitischen Stahles zeigt, in dem in der Nähe eines Härterisses Martensitnadeln entstanden sind. In beiden Fällen werden die Nadeln an ihren Enden spitz und überschreiten nie eine Korngrenze ohne Richtungsänderung. Ferner besteht eine Beziehung zwischen der Orientierung des Grundkristalls und den in ihm entstandenen Zwillings- bzw. Martensitnadeln. Für den Martensit hat dies Z. JEFFRIES¹) auf röntgenographischem Wege nachgewiesen, doch reichten seine Versuche nicht aus, um den geometrischen Zusammenhang zwischen der Orientierung des Austenits und der des Martensits zu ermitteln.

Bei dieser Deutung des Umwandlungsvorganges wird die große Umwandlungsgeschwindigkeit und ihre Temperaturabhängigkeit ver-



Fig. 14. v = 300. Flußeisen mit Deformationszwillingen.



Fig. 15. v = 50. Martensitnadeln im Austenit in der Nähe eines Risses.

ständlich, denn die Geschwindigkeit des Umklappens eines Gitterteiles in eine neue Gleichgewichtslage läßt sich im Gegensatz zu Platzwechsehreaktionen sehr wohl als temperaturunabhängig denken. Ferner erklärt diese Hypothese die Beobachtung, daß sich eine einmal gebildete Martensitnadel beim Fortschreiten der Umwandlung nicht mehr vergrößert. Hierzu ist die Bildung neuer Nadeln notwendig.

Der Einfluß des Lagerns bei verschiedenen Temperaturen auf die Umwandlung des Austenits in Martensit.

Steigert man die Lagertemperatur eines gehärteten Stahles, so wird der Ausgleich der Spannungen beschleunigt. Dazu kommen die Umwandlungserscheinungen der tetragonalen Form des Martensits in eine zweite kubische, deren Natur noch nicht sicher bekannt ist, und wesentlich langsamer auch die Umwandlung des Austenits, die bei den in dieser Untersuchung angewandten niederen Temperaturen ebenfalls zu dieser zweiten Martensitform führen.

Fig. 16a und b zeigen den Einfluß der Lagerdauer bei verschiedenen Temperaturen auf den Umwandlungsbeginn. Hierbei

116

¹) Z. JEFFRIES, Trans. Am. Soc. Steel. Treatm. 13 (1928), 369.

Über die Umwandlung des Austenits in Martensit in gehärtetem Stahl. 117

entspricht eine längere Lagerzeit bei niedrigerer Temperatur in ihrer Wirkung auf die Umwandlung einer kürzeren Lagerzeit bei höherer Temperatur. Die Kurven fallen zunächst infolge des bereits besprochenen Spannungsausgleiches ab. Mit steigender Lagertemperatur wird der Abfall durch den nächsten Vorgang überdeckt, der die Umwandlung erhöht. Dieser Wechsel des Vorzeichens führt auf der Kurve + 70° zu einem ausgeprägten Minimum nach einer Stunde. Bei der Lagertemperatur + 20° erreicht die Kurve + 20° nach etwa



Fig. 16a. Einfluß des Lagerns bei verschiedener Temperatur auf die Umwandlung des Austenits in Martensit.

20 Tagen einen konstanten Wert. Bei 0° wurden die Versuche nur bis 35 Tage ausgedehnt, ein konstanter Wert war noch nicht erreicht worden. Daß aber auch bei Raumtemperatur ein Minimum durchschritten wird, konnte an ölgehärteten Proben beobachtet werden. Nachdem die Umwandlungstemperatur nach 15 Tagen auf -25° gefallen war, wurde nach einer dreivierteljährigen Lagerdauer ein Anstieg auf -13° bzw. -14° beobachtet. Bei höheren Temperaturen (187° und 210°) setzt die folgende Reaktion so schnell ein, daß entweder kein Minimum mehr auftritt oder, was wahrscheinlicher ist, zu schnell durchschritten wird, um beobachtet werden zu können.

Dieser zweite Vorgang, der den Wiederanstieg der Kurven bewirkt, ist die Umwandlung des Martensits, wie man aus der Geschwindigkeit des Kurvenanstiegs bei den verschiedenen Tempera-

E. Scheil.

turen schließen kann. Eine Umwandlung des Austenits in die kubische Martensitform kommt als Ursache für die Erhöhung des Umwandlungsbeginns des Austenits in die tetragonale Martensit-



form schon deshalb nicht in Frage, weil ihr Einfluß auf den Umwandlungsbeginn erniedrigend wirkt. Die Ursache für die Erhöhung des Umwandlungsbeginns kann also nur in einer Erhöhung der Spannungen zu suchen sein. Die Spannungserhöhung kann dadurch

Über die Umwandlung des Austenits in Martensit in gehärtetem Stahl. 119

erfolgen, daß der kubische Martensit einen geringeren Ausdehnungskoeffizienten besitzt als der tetragonale. Ferner kann der kubische Martensit eine geringere Kompressibilität besitzen als der tetragonale, so daß der Austenit stärkere Volumenänderungen erfährt. Als dritte Ursache ließe sich angeben, daß der Spannungsausgleich bei der erhöhten Lagertemperatur bereits soweit erfolgt, daß beim Abkühlen von dieser Temperatur bereits die Spannungen infolge der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten merklich anwachsen.

Dem Anstieg der Temperatur des Umwandlungsbeginns des Austenits in den tetragonalen Martensit folgt auf den Kurven 70°, 137° und 120° ein Abfall, der auf die Umwandlung des Austenits in die kubische Form des Martensits zurückzuführen ist. Eine andere Erklärung kommt wegen der guten Übereinstimmung zwischen der Geschwindigkeit dieses Abfalls und der Umwandlungsgeschwindigkeit des Austenits in den kubischen Martensit nicht in Frage. Als Ursache kann man eine Verminderung der im Austenit beim Abkühlen entstehenden Spannungen annehmen.

Durch das Lagern bei 70° rückt der Umwandlungsbeginn nach etwa 8 Tagen über Raumtemperatur. Dies gab anfangs insofern zu Fehlern Veranlassung, als die Proben erst nach Abkühlung auf Raumtemperatur ins Dilatometer gebracht wurden, so daß bereits vor der Beobachtung ein Teil der Umwandlung eingetreten war. Die auf diese Weise gefundenen Punkte bei -17° und bei einer zweiten Probe -20° fielen völlig aus der Kurve heraus. Darauf wurden sämtliche Proben, die bei $+70^{\circ}$ und darüber gelagert waren, wiederholt und in das auf $+60^{\circ}$ vorgewärmte Dilatometer gebracht, das dann mit Kohlensäureschnee abgekühlt wurde. In Fig. 16a und b sind nur diese Werte berücksichtigt.

Ferner wurde eine weitere Probenreihe nach Lagern bei $+70^{\circ}$ im Dilatometer auf Raumtemperatur abgekühlt und darauf mikroskopisch untersucht. Die beim Härten entstandenen Martensitnadeln werden nach dem Anlassen auf $+70^{\circ}$ durch das Ätzmittel dunkel gefärbt. Dementsprechend wurden im Mikroskop nur dunkle Nadeln beobachtet, solange keine Umwandlung auf der Dilatometerkurve auftrat; sobald dies aber der Fall war, traten neben den dunklen auch helle Nadeln auf. Durch diese Feststellung wird die häufig in angelassenem Stahl gemachte Beobachtung erklärt, daß nach dem Anlassen auf Temperaturen in der Nähe von 100° zuweilen neben den dunklen auch vereinzelte helle Martensitnadeln gefunden wurden. Diese sind nicht während des Verweilens auf Anlaß-

120 E. Scheil. Die Umwandlung des Austenits in Martensit in gehärt. Stahl.

temperatur entstanden, sonst müßten sie ebenfalls dunkel gefärbt sein, sondern stets erst während der Abkühlung auf Raumtemperatur. Neubildung von dunklen Nadeln während des Anlassens hat der Verfasser niemals beobachten können. Man kann also ganz allgemein den Satz aufstellen, daß die Umwandlung des Austenits in die tetragonale Form des Martensits bei der Abkühlung erfolgt.

Zusammenfassung.

Die Umwandlung des Austenits in Martensit wird durch Spannungen ausgelöst. Dementsprechend sinkt der Beginn der Umwandlung und die umgewandelte Menge, wenn die Spannungen vermindert werden. Das Absinken des Umwandlungsbeginns wird beim Lagern der Stähle nach dem Härten und beim Abschleifen der Oberfläche an einem Kohlenstoff- und einem austenitischen Manganstahl im Einklang mit der Spannungshypothese beobachtet.

Die Umwandlung des Austenits in Martensit erfolgte durch Schubspannung und ähnelt in ihrem Verlauf und mikroskopischem Bild der ebenfalls durch mechanische Kräfte hervorgerufenen Zwillingsbildung bei der Verformung von Kristallen.

Es wird der Einfluß des Anlassens auf den Beginn der Umwandlung untersucht.

Dortmund, Forschungsinstitut der Vereinigte Stahlwerke A.-G.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juli 1929.

and the second second second

R. Lorenz und R. Winzer. Löslichkeit von Natrium und Calcium usw. 121

Die Löslichkeit von Natrium und Calcium in ihren Chloriden und Chloridgemischen.

VON RICHARD LORENZ⁺ und ROBERT WINZER.

Mit 2 Figuren im Text.

Die Untersuchung der Löslichkeit von Natrium und Calcium in den schmelzflüssigen Chloriden zerfällt in 3 Teile, die nacheinander beschrieben werden:

1. Löslichkeit von Natrium in Natriumchlorid,

2. Löslichkeit von Calcium in Calciumchlorid,

3. Löslichkeit der mit Gemischen von NaCl und $CaCl_2$ koexistierenden Metallphase in diesen Gemischen.

Die Versuche erstreckten sich auf die Beobachtung des Lösungsvorganges, die Bestimmung der Größe der Löslichkeit und ihrer Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Untersuchung erfolgte im Anschluß an die Bestimmung der Gleichgewichtslage im System $Ca + 2NaCl \rightleftharpoons CaCl_2 + 2Na.^1$

1. Natrium in Natriumchlorid.

Die Lösungen von Natrium in Natriumchlorid wurden bisher eingehend nur in erstarrtem Zustand untersucht [natürliches und künstliches blaues Steinsalz; H. SIEDENTOPF²)], hier hat man es zweifellos mit einer kolloiddispersen Verteilung des Metalles im Salz zu tun.

Eine genauere, insbesondere phänomenologische Untersuchung des Auflösungsvorganges selbst, ist nicht bekannt. Sie wird ermöglicht durch direkte Beobachtung der Lösung des Metalles in der Salzschmelze in einem Kreuzofen [nach LORENZ und HEVESY].³)

Die Schmelze (500 g NaCl) befand sich in einem Supremaxrohr von Schott & Gen., Jena, das auch bei längerem Schmelzen gut durchsichtig blieb. Quarz wird wegen seiner stark sauern Eigenschaften heftig angegriffen. In die völlig klare, stark lichtbrechende Schmelze wurde dann Natrium in Stücken von etwa 50 mg ein-

¹) R. LORENZ U. R. WINZER, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 193.

²) H. SIEDENTOFF, Z. Elektrochem. 12 (1906), 635.

³) LORENZ U. HEVESY, Z. Elektrochem. 16 (1910), 185.

getragen. Das Metall schwamm an der Oberfläche und hüllte sich in rotbraune Wolken, die langsam in der Schmelze nach unten zogen und den vorher scharfen Meniscus verschwinden ließen. Beim Rühren löste sich der Metalltropfen vollständig auf, die Schmelze wurde hellgelb. Bei weiterer Zugabe von Metall wiederholte sich die Erscheinung, die Farbe der Schmelze geht durch Hellrot, Dunkelrot in Rotbraun über. Bei weiterer Eintragung von Metall wurde die Färbung bald so intensiv, daß auch bei stärkster Beleuchtung (3000 Kerzen) der weitere Verlauf nicht beobachtet werden kann. Die zur intensiven Rotfärbung nötigen Mengen sind sehr klein, etwa 0,1% Metall.

Die langsam erstarrten Schmelzen sind je nach der gelösten Metallmenge hellblau, graublau bis tiefblau. Sie reagieren mit Wasser unter H₂-Entwicklung usw., entsprechen in ihren Eigenschaften dem von H. SIEDENTOPF untersuchten blauen Steinsalz.

Eine Bestimmung der Größe der Löslichkeit erfolgte durch Schütteln eines Metallüberschusses mit Kochsalz in zugeschmolzenen Röhren aus Supremaxglas bei Versuchstemperatur. Die Versuche wurden analog denen zur Ermittlung der Gleichgewichtslage im System $Ca + 2 \operatorname{NaCl} \rightleftharpoons CaCl_2 + 2 \operatorname{Na}$ ausgeführt. Schüttelapparatur, Trennung von Salz- und Metallphase, Abschrecken usw. sind dort ausführlich besprochen. Die Bestimmung der gelösten Metallmenge erfolgte durch Titration des bei der Zerlegung mit Wasser gebildeten Alkalis mit n/10-HCl. (Indikator: Methylorange.)

Die Löslichkeit wurde als Mittelwert aus 5 Versuchen zu $4,2^{0}/_{0}$ Na in geschmolzenem Kochsalz bei 800° bestimmt. STOCKEM¹) fand den Wert $3,4^{0}/_{0}$ beim Arbeiten in geschlossenen eisernen Gefäßen.

Die Löslichkeit steigt mit der Temperatur sehr rasch an, schon bei 850° wurden $15-20^{\circ}/_{0}$ Metall aufgenommen und bei noch höherer Temperatur verschwindet die Metallphase vollkommen. Diese Versuche wurden in beiderseitig verschweißten Stahlröhren vorgenommen.

Über die Natur der Lösung läßt sich aus dem bekannten experimentellen Material nicht viel aussagen. In der erstarrten Schmelze ist die Zerteilung bestimmt kolloiddispers; hieraus auf den Dispersitätsgrad in der Schmelze selbst irgendwelche Schlüsse zu ziehen, verbietet sich angesichts der Ergebnisse von W. Eirtel und B. LANGE.²)

Durch ultramikroskopische Untersuchung des Lösungsvorganges und die Beobachtung der Intensitätsänderung und des Polarisationszustandes der Tyndallstrahlung wurde von EITEL und LANGE für Lösungen von Blei in Bleichlorid

¹) STOCKEM, Z. angew. Chem. 17 (1904), 431.

²⁾ W. EITEL und B. LANGE, Z. anorg. u. allg. Chem, 172 (1928), 168.

Löslichkeit von Natrium und Calcium in ihren Chloriden usw. 123

und Cadmium in Cadmiumchlorid die Abwesenheit von kolloiddispersen Metallteilchen in der Schmelze festgestellt.

Auch bei diesen Systemen ist die Verteilung in wieder erstarrtem Zustand zweifellos kolloiddispers.¹) Der Erstarrungsvorgang wird also in diesen Fällen von einer Teilehenvergrößerung begleitet.

Die Farbänderung von Rot in Blau beim Erstarren, die auf Grund der Analogie zu den Gold- und Silbersolen und den Rubingläsern ZSIGMONDY's auf eine Teilchenvergrößerung hinweist, gibt keinen unbedingt sicheren Anhalt, da die Farbe von dispersen Systemen auch von der Teilchenform und der Raumerfüllung abhängt. Auffällig ist jedoch die sehr hohe Löslichkeit des Metalles im Salz. Angesichts dieser Tatsache scheidet jedenfalls die Annahme eines lyphoben (nicht solvatisierten) Kolloids aus. Eine Entscheidung über den Dispersitätsgrad mit Hilfe der Thermodynamik [VOLMER²), MARCH³)] ist nicht möglich, da die Grenzflächenspannung des Natriums gegen Natriumchlorid nicht bekannt ist.

2. Die Lösung von Calcium in Calciumchlorid.

Calciummetall bildet mit Calciumchlorid ein Subchlorid von der Formel CaCl, was übereinstimmend aus den Untersuchungen von STOCKEM⁴) und vor allem von WÖHLER und RODEWALD⁵) folgt. Die letztgenannten Forscher konnten durch Abschrecken des bei 850° gebildeten Reaktionsproduktes von Calcium und Calciumchlorid eine rotviolett gefärbte, wohlkristallisierte Verbindung fassen, die der Zusammensetzung CaCl entsprach. Wurde die Schmelze dagegen langsam abgekühlt, so wurden Gemische von CaCl, CaCl₂ und Calciummetall erhalten, das Gleichgewicht CaCl₂ + Ca \rightleftharpoons 2CaCl ist also bei hoher Temperatur zugunsten der Subchloridbildung verschoben,

Die Versuche von Wöhlen und Rodewald wurden teilweise wiederholt und in Übereinstimmung eine Salzphase erhalten, deren Zusammensetzung zwischen CaCl₂ und CaCl lag.

Der Auflösungsvorgang selbst wurde in der gleichen Weise wie beim Natrium verfolgt. Beim Eintragen von kleinen Calciumstückchen in die wasserklare dünnflüssige Schmelze von Calciumchlorid bei 810^o löste sich das Metall unter sehr starker Färbung (rot bis rot-

¹) LORENZ und EITEL, Z. anorg. Chem. 91 (1915), 46.

²) VOLMER, Ann. Phys. (IV), S4 (1925), 605.

³) MARCH, Z. Physik 125 (1927), 151.

⁴⁾ STOCKEM, Z. angew. Chem. 17 (1904), 341.

⁵⁾ WÖHLER und RODEWALD, Z. anorg. Chem. 61 (1909), 54.

braun) auf. Ebenso wie beim Natrium sind die zur intensiven Färbung notwendigen Metallmengen sehr klein $(0,05^{\circ}/_{0})$.

3. Löslichkeit von Natrium und Calcium in Gemischen von NaCl und CaCl₂.

Bei der Untersuchung des Gleichgewichtes

 $Ca + 2 NaCl \implies CaCl_2 + 2 Na^1$

war stets ein Teil der Metallphase in der Salzphase gelöst. Die Bestimmung der Größe der Löslichkeit der mit den Gemischen von Calciumchlorid und Natriumchlorid koexistenten Metallphase (Na + Ca) erfolgte durch Titration des Alkalis der in Wasser gelösten Salzschmelze.

Nach Einstellung und Fixierung des Gleichgewichtszustandes (l.c.) wurde die Metallphase unter absolutem Äther von der Salzphase getrennt, äußerlich metallfreie Teile der Salzphase mit Wasser zerlegt und das gebildete Alkali mit n/10-HCl unter Verwendung von Methylorange als Indikator titriert.





Fig. 2. Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur.

Aus den in Tabelle 1 zusammengestellten Alkalitätsbestimmungen folgt demnach nur die Gesamtlöslichkeit von Natrium und Calcium in der Schmelze. Die Maßzahl ist das in Spalte 6 angegebene Verhältnis g Atome Na + Ca

Zur Veranschaulichung ist in der letzten Spalte der Säureverbrauch auf Gew.-% Natrium umgerechnet. Diese Berechnungsweise erhält eine gewisse Berechtigung dadurch, daß der koexistente

1) R. LORENZ und R. WINZER, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 193.

Metallregulus bei allen Salzkonzentrationen von $0-990_0$ CaCl₂ fast reines Natrium ist und bei der Schmelzflußelektrolyse die Natriumverluste am meisten interessieren.

Vers	Salzphase		Metallphase		cm ³	g Atome	Na + Ca
Nr.	CaCl. Mol-%	NaCl Mol-%	Ca Atom-º/ ₀	Na Atom-%	n/10-HCl pro g	Ňa + Ca pro 100 g	als Na-º/ ₀
$\begin{array}{c} 56\\ 57\\ 58\\ 59\\ 60\\ 1\\ 2\\ 4\\ 5\\ 6\\ 7\\ 8\\ 11\\ 12\\ 13\\ 15\\ 19\\ 20\\ 21\\ 25\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} & \\ & $	$\begin{array}{c} 100\\ 100\\ 100\\ 100\\ 100\\ 100\\ 96,7\\ 93,1\\ 90,0\\ 87,0\\ 84,8\\ 81,5\\ 80,1\\ 70,1\\ 65,1\\ 68,0\\ 58,4\\ 44,2\\ 37,5\\ 34,9\\ 24,6\\ \end{array}$	$\begin{array}{c}$	$\begin{array}{c} 1000 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 100 \\ 99,89 \\ ,69 \\ ,69 \\ ,69 \\ ,25 \\ ,25 \\ ,21 \\ ,13 \\ ,02 \\ ,71 \\ ,29 \\ ,06 \\ ,12 \\ 98,30 \\ 99,30 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 14,7\\23,4\\13,9\\18,7\\20,8\\20,0\\20,8\\19,5\\21,7\\21,7\\21,7\\21,7\\22,5\\23,4\\26,0\\24,3\\25,6\\26,5\\27,8\\27,3\\\end{array}$	1,47 2,34 1,39 1,87 2,08 1,87 2,08 1,95 2,17 2,17 2,17 2,17 2,17 2,17 2,17 2,17	$\begin{array}{c} 3,4\\ 5,4\\ 3,2\\ 4,3\\ 4,8\\ 4,6\\ 4,8\\ 4,5\\ 5,0\\ 5,0\\ 5,0\\ 5,0\\ 5,2\\ 5,4\\ 6,0\\ 5,6\\ 5,9\\ 6,1\\ 6,4\\ 6,3\end{array}$
26 27 28 29 30 31 38 41	86,5 90,4 90,9 91,4 95,5 96,6 51,7 97,1	$ \begin{array}{c} 13,5 \\ 9,6 \\ 9,1 \\ 8,6 \\ 4,5 \\ 3,4 \\ 48,3 \\ 2,9 \\ \end{array} $	0,93 0,85 0,59 0,93 0,99 0,89 0,96 0,89	,07 ,15 ,41 ,07 ,01 ,11 .04 ,11	29,9 27,3 30,5 28,6 30,5 31,2 26,0 39,5	2,99 2,73 3,05 2,86 3,05 3,12 2,60 3,95	6,9 6,3 7,0 6,6 7,0 7,2 6,0 9,1
			Löslichke	eit bei 700	0		
42 43 44 45 46 47	66,5 66,4 53,2 42,8 33,8 34,2	$\begin{array}{c} 33,5\\ 33,6\\ 46,6\\ 57,2\\ 66,2\\ 65,8\end{array}$	0,75 0,69 0,74 0,56 0,52 0,44	99,25,31,26,44,48,56	$ \begin{array}{r} 14,7\\20,4\\20,0\\19,5\\18,7\\18,2\end{array} $	1,47 2,04 2,00 1,95 1,87 1,82	3,4 4,7 4,6 4,5 4,3 4,2
			Löslichke	eit bei 600	0		
48 49 50	52,7 53,5 44,2	$47,3 \\ 46,5 \\ 55,8$	$1,20 \\ 0,91 \\ 0,49$	98,80 99,09 ,51	14,3 11,7 11,7	1,43 1,17 1,17	3,3 2,7 2,7
			Löslichke	eit bei 500	0		
52 53 54 55	51,9 51,6 50,6 52,0	48,1 48,4 49,4 48,0	$0,51 \\ 0,88 \\ 0,94 \\ 0,87$	99,49 ,12 ,06 ,13	1,7 2,6 5,2 1,7	0,17 0,26 0,52 0,17	$0,4 \\ 0,6 \\ 1,2 \\ 0,4$

Tabelle 1. Metallöslichkeit im Gleichgewicht Ca + 2NaCl \Rightarrow CaCl₂ + 2Na (bei 800°).

126 R. Lorenz und R. Winzer. Löslichkeit von Natrium und Calcium usw.

Die einzelnen Reihen geben die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur wieder, bei niederen Temperaturen konnten natürlich nur die Gemische von NaCl und CaCl₂ untersucht werden, die bei diesen Bedingungen noch homogen flüssig sind. [Zustandsdiagramm NaCl-CaCl₂, Menge.¹]

In Fig. 1 ist die Abhängigkeit der Löslichkeit bei 800° von der Zusammensetzung der Schmelze dargestellt, die Löslichkeit wächst mit der CaCl₂-Konzentration.

Der Einfluß der Zusammensetzung der Schmelze auf die Löslichkeit ist relativ klein gegen die starke Abhängigkeit von der Temperatur (Fig. 2). Hier ist die Größe der Löslichkeit des mit dem Eutektikum NaCl-CaCl₂ koexistenten Metallregulus als Temperaturfunktion dargestellt. Die Löslichkeits-Temperaturkurve der übrigen zusammengehörigen Metall- und Salzpaare verlaufen ganz entsprechend.

¹) O. MENGE, Z. anorg. u. allg. Chem. 72 (1911), 162.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1929.

R. Lorenz und R. Winzer. Das Gleichgewicht Calcium und Natrium usw. 127

Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. Nr. 18.

Das Gleichgewicht Calcium und Natrium mit ihren Chloriden unter Zusatz von Blei und Antimon zur Metallphase.

VON RICHARD LORENZ⁺ und ROBERT WINZER.

Mit 2 Figuren im Text.

Bei den bisher untersuchten Systemen mit homogener Metallund Salzphase verschoben indifferente Zusätze zu den Phasen in äußerst interessanter Weise Lage und Gestalt der Gleichgewichtsisothermen.¹)

Bei dem Gleichgewicht $Ca + 2NaCl \rightleftharpoons CaCl_2 + 2Na^2$) mußten diese Zusätze die im zusatzfreien Gleichgewicht herrschenden Zustände völlig verändern. Das für das System $Ca + 2NaCl \rightleftharpoons CaCl_2$ + 2Na im Bereich von 16—98 Mol- $^{0}/_{0}$ CaCl₂ nonvariante Gleichgewicht verliert die Bedingungen, denen es seine Existenz verdankt. Bei geeigneter Wahl der Konzentration fällt für die Metallphase die sehr große Mischungslücke³) weg, es entsteht ein System mit homogener Salz- und Metallphase, das nach früheren Überlegungen eine stetig gekrümmte Linie als Gleichgewichtskurve hat.

Voraussetzung zur Verwendung eines Stoffes als Zusatz zur Metallphase ist seine chemische Indifferenz gegen die Stoffe der Salzphase. Als Zusätze kamen Blei und Antimon zur Verwendung.

Zusatz von Blei zur Metallphase.

Beim Schütteln von reinem Pb mit NaCl, CaCl₂ und Gemischen konnte weder in der Metallphase Leichtmetall, noch im Salz PbCl₂ nachgewiesen werden. Blei bildet mit der Chloriden von Na und Ca Gleichgewichte, die unterhalb der Grenze der analytischen Nachweisbarkeit zugunsten der Bleibildung liegen.⁴)

³) R. LORENZ U. R. WINZER, Zustandsdiagramm Ca-Na, Z. anorg. u. allg. Chem. 179 (1929), 281.

4) R. LORENZ, VON HEVESY U. W. WOLFF, Z. phys. Chem. 74 (1910), 443.

¹) R. LORENZ, M.W.G., Leipzig 1927, S. 140ff.

²) R. LORENZ u. R. WINZER, Z. anorg. u. allg. Chem. 1S1 (1929), 193.

Auch bei diesen Systemen mit Zusätzen ist die Kenntnis der durch Schmelzdiagramme gekennzeichneten Zustände der Komponenten erforderlich, um Betrachtungen über das Gleichgewicht anstellen zu können.

Die Verhältnisse in der Salzphase sind im vorliegenden Falle unverändert.¹) Für die Beurteilung der Metallphase kommt das ternäre System in Betracht.

Das ternäre System Pb-Ca-Na.

Da dieses System nicht bekannt ist, mußte man sich hierüber erst einen Überblick verschaffen. Nach der Feststellung des Schmelzdiagrammes Ca-Na¹) sind jetzt die drei binären Systeme bekannt, so daß ein Einblick möglich ist.

Einige Abkühlungskurven im ternären System, die zu diesem Zwecke aufgenommen wurden, vervollständigten das Bild. Charakteristisch für die drei binären Systeme ist:

1. Pb-Na²) sind in allen Verhältnissen mischbar, bilden Verbindungen, Eutektica usw. Die Schmelzpunkte der Verbindungen hiegen unter 400^o, so daß bei den im nachfolgenden eingehaltenen Versuchstemperaturen von dieser Seite aus keine Ursache zum Auftreten einer Störung durch Phasenvermehrung gegeben war.

2. Pb-Ca³) sind ebenfalls in allen Verhältnissen mischbar, jedoch schmilzt das Bleicalcium PbCa bei 950°, die Verbindung PbCa₂ bei 1100°, so daß im Falle des Entstehens dieser Verbindungen das Auftreten einer festen Phase, die das Gleichgewicht nonvariant macht, gegeben war.

3. Na-Ca hat eine Mischungslücke von 1,5-90,0 Gew.- $^{0}/_{0}$ Ca, zieht also in den Gebieten des ternären Systems, die unter seiner Vorherrschaft stehen, ebenfalls eine Nonvarianz nach sich.

Eine Anwendung der GÜRTLER'schen Klärkreuzmethode, mittels der man aus den drei Diagrammen das ternäre in weitgehendem Maße konstruieren kann, verbot sich in diesem Falle wegen der Anwesenheit einer Mischungslücke, bei deren Existenz die für restlose Mischbarkeit in flüssigem Zustand gemachten Überlegungen nicht gelten. Es war jedoch anzunehmen, daß die Mischungslücke durch Pb-Zusatz verschwinden würde und dies wurde durch die Aufnahme

- ²) N. BAAR, Z. anorg. Chem. 70 (1911), 375.
- ³) H. MATHEWSON, Z. anorg. Chem. 50 (1906), 175.

¹⁾ R. LORENZ U. R. WINZER, l. c.

Das Gleichgewicht Calcium und Natrium mit ihren Chloriden usw. 129

von Abkühlungskurven von Legierungen, deren Zusammensetzung auf der Linie Pb, Ca 50%, Na 50% lagen, verfolgt.

Die Versuche wurden in gleicher Weise in zugeschweißten Bomben ausgeführt, wie dies bei der Feststellung des Ca-Na-Zustandsdiagrammes geschehen war.¹) Als Verschwinden der Mischungslücke wurde das Verschwinden des Haltepunktes bei 700° angesprochen, dessen regelmäßiges Auftreten das Kennzeichen des reinen Ca-Na-Diagrammes war.

Die Versuche ergaben ein rasches Schließen der Mischungslücke bei Pb-Zusatz. Von dieser Seite waren also durch Auftreten einer neuen Phase bei Vermeidung der Konzentrationen mit mehr als 12 Atom-% Leichtmetall keine Schwierigkeiten gegeben.

Standpunkt der Phasenregel.

Die durch den hohen Schmelzpunkt der Bleicalcide PbCa und PbCa₂ auftretende Phasenvermehrung war bei Konzentrationen, die ihr Auftreten bedingen, nicht zu umgehen.

Die Untersuchung konnte sich deshalb nur auf Konzentrationen an Leichtmetall erstrecken, die nicht über die Zusammensetzung des bei 630° schmelzenden Pb₃Ca gingen.

In diesem Falle sind koexistent: eine homogene Metallphase, eine homogene Salzphase und die gemeinsame Dampfphase. Nach der Phasenregel ein Dreiphasen-Vierkomponentensystem mit drei Freiheiten, Druck, Konzentration der einen Phase und Temperatur.

Gleichgewichtsversuche mit Zusatz von Blei.

Über die zur Untersuchung verwendeten Salze vgl. unsere frühere Arbeit.²)

Die Ausgangsmaterialien für die Metallphase waren Pb-Na-Legierungen größter Reinheit und genau bekannten Gehaltes.

Die Legierungen wurden bei der Herstellung in die Form gebracht, die zur nachherigen Verwendung am vorteilhaftesten erschien. Sehr reines Blei und blankes Natrium wurden im getrockneten und O_2 -freien Stickstoffstrom im Graphittiegel eingeschmolzen, völlig vermischt und unter Entfernung der Oxydschicht in Stangen gegossen. Als Gießform dienten Supremaxröhren geeigneten Lumens, die in einem senkrechten Röhrenofen auf 500°C erhitzt wurden. Die noch in der Legierung vorhandene geringe Oxydmenge setzte

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 183.

¹⁾ Vgl. die auf S. 127, Anm. 3 zitierte Arbeit von R. LORENZ und R. WINZER.

²⁾ R. LORENZ U. R. WINZER, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 193.

sich mit glatter Trennungsfläche oben an, Luftblasen wurden durch Klopfen entfernt. Nach dem raschen Erkalten resultierten völlig blanke Stangen von kristallinem Gefüge und völliger Homogenität. Analysen von Proben an verschiedenen Stellen des Materials stimmten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Bei Zusatz von mehr als 1 Gew.-% Na verliert das Blei seine Eigenschaften als Weichmetall völlig, es ist von grobkristallinem Bruch und hellem Klang. Die zu den Gleichgewichtsversuchen gebrauchten Mengen wurden durch Abdrehen der Stangen dosiert.

Die zur Einstellung und Fixierung des Gleichgewichtes in dem mit Pb versetzten System $Ca + 2NaCl \Rightarrow CaCl_2 + Na_2$ benutzte Anordnung war mit geringen Abänderungen die früher¹) gebrauchte.

Der Verschluß der Versuchsrohre mußte eine Änderung erfahren. Infolge der Reaktionsträgheit des im Blei gelösten Ca den eingeschlossenen Luftresten gegenüber entsteht hier beim Anheizen ein erheblicher Überdruck, der bei der hohen Versuchstemperatur die Rohre deformiert. Um den Überdruck herauszulassen, wurde die Versuchsröhre zunächst nicht völlig geschlossen, sondern am einen Ende zu einer Capillare ausgezogen, die am Ende nochmals verjüngt wurde. Die Capillare ragt beim Anheizen durch den Asbestpfropfen aus dem Ofen und wurde bei Erreichung der Versuchstemperatur zugeschmolzen. Die Trennung von Metall- und Salzphase erfolgte infolge des hohen spezifischen Gewichtes der Bleilegierung sehr schnell und vollständig.

Der Versuchsverlauf war analog dem beim System ohne Zusatz. Die Bleinatriumlegierung und die Salze wurden in das verschließbare Versuchsrohr eingewogen, das freie Ende des Supremaxrohres capillar ausgezogen und die Einstellung des Gleichgewichtes durch halbstündiges Schütteln bei Versuchstemperatur erreicht. Nach dem Abschrecken kamen Salz- und Metallphase zur Analyse.

In dem abgeschreckten Rohr bildete die Pb-Na-Ca-Legierung einen blanken Regulus mit glatter Trennungsfläche unter der unvernebelten, völlig weißen Salzphase. Aus der Salzschmelze wurde sofort die Analysenprobe genommen. Der Regulus wurde mechanisch und mit indifferenten Lösungsmitteln von der anhaftenden Salzschmelze befreit und ebenfalls analysiert. Der Regulus war völlig frei von Chlorid, die Salzphase unvernebelt.

1) Vgl. die S. 127 Anm. 2 zitierte Arbeit.

Das Gleichgewicht Calcium und Natrium mit ihren Chloriden usw. 131

Analyse.

Die Analyse von Blei-Calcium-Natrium-Legierung wurde nach einer von JELLINEK und CZERWINSKY¹) angegebenen Methode ausgeführt.

Die zur Beschleunigung der Lösung gewalzte und geeignet dosierte Legierung wurde auf ± 10 mg genau eingewogen und mit etwa 50 g Quecksilber amalgamiert. Das Amalgam wurde durch Kochen mit einem geringen Überschuß genau bekannter n/10-HCl zerlegt. Die Lösung des Leichtmetalles geht bei sehr bleireichen Legierungen ohne Quecksilber nicht oder nur sehr langsam vor sich, die Amalgame dagegen reagieren unter lebhafter H₂-Entwicklung in relativ kurzer Zeit. Die zur Lösung verwendete n/10-Säure wurde auf etwa 300 cm³ verdünnt und dieses Volumen durch Nachfüllen beim Kochen konstant gehalten. Ein Kugelrohr verhinderte das Mitreißen von Flüssigkeit durch entwickeltes Gas. Als Kriterium für das Ende der Reaktion wurde das sofortige Aufhören der Gas- bzw. Dampfentwicklung beim Entfernen der Flamme angesehen.

Eine wie beim Versuch verdünnte und erhitzte n/10-HCl (ohne Amalgam) änderte bei dreistündigem Kochen ihren Titer nicht. Die Zerlegung der Amalgame mit reinem Wasser verläuft sehr langsam, das ausfallende Ca(OH)₂ und CaCO₃ schützen vor weiterer Einwirkung und lassen das Ende der Reaktion nicht erkennen.

Nach der Zerlegung der Legierung wurde der Überschuß der Säure mit n/10-NaOH zurücktitriert unter Verwendung von Methylorange als Indikator. Der Säureverbrauch gibt die Summe Na + Ca in Äquivalenten, so daß nur noch ein Bestandteil bestimmt werden muß. Die Bestimmung des Calciums erfolgte nach dem Ansäuern und Abfiltrieren des Bleiamalgams durch Fällen als Oxalat und Wägen als Sulfat.

In der Salzschmelze (NaCl + CaCl₂) wurde in gleicher Weise das Calcium gefällt und bestimmt. Ihre Zusammensetzung konnte auch aus der Ausgangsmenge und dem Gleichgewichtszustand in der Metallphase rechnerisch ermittelt werden, beide Methoden fanden nebeneinander Verwendung.

Die Gleichgewichte und die Isothermen.

Die mit Zusatz von Blei bei 800°C ausgeführten Versuche und ihre Auswertung sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Sie teilen sich in 5 Reihen derart, daß die Metallphasen jeder Reihe den gleichen Zusatz von Blei besitzen. Als Maß des Zusatzes dient das Verhältnis Pb/Na+Ca in g-Atomen, so ist in der ersten Reihe Pb/Na+Ca = 15,8, in der zweiten 8,5 usw.

Die einzelnen Spalten der Tabelle 1 geben die Gleichgewichtszusammensetzung der Salz- und Metallphase in Mol bzw. Atom-%.

¹) K. JELLINEK und J. CZERWINSKY, Z. phys. Chem. 110 (1924), 199.

Tabelle 1.

Gleichgewicht Ca + 2NaCl \gtrsim CaCl₂ + 2Na (800°) mit Zusatz von Pb zur Metallphase.

Pb	Gleichgewicht					
Na + Na	(Atom bzw. Mol-º/0)					
in Atomen	Ca	Na	$CaCl_2$	NaCl		
15,8: 1	6,7 51,6 17,0 65,8 28,2 90,5	93,3 48,4 83,0 34,2 71,8 9,5	8,6 49,7 15,8 65,1 25,3 95,0	91,4 50,3 84,2 34,9 74,7 5,0		
8,5:1	3,0 8,8 32,3 46,4 79,7 86,8	97,0 91,2 67,7 53,6 20,3 13,2	3,5 15,8 33,0 47,3 79,2 86,4	96,5 84,2 67,0 42,7 20,8 13,6		
4,2:1	12,7 $14,0$ $17,1$ $26,9$ $41,0$ $56,4$ $76,7$ $80,1$ $83,9$ $85,3$ $91,5$ $93,7$ $96,3$	87,3 86,0 82,9 73,1 59,0 43,6 23,3 19,9 16,1 14,7 8,5 6,3 3,7	6,0 5,5 9,6 16,0 19,0 28,1 46,3 47,5 49,2 52,0 64,9 67,5 80,9	94,0 94,5 90,4 84,0 81,0 71,9 53,7 52,5 50,8 48,0 35,1 32,5 19,1		
3,3: 1 2,1: 1	20,4 21,9 49,3 66,1 67,4 72,9 84,3 96,2 23,1 28,9 32,4 70,0 78,1 79,0 80,2 90,0	79,6 78,1 50,7 33,9 32,6 27,1 15,7 3,8 76,9 71,1 67,6 30,0 21,9 21,0 18,8 10 0	7,1 9,0 21,9 30,9 32,0 37,7 48,0 72,9 5,9 8,8 11,3 30,9 38,1 37,0 38,8 49 8	92,9 91,0 78,1 69,1 68,0 62,3 52,0 27,1 94,1 91,2 88,7 69,1 61,9 63,0 61,2 50,2		

Unter Atom-% Na bzw. Ca in der Metallphase ist natürlich das Verhältnis Na/Na + Ca bzw. Ca/Na + Ca in g-Atomen verstanden, ohne Berücksichtigung des Verdünnungsmittels. Die Ermittlung

Das Gleichgewicht Calcium und Natrium mit ihren Chloriden usw. 133

des Verhältnisses Pb/Na+Ca dagegen erfolgt aus der Analyse des Metallregulus, d. h. der Legierungseinwage und dem Säureverbrauch für das Gesamtalkali.

In der graphischen Darstellung (Fig. 1) sind durch die experimentell gefundenen Gleichgewichtspunkte jeder der fünf Versuchsreihen die entsprechenden Gleichgewichtskurven gelegt.



Atom % Ca

Fig. 1. Gleichgewichtsisothermen mit Bleizusatz.

Der Vergleich der einzelnen Versuchsreihen in Tabelle 3 und die Betrachtung der diese Werte zusammenfassenden Gleichgewichtskurven zeigen:

1. die Verschiebung des Gleichgewichtes $Ca + 2NaCl \neq CaCl_2 + Na_2$ durch Bleizusatz,

2. die Ungültigkeit des idealen Massenwirkungsgesetzes für dieses System.

1. Verschiebung des Gleichgewichtes.

Die untere Grenze des Pb-Zusatzes ist nach den einleitenden Uberlegungen durch die Zusammensetzung des Bleicalcids Pb_3Ca gegeben. Eine obere Grenze für die Verdünnung besteht nicht, das Verhältnis Pb/Na + Ca kann beliebig groß gewählt werden. Bei der Vergrößerung des Pb-Zusatzes zu dem mit Zusatz von Blei verschenen Gleichgewicht $Ca + 2NaCl \rightleftharpoons CaCl_2 + Na_2$ wird die Lage der Gleichgewichtskurve in der Richtung der Natriumbildung verschoben. Die Verschiebung ist für gleiche hinzugefügte Mengen etwa gleich groß und strebt einem Endwert, der maximalen Verdünnung zu, den sie bei Pb/Ca + Na etwa 8 erreicht. Von diesem Wert des Verhältnisses ab ändert ein weiterer Zusatz von Blei die Lage der Gleichgewichtskurve nicht mehr.

Jeder einzelnen Verdünnung der Metallphase des Gleichgewichtes mit Blei, d. h. jedem einzelnen Verhältnis von Pb/Ca + Na entspricht eine ganz bestimmte Lage der Gleichgewichtskurve. Über Pb/Ca + Na etwa 8 werden die Unterschiede der Lagen des Gleichgewichtes außerordentlich klein, der maximal verschiebende Zusatz ist erreicht.

2. Ungültigkeit des idealen Massenwirkungsgesetzes.

Die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Phasen läßt sich in dem noch nicht maximal verschobenen Gleichgewicht nicht durch das ideale M.W.G. ausdrücken. Dieses Gesetz erfordert die Konstanz des Ausdruckes:

 $\frac{[\operatorname{Na}]^2 \cdot [\operatorname{CaCl}_2]}{[\operatorname{Ca}] \cdot [\operatorname{NaCl}]^2} = C \text{ in Atomen bzw. Molen.}$

Hierbei werden die Dichten der Salzgemische als unveränderlich, und die Dichten der Bleilegierungen verschiedener Konzentration ebenfalls als konstant angenommen. Für CaCl₂ ist nur die Dichte bei Zimmertemperatur bekannt, die der von NaCl nahe liegt; die Gehalte der Bleilegierung an Leichtmetall sind gewichtsmäßig sehr klein.

Die graphische Darstellung des Kurvenverlaufes bei dem Bestehen obiger Beziehung zwischen den Phasenzusammensetzungen im Gleichgewicht ist eine zur Diagonale des Quadrates symmetrisch liegende gleichseitige Hyperbel.

Der Verlauf der Gleichgewichtskurven in den noch nicht maximal verschobenen Systemen entspricht diesen Forderungen nicht.

Die Ungültigkeit des idealen M.W.G. läßt sich auf zwei Arten beweisen:

1. durch graphische Darstellung,

2. durch den Vergleich der C-Werte $\frac{[Na]^2 \cdot [CaCl_2]}{[Ca] \cdot [NaCl]^2} = C$ untereinander und in den einzelnen Versuchsreihen.

Das Gleichgewicht Calcium und Natrium mit ihren Chloriden usw. 135

Die Unsymmetrie der Gleichgewichtskurven bei verschiedenen Zusätzen von Blei tritt ohne weiteres in Erscheinung, ihre Größe wird deutlicher bei der Einzeichnung einer Hyperbel mit der Gleichung

$$\frac{x^2}{1-x}\cdot\frac{1-y}{y^2} = C,$$

wobei der C-Wert aus dem auf der Quadratdiagonale liegenden Äquivalenzpunkt berechnet und x als Variable von 0—100 verwendet wird.

Atom-º/a	Atom-º/a	Mol-º/a	Mol-%	Na · CaCl.	[Na]2 · [CaCl.]			
Ca	Na.	CaCl	NaCl	Ca·NaCl	[Cal · [NaCi]2			
	214	Guorg	11001	00 11001	[[ca] [riaci]			
Pb								
1. $\overline{\text{Na} + \text{Ca}}$ (in Atomen) = 2,1.								
10.0	90.0	2.5	97.5	0.231	1 0 213			
20.0	80.0	5.0	95.0	0.211	0,177			
30.0	70.0	9.0	91.0	0.231	0.178			
40.0	60.0	13.0	87.0	0,224	0.154			
50.0	50,0	18,5	81,5	0,227	0,139			
60.0	40,0	24,0	76,0	0,210	0,110			
70,0	30,0	31,0	69,0	0,193	0,084			
80,0	20,0	39,0	61,0	0,160	0,052			
90,0	10,0	50,0	50,0	0,116	0,022			
95,0	5,0	61,5	38,5	0,084	0,011			
		Dh						
	2.	TU	(in Atom	en) = 3,3.				
		Na + Ca	200		Tanke () Top			
10,0	90,0	3,5	96,5	0,327	0,304			
20,0	80,0	7,0	93,0	0,301	0,258			
30,0	70,0	11,0	89,0	0,289	0,227			
40,0	60,0	16,0	84,0	0,286	0,204			
50,0	50,0	21,0	79,0	0,266	0,168			
60,0	40,0	27,0	73,0	0,247	0,135			
70,0	30,0	35,0	05,0	0,231	0,074			
80,0	20,0	43,0	50,5	0,191	0,008			
90,0	10,0	50,0	44,0	0,100	0,032			
95,0	5,0	70,0	30,0	0,123	0,021			
Pb								
	8.	Na + Ca	(in Atom	en) = 4, 2.				
10,0	90,0	4,5	95,5	0,424	0,400			
20,0	80,0	8,5	8,5	0,372	0,324			
30,0	70,0	13,0	87,0	0,349	0,280			
40,0	60,0	18,0	82,0	0,329	0,242			
50,0	50,0	24,0	76,0	0,316	0,207			
60,0	40,0	31,0	69,0	0,306	0,174			
70,0	30,0	38,5	61,5	0,269	0,130			
80,0	20,0	48,0	52,0	0,231	0,089			
90,0	10,0	60,0	40,0	0,166	0,042			
95,0	5,0	75,0	25,0	0,158	0,031			

Tabelle 2.

=

Zum Vergleich der Werte des Ausdruckes [Na]² · [CaCl₂] der [Ca] · [NaCI]2 ' nach den Forderungen des idealen M. W. G. eine Konstante darstellen sollte, sind aus den Gleichgewichtskurven für die verschiedenen Zusatzgrade in gleichen Abständen Punkte entnommen und die C-Konstante berechnet worden (Tabelle 2).

Der Vergleich der Tabellen zeigt außer der regelmäßigen Abnahme des C-Wertes mit steigendem Ca-Gehalt in den einzelnen Reihen eine bemerkenswerte Abhängigkeit dieses Ausdruckes von dem Zusatzgrad. Bei wachsendem Zusatz wird die Veränderlichkeit des C-Wertes in den einzelnen Meßreihen kleiner, die Kurven symmetrischer.

Bei der maximalen Verschiebung (Kurve M in Fig. 1) ist das ideale M.W.G. erfüllt, die Konstante ist 1, die Gleichgewichtskurve eine Gerade senkrecht zur Äquivalenzdiagonalen des Quadrates. Als Gesamtergebnis gilt also:

Die Gleichgewichtslage des in der Metallphase noch nicht maximal mit Pb verschobenen Gleichgewichtes $Ca + 2 NaCl \neq CaCl_{a}$ + Na, entspricht nicht den Forderungen des idealen M.W.G.

Bei einem Zusatz zur Metallphase mit Blei über das Verhältnis Pb/Na + Ca etwa 8 ist das ideale M.W.G. erfüllt.

K. JELLINEK und I. CZERWINSKY¹), die ebenfalls Gleichgewichtsmessungen im System Ca + 2NaCl = 2Na + CaCl, ausführten, kommen zu einer abweichenden Formulierung des Massenwirkungsgesetzes für diese Verhältnisse. Dem Vergleich der Ergebnisse Jelli-NEK's und CZERWINSKY's mit unseren Messungen wird ein besonderer Abschnitt in dieser Zeitschrift gewidmet werden. Hier wird nur der spezielle Fall der Anwendung des M.W.G. auf das unter Zusatz von Blei gemessene Gleichgewicht $Ca + 2 NaCl \rightleftharpoons CaCl_{\bullet} + 2 Na$ besprochen.

JELLINEK und CZERWINSKY formulieren das M.W.G. für diesen Fall:

$$\frac{\text{Atom} \cdot {}^{0}/_{0} \text{ Na} \cdot \text{Mol} \cdot {}^{0}/_{0} \text{ CaCl}}{\text{Atom} \cdot {}^{0}/_{0} \text{ Ca} \cdot \text{Mol} \cdot {}^{0}/_{0} \text{ NaCl}} = C,$$

machen also (ebenfalls unter Vernachlässigung der Dichten) die Annahme, daß in der Salzschmelze NaCl als Doppelmolekül, CaCl, dagegen monomolekular auftritt und gleichzeitig in der Metallphase das Natrium als Doppelmolekül, das Calcium einatomig im flüssigen Blei gelöst ist. Für die Richtigkeit der ersten Annahme führen JELLINEK und CZERWINSKY die Messungen von JAEGER²) an, der für

¹) K. JELLINEK u. I. CZERWINSKY, Z. phys. Chem. **110** (1924), 212. ²) JAEGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **101** (1917), 1.

Das Gleichgewicht Calcium und Natrium mit ihren Chloriden usw. 137

NaCl einen abnorm kleinen Wert für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung findet; für $CaCl_2$ fehlen die entsprechenden Daten. JAEGER sagt in seiner Zusammenfassung (Punkt 4) ausdrücklich: "Es wurde hervorgehoben, daß aus den abnorm kleinen Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie bei geschmolzenen Salzen keineswegs auf einen hohen Assoziationsgrad dieser Salze geschlossen zu werden braucht . . ." Für die zweite Annahme, daß Calcium einatomig, Natrium als Doppelmolekül im Blei gelöst ist, führen JELLINEK und CZERWINSKY an, daß bei Legierungen von Blei mit wenig Leichtmetall nur Verbindungen vom Typus Pb_nCa und Pb_nNa₂ bekannt sind. Ob diese Verhältnisse aus der festen Phase auf den schmelzflüssigen Zustand zu übertragen sind, erscheint fraglich. Jedenfalls ist nach der Formel

$$\frac{\text{Atom} \cdot ^{0}/_{0} \text{ Na} \cdot \text{Mol} \cdot ^{0}/_{0} \text{ CaCl}_{2}}{\text{Atom} \cdot ^{0}/_{0} \text{ Ca} \cdot \text{Mol} \cdot ^{0}/_{0} \text{ NaCl}} = C$$

ebenfalls die Konstante des M.W.G. berechnet worden (vorletzte Spalte der Tabelle 2). Sie zeigt den gleichen Gang wie die des normalen M.W.G. und ist für verschiedene Zusatzmengen durchaus nicht konstant.

Zusatz von Antimon zur Metallphase.

Die Eignung des Antimons als Zusatzmittel für die Metallphase wurde durch Schütteln des Metalles mit den Chloriden von Natrium und Calcium erwiesen, die Metallphase war nach den Versuchen frei von Leichtmetall, in der Salzschmelze konnte Antimon nicht nachgewiesen werden.

Vor der Untersuchung des mit Sb versetzten Gleichgewichtes mußte die gleiche Betrachtung für die durch die Schmelzdiagramme gekennzeichneten Zustände der Komponenten angestellt werden, wie bei dem Zusatz von Blei.

Die Verhältnisse in der Salzphase $CaCl_2 + NaCl$ sind nicht geändert.

Die Zustandsdiagramme Na-Sb¹) und Ca-Sb²) lassen das Bestehen einer homogenen Metallphase nur bei sehr großem Antimongehalt zu. Zur Ausgangslegierung Sb-Na konnte nur eine solche Konzentration an Leichtmetall gewählt werden, daß die entstehende ternäre Legierung Sb-Na-Ca bei 800°C bestimmt flüssig und homogen ist.

¹) C. H. MATHEWSON, Z. anorg. Chem. 50 (1906), 184.

²) L. DONSKY, Z. anorg. Chem. 57 (1908), 217.

Das mit Sb versetzte Gleichgewicht Ca $+ 2 \operatorname{NaCl} \rightleftharpoons \operatorname{CaCl}_2 + \operatorname{Na}_2$ war von CARON¹) bearbeitet worden. CARON stellte durch Umsetzen von Sb-Na-Legierungen mit CaCl₂ im Schmelzfluß die Bildung einer Pb-Ca-Na-Legierung fest. Da in dieser Arbeit die Angabe der Zusammensetzung der koexistenten Salzschmelze oder der Ausgangsmischung fehlt, konnte kein Vergleich mit den hier gefundenen Werten stattfinden. CARON findet ebenfalls, daß nur Legierungen mit sehr kleinem Leichtmetallgehalt bei 800-900° homogen flüssig sind.

Gleichgewichtsversuche.

Die Ausgangslegierung wurde in gleicher Weise wie die Pb-Na-Legierung hergestellt.

Reines Antimon und blankes Natriummetall wurden im Graphittiegel unter gereinigtem Stickstoff legiert und in Stangen gegossen.

Die zur Ausgangsmischung benutzten Salze $CaCl_2 + NaCl$ sind von gleichem Reinheitsgrad wie bei den früheren Versuchen.

Die Einstellung und Fixierung des Gleichgewichtszustandes erfolgte in genau der gleichen Weise wie bei den Versuchen über das mit Pb versetzte System. Die Trennung von Metall- und Salzphase war sehr schnell und vollständig, der blanke Sb-Na-Ca-Regulus war frei von Chlorid, die Salzphase rein weiß und unvernebelt. Die Art der Berechnung folgt zwanglos aus dem Beispiel für die Versuche im mit Blei versetzten Gleichgewicht.

Es wurde nureine Versuchsreihe mit dem Verhältnis Sb/Na+Ca=39,3 durchgeführt, da bei einem höheren Gehalt an Leichtmetall nach den Überlegungen am Beginn dieses Abschnittes die Homogenität der Metallphase bei 800°C in Frage gestellt war. (Tabelle 3.)

	Gleichgewicht						
VersNr.	Ca Atom-º/o	Na Atom-º/ ₀	CaCl ₂ Mol-º/o	NaCl Mol-º/0			
1	2,9	97,1	7,6	92,4			
2	10,3	89,7	25,2	74,8			
3	12,1	87,9	24,0	76,0			
4	20,2	79,8	39,3	60,7			
5	24,6	75,4	44,0	56,0			
6	36,6	63,4	57,5	42,5			
7	49,2	50,8	66,0	34,0			
8	64,7	35,3	82,0	18,0			
9	70,6	29,4	82,8	17,2			
10	87,0	13,0	93,2	6,8			

Tabelle 3.

¹) A. CARON, Lieb. Ann. 111 (1859), 114.

Das Gleichgewicht Calcium und Natrium mit ihren Chloriden usw. 139

Die graphische Darstellung der Meßwerte ergibt Fig. 2. Der Verlauf der Gleichgewichtskurve ist symmetrisch zur Äquivalenzdiagonalen, eine Erscheinung, die bei den großen Zusätzen zu erwarten war. Die Kurve stellt den Verlauf des in der Metallphase durch Sb maximal verschobenen Gleichgewichtes $Ca + NaCl \rightleftharpoons$ $CaCl_2 + Na_2$ dar.



Atom % Ca

Fig. 2. Gleichgewichtslage beim Zusatz von Antimon.

Die Endlage der Verschiebung, die Maximalverschiebung, ist bei verschiedenen Zusatzmitteln verschieden. Diese Beobachtung deckt sich mit den von LORENZ und seinen Mitarbeitern gefundenen Tatsachen.

Ein Zusatz zur Salzphase konnte bei dem untersuchten System Ca + 2 NaCl \rightleftharpoons CaCl₂ + Na₂ nicht in Frage kommen, da alle Salze sich an der Reaktion mehr oder weniger beteiligen.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli.

Reduktion von Aceton durch Magnesium in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid.

Von M. I. USCHAKOW.

Mit 4 Figuren im Text.

Es ist bekannt, daß in einigen Fällen die Reduktion durch verschiedene sich in Lösung befindende anorganische Salze aktiviert werden kann. So geben H. HILLGER und O. CROCKERS¹) an, daß metallisches Aluminium keinen Wasserstoff aus Alkoholen zu verdrängen imstande ist. Wird aber in dem Alkohol Aluminumchlorid (oder FeCl₃, SnCl₄, HgCl₂ und dergleichen) gelöst, so entsteht unter Wasserstoffbildung ein Alkoholat.

Nach HOLLEMAN²) wird Pinakon aus Aceton durch Einwirkung von Magnesium auf eine Lösung von Sublimat in Aceton dargestellt. HOLLEMAN nimmt an, daß die Aktivierung durch die Bildung von Magnesiumamalgam bedingt ist. Es wird aber bei der Reaktion MgCl₂ gebildet, das sicherlich auch nicht ohne Einfluß bleibt.

Aus den Patenten der Firma BAYER & Co.³) ist ersichtlich, daß wasserfreie Magnesium- und Aluminium-Halogensalze die Reduktion von Ketonen zu Pinakonen aktivieren können, denn in diesen Patenten wird ein Zusatz von Halogen "als Katalysator" bei der Reduktion von Ketonen durch Magnesium und Aluminium und deren Amalgame empfohlen.

Endlich haben M. GOMBERG und W. BACHMANN⁴) ein Verfahren zur Reduktion von Carbonylverbindungen vermittels Magnesium in Anwesenheit von MgJ₂ und MgBr₂ beschrieben.

In der vorliegenden Untersuchung wurde ein Versuch gemacht, den Mechanismus der Reduktion von Aceton zu Pinakon durch die Kombination zweier Verbindungen — AlCl₃ und Mg —, welche unabhängig von den angeführten Arbeiten gefunden war, aufzuklären.⁵)

¹) H. HILLGER u. O. CROCKERS, Am. Chem. Journ. 19, 37 u. 597.

²) HOLLEMAN, Rec. Trav. Pays-Bas 25 (1906), 206.

³) D. R. P. 241896 (1911), 251330 (1912), 251331 (1912).

⁴) M. GOMBERG u. W. BACHMANN, Am. Chem. Soc. 49 (1927), 236 u. 2581; 50, 2762.

⁵) Es wurde qualitativ festgestellt, daß die Kombination dieser Verbindungen AlCl₃-Mg nicht nur auf Aceton, sondern auch überhaupt auf Ketone, Bei der Einwirkung von Magnesium auf eine wasserfreie Lösung von Aluminiumchlorid in Aceton wird viel Wärme entwickelt, und die Flüssigkeit gerät schnell ins Sieden. Bei Reduktionen von konzentrierten Lösungen kann man bei höheren Temperaturen auf Kondensationserscheinungen von Aceton durch Aluminumchlorid stoßen. Um stärkeres Erhitzen zu vermeiden, kann man zur Reaktionsmischung absoluten Äther zufügen. Unter dieser Bedingung kann man die Reaktion so gelinde durchführen, daß die Lösung ganz farblos bleibt.

Versuch. 1_{10} Mol frisch bereiteten Aluminiumchlorids wurde (unter Kühlung) in 35 cm³ absol. Äthers gelöst und langsam 32,9 cm³ wasserfreien Acetons (0,45 Mol) zugefügt. Die anfänglich ausfallende Verbindung löst sich in dem Überschuß von Aceton wieder auf und das Gemisch besteht am Ende aus zwei Schichten. Es wurden nun 2 g (3_{40} Atome machen 1,83 g aus) gepulvertes Magnesium eingetragen.

Nach einiger Zeit erscheint in der untersten Schicht, in der die Reaktion vor sicht geht, ein weißer, kristallinischer Niederschlag, der allmählich die ganze Lösung in einen Kristallbrei verwandelt. Später verschwinden diese Kristalle wieder und es bleibt in der untersten Schicht eine schwere, farblose Lösung. Die Reaktion hört fast gänzlich auf, und um sie zu Ende zu führen, wurde der Kolben in ein auf 35-40° vorgewärmtes Bad 40 Minuten lang gestellt. Die erhaltene Verbindung wurde durch Eis zerstört, von etwas unverändertem Magnesium abfiltriert und in einem Extraktor mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers verbleiben Kristalle des Pinakonhexahydrats. Ausbeute: 5 g. Der weiße, kristallinische, sich im Anfang der Reaktion bildende Niederschlag enthält Magnesium, Aluminium, Chlor und organische Substanz. Seine Zusammensetzung ist nicht konstant, denn nach Auflösen in Aceton, aus welchem er durch Äther, Benzol oder Petroläther wieder gefällt werden kann, wird sein Chlorgehalt herabgesetzt. In verschiedenen hergestellten Präparaten wechselte der Chlorgehalt von 39,3 bis auf 35,3%.

Wir untersuchten die Lösungen von Aluminiumchlorid in Aceton und studierten die Kinetik ihrer Reduktion; dabei konnten wir feststellen, daß wir es mit einer Reaktion zwischen Ionen zu tun hatten.

Sie läßt sich mit der Verdrängungsreaktion von Kupfer aus einer

Aldehyde, Äther, Ester, Säureanhydride, Anilin und Pyridin reduzierend wirkt. Die reduzierenden Eigenschaften folgender Paare — AlBr₃—Mg, AlCl₃—Al, AlBr₃—Al, ZnBr₂—Mg, — wurden qualitativ nachgewiesen.

wäßrigen Kupfersulfatlösung durch Zink oder Eisen vergleichen. Wohl entsteht hier bei der Reduktion des hydratisierten Kupferions $[Cu(OH_2)_4]^{"}$ metallisches Kupfer, da letzteres nicht imstande ist, Wasser zu reduzieren. Wenn aber Magnesium auf eine Lösung von Aluminiumchlorid in Aceton einwirkt, werden die Ionen von Aluminiumacetonat, z. B. $[Al(O=C < CH_3)_6]^{"}$, indem sie drei Elektronen vom Magnesium aufnehmen, nicht zu metallischem Aluminium verwandelt, sondern es wird das Aceton in der inneren Sphäre des komplexen Kations reduziert.

$$[Al.6Ac]^{\cdots} \longrightarrow \begin{bmatrix} Al_2 \begin{pmatrix} -0 - C < CH_3 \\ CH_3 \\ -0 - C < CH_3 \\ CH_3 \end{pmatrix}_6 Ac \end{bmatrix}^{1}$$

Durch Wasser wird diese Verbindung zu Pinakon gespalten.

Um diese Erklärung zu begründen, war es notwendig, die Anwesenheit von Ionen in Lösungen von Aluminiumchlorid in Aceton nachzuweisen. In der Chemie der wäßrigen Lösungen wird die Anwesenheit von Ionen durch die elektrische Leitfähigkeit, sowie durch Austauschreaktionen zwischen Ionen bewiesen. Wir bedienten uns beider Methoden.

Aluminiumchlorid-acetonat.

Bei direktem Auflösen von Aluminumchlorid in Aceton entstehen gefärbte Lösungen. Um dies zu vermeiden, wurden die Lösungen, die zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt waren, aus Al₃Cl₉.5 Ac in folgender Weise hergestellt: $1/_{10}$ Mol frisch bereiteten AlCl₃ wurden in absolutem Äther aufgelöst. Wird der Zutritt von Feuchtigkeit aus der Luft vermieden, so entsteht dabei eine ganz klare Lösung. Es werden nun langsam unter Umschütteln $2/_{10}$ Mol entwässertes Aceton (über CuSO₄ getrocknet und abdestilliert) zugegossen. Dabei erwärmt sich die Lösung und es fällt eine weiße Verbindung aus. Der unter vermindertem Druck abfiltrierte Niederschlag wurde dreimal mit absolutem Äther unter sorgfältigem Feuchtigkeitsabschluß gewaschen und während 20—30 Minuten im Vakuum gehalten, um allen absorbierten Äther zu entfernen. Der Analyse nach kann man dieser Verbindung die Formel Al₃Cl₉.5 CH₃COCH₃ zuschreiben.

142

¹) Durch "Ac" wird hier sowie überall im folgenden ein Molekül Aceton bezeichnet.

Berechnet für Al_aCl_a · 5 Ac: Cl 46,23°/0; C 26,08°/0; H 4,35°/0; Ac 42,03°/0.

Gefunden:

1. Cl 46,24⁰/₀; C 25.32⁰/₀; H 4,49⁰/₀; Ac 40,76⁰/₀ 2. Cl 46,15⁰/₀; C 25,32⁰/₀; H 4,56⁰/₀; Ac 40,55⁰/₀.

Schmelzpunkt 110-114°. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich bei längerem Stehen.

Elektrische Leitfähigkeit der Aluminiumchloridlösung in Aceton.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde nach der gewöhnlichen Kompensationsmethode mit Telephon bestimmt. Für die Messungen wurde der auf Fig. 1 abgebildete Apparat gebraucht. Die Öffnung A wurde durch einen mit CaCl₂-Rohr versehenen Kautschukpfropfen verschlossen; die Seitenrohre B und C waren miteinander durch ein Chlorcalcium enthaltendes Y-Rohr vereinigt. Durch Aufdrücken einer Gummibirne, die mit dem mittleren Fort-

satz des Y-Rohres verbunden war, konnte die Lösung aus den seitlichen Gefäßen in die mittlere Kugel übergeführt werden, wo sie mit dem zugesetzten Aceton vermischt wurde. Die Elektroden waren aus Platin und platiniert. Die Widerstandskapazität des Gefäßes wurde aus der elektrischen Leitfähigkeit einer 1/10-n wäßrigen Kaliumchloridlösung bei 18º berechnet: sie war 70,2700 gleich.

Das Gefäß wurde vor dem Eintragen der Aluminiumchloridlösung mit trockenem Aceton

4 С

Fig. 1.

und absolutem Äther gewaschen und trockene Luft durchgeblasen. Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurden bei 0º durchgeführt.

Für Bereitung der AlCla-Lösung wurde ein besonders sorgfältig hergestelltes Al₃Cl₉.5Ac benutzt. Es enthielt 46,20% Chlor. Es wurde Aceton "Für Analyse" der Firma KAHLBAUM verwendet. Nach dreiwöchentlichem Trocknen über wasserfreiem Kupfersulfat wurde es destilliert. Kp. - 55,5° bei 744,5 mm Druck; spez. elektrische Leitfähigkeit -0,80.10-61); d^{20,5}, -0,7913. Bei Messungen der spezifischen Leitfähigkeit wurde Aceton zur Verdünnung aus einer Bürette zugegossen. Um sich der vollständigen Einheitlichkeit der Lösung

¹) KAHLENBERG U. LINCOLN geben für Aceton [Journ. of physical. Chem. 3 (1899), 26], eine spez. Leitfähigkeit von 5,4 · 10⁻⁶, KOBOSEW (Ж. 36, 251) -2,19.10-7 und -1,38.10-7 an.

M. I. Uschakow.

zu versichern, wurde die Messung nach nochmaligem Umschütteln wiederholt. In einem speziellen Versuch wurde festgestellt, daß die Leitfähigkeit sich mit der Zeit (während 5 Stunden) nicht ändert.

Die auf der Fig. 2 und der Tabelle 1 angeführten Werte charakterisieren die Veränderungen der spez. Leitfähigkeit mit der Verdünnung. Tabelle 1.

/0 AlCl3	$K \cdot 10^4$	% AlCl ₃	$K \cdot 10^4$	% AlCl ₃	$K \cdot 10^4$	º/o AlCl3	$K \cdot 10^4$
36,48	128,0	25,69	259,5	23,19	277,5	$\begin{array}{c} 17.31 \\ 16.14 \\ 15.12 \\ 14.22 \end{array}$	296,4
31,65	193,5	25,02	265,0	22,19	283,6		294.2
27,95	238,5	24,38	269,7	20,24	293,0		290,9
26,40	253,9	23,77	273,7	18,66	296,7		286,3

Die größte Leitfähigkeit besitzt die Lösung, die auf 1 Mol AlCl₃ etwa 10 Mol Aceton enthält. In dieser Lösung ist die spezifische



Fig. 2. Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom AlCl₃-Gehalt.

Leitfähigkeit $2^{1}/_{2}$ mal so groß, wie in einer $^{1}/_{10}$ n-Kaliumchloridlösung.

Beweis von Chlorionen in Acetonlösungen.

Die Anwesenheit von Cl-Ionen wurde außerdem nach der zweiten angegebenen Methode in folgender Weise festgestellt. Es ist bekannt, daß NaJ, KCNS und NH₄CNS in Aceton gut löslich sind, NaCl und NH₄Cl dagegen gar nicht und KCl nur schwer. Es konnte vorausgesagt werden, daß beim Zusammen-

gießen von Acetonlösungen der erstgenannten wasserfreien Salze mit einer Lösung von AlCl₃ in Aceton sich Niederschläge bilden würden, was auch wirklich der Fall war. Die Fällung des Cl'-Ions als Natriumchlorid wurde quantitativ untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Reaktion nach folgender Gleichung verläuft:

 $[Al \cdot 6Ac]Cl_3 + 3NaJ = [Al \cdot 6Ac]J_3 + 3NaCl.$

Für quantitative Bestimmungen wurde ein Präparat von Al_3Cl_95Ac mit einem Chlorgehalt von $46,330/_0$ gebraucht. 0,2--0,3 g Acetonat wurden in 5 cm³ Aceton gelöst und 6 cm³ einer gesättigten
Lösung von Natriumjodid in Aceton zugegossen. Die ersten Tropfen der NaJ-Lösung rufen eine kirschrote Färbung hervor, die bei weiterem Zusatz der Lösung hellgelb wird. Sogleich oder nach einiger Zeit bildet sich ein Niederschlag von Natriumchlorid. Nach einer Stunde ist das Salz vollständig ausgefällt, seine Färbung ist jetzt intensiv orangerot. Der Zutritt von Feuchtigkeit muß sorgfältig vermieden werden. Das abgeschiedene Natriumchlorid wurde durch ein ALLIHNsches Rohr von der Lösung getrennt, achtmal mit Aceton gewaschen und bei 110° getrocknet. Die Bestimmung des Cl-Gehaltes ergab den für NaCl zu erwartenden Wert.

Das Hexaacetonat des Aluminiumjodids.

Aus der vom Natriumchlorid abfiltrierten Lösung schied sich über konz. Schwefelsäure zuerst Natriumjodid aus, und dann dunkelgrüne Nadeln, welche 55,77 und 55,65% Jod enthielten.

Al.5Ac. J₃ entsprechen 54,53% J, Al.6Ac. J₃ 50,36% J.

Werden diese Kristalle mit einem Jodgehalt von 55,7% während etwa 4 Stunden in einem trockenen, mit Acetondämpfen gesättigten Luftstrom gehalten, so wird Aceton angelagert und der Jodgehalt sinkt auf 51,24 bis 51,33% Jod.

Diese Beobachtungen lassen uns annehmen, daß beim Verdunsten einer Lösung von Aluminiumchlorid in Aceton, aus welcher die Chlorionen durch Natriumjodid ausgefällt sind, eine neue Verbindung, das Hexaacetonat des Aluminiumjodids, [Al·6Ac]·J_a, entsteht.

Die Kinetik der Reduktion.

Es ist aus der Kurve der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit (Fig. 2) zu sehen, daß die Ionenkonzentration mit der Verdünnung erst wächst und, nachdem ein bestimmtes Maximum erreicht ist, wieder fällt. Wird die in der Acetonlösung des Aluminiumchlorids befindlichen Ionen durch Magnesium reduziert, so muß die Reaktion mit anwachsender Ionenkonzentration immer schneller vor sich gehen, wie es vom Massenwirkungsgesetz gefordert wird.

Wenn man also die Geschwindigkeit der Reaktion in Lösungen mit verschiedenem Aluminiumchloridgehalt mißt und die Konzentration des letzteren allmählich immer kleiner annimmt, so muß, falls die Reduktion der Ionen durch Magnesium bewirkt wird, die Reduktionskurve analog der spezifischen Leitfähigkeitskurve verlaufen.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd, 183.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde in folgender Weise gemessen. Eine genau abgewogene Acetonatmenge - Al₃Cl₉.5 Ac, etwa 3,5 g - wurde in einen Kolben mit drei Öffnungen (für einen Rückflußkühler, einen Tropftrichter mit Säure und für ein Zuleitungsrohr für CO₂) gebracht, etwas wasserfreies Aceton aus einer Bürette zugegossen (seine Menge wechselte in verschiedenen Versuchen) und nach Auflösen des Acetonats eine gewogene Menge Magnesium eingeführt. Der Reaktionskolben mit dem durch ein Chlorcalciumrohr



verschlossenen Kühler wurde darauf in ein Bad bei $40^{\circ} + 1^{\circ}$ gebracht und die Reaktion genau nach 30 Minuten durch Eintauchen des Kolbens in Eiswasser unterbrochen. Das unverbrauchte Magnesium wurde durch 10% ige Salzsäure gelöst und aus dem gesammelten Wasserstoffvolumen sein Gewicht bestimmt. Um die bei der stürmischen Zerlegung des Reaktionsgemisches durch Salzsäure fortgerissenen Ace-

tondämpfe aufzufangen, wurde das entweichende Gasgemisch durch eine Waschflasche mit konzentrierter Bisulfitlösung geleitet. Vor der Zersetzung wurde die Luft aus dem Apparat durch CO₂ verdrängt.

Die in einigen Fällen ausgeführten parallelen Bestimmungen zeigen Schwankungen, die 3,5% nicht überschreiten.

Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 2 (S. 147) und auf Fig. 3 dargestellt.

Man sieht, daß die Geschwindigkeit der Reduktion mit der Verdünnung bis zu einem gewissen Maximum, das wegen der Ungenauigkeit der angewandten Methode nicht genau bestimmt werden konnte, anwächst und dann wieder abfällt. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß die Konzentration der zu reduzierenden Substanz anfangs mit der Verdünnung wächst. Werden beide Kurven, 2 und 3, verglichen, so kann man auf Grund ihres analogen Verlaufes von einer für beide Prozesse gemeinsamen Ursache sprechen. Mit anderen Worten, wird die Voraussetzung, daß Magnesium mit den acetonierten Aluminiumionen bei seiner Auflösung in Reaktion

1	Л	$\overline{7}$
Т	낲	£

Da	, 101		0	0	T		1010 0190 1	0Broostanini
VorsNr.	Al ₃ Cl ₉ · 5Ac g	Aceton- volum cm ³	Magne- sium g	Wasser- stoff cm ³	t ^o bei der Mess d. Wasser- stoffs	Druck	Prozent- gehalt v. AlCl ₃ in d.Lösung	Aufgelöstes Mg in Proz. von 1 At.
1	3,5185	2,07	0,2539	152,7	18	731	39,57	27.1
2	3,8066	3,35	0,2481	74,2	17	732	34,15	42.2
3	3,6732	4,31	0,3116	115,9	18	732	30,04	49.4
4	3,8160	5,61	0,3629	131.0	18	731	26,81	56,3
5	3,6250	5,32	0,3174	93,8	16	745	26,81	56.4
6	3,6883	6,50	0,3281	103,1	16	745	24,21	55,7
7	3,8619	7,94	0,3400	105,8	18	731	22,07	56.1
8	3,9816	9,35	0,3215	80,4	17	740	20,27	55,2
9	3,9457	10,42	0,3385	108.5	17	732	18,75	53,8
10	3,5283	10,87	0,3054	95,6	18	731	16,85	54,91 Mittel
11	3,5258	10,87	0,2541	57.1	17	732	16,85	51,5 53,2
12	3,7528	14,15	0,3244	115,6	16	745	14,55	50,7

Tabelle 2.

Das für die Versuche angewandte Magnesiumpulver enthielt 97,3% Magnesium.

tritt, durch diese Versuche bestätigt. Auf Grund des erhaltenen experimentellen Materials kann man folgende Angaben als bewiesen ansehen: 1. Beim Auflösen von $AlCl_3$ oder seines Acetonats, Al_3Cl_3 . 5Ac, in absolutem Aceton entstehen durch Verbindung der gelösten Substanz mit dem Lösungsmittel komplexe Verbindungen; 2. diese Verbindungen sind Elektrolyte und zerfallen bei genügender Verdünnung in Cl' und $[Al\cdot 6Ac]^{\cdots}$ -Ionen; 3. werden konzentrierte Lösungen verdünnt, so wächst die Ionenkonzentration erst an, geht über ein Maximum und fällt dann wieder ab; 4. Magnesium reagiert mit den acetonierten Aluminiumionen.

Bedenkt man, daß AlCl₃ in konzentrierten wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen in bimolekularer Form existiert¹), die beim Verdünnen der Lösung in die monomere Form übergeht, so kann man die beobachteten Erscheinungen am einfachsten vom Standpunkt der Theorie WERNER's²) über komplexe Verbindungen erklären.

Nach dieser Theorie wird die Bildung von "Einlagerungsverbindungen" durch Vereinigung von Aceton mit AlCl₃ durch die allmähliche Verdrängung von Chlor in die Ionensphäre begleitet. Folgendes Schema gibt ein Bild dieser Reaktion:

¹) P. WALDEN, Molekulargrößen der Elektrolyte 1923, S. 307. ²) A. WERNER, Neuere Anschauungen usw.

10*

Von diesem Standpunkt aus muß in ganz bestimmten Verdünnungsgrenzen die Ionenkonzentration mit der Verdünnung wachsen. Es müssen dabei zwei verschiedene und entgegengerichtete Prozesse konkurrieren, von denen der eine die Ionenkonzentration zu vergrößern sucht (Verdrängen von Chlor in die Ionensphäre) und der andere sie herabsetzt (Vergrößerung des Volumens). Zufolge dieser Prozesse muß auf der Kurve der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und auf der Geschwindigkeitskurve der Reduktion ein Maximum existieren.

Die Stellung des Maximums auf der Leitfähigkeitskurve entspricht der Lösung, die 10 und nicht 6 Mol CH_3COCH_3 auf 1 Mol AlCl₃ enthält; daraus kann man schließen, daß ein Teil des Acetons frei bleibt.

Auf Grund des angeführten Schemas kann man auch voraussagen, wieviel Magnesium sich in Lösungen von Aluminiumchlorid in Aceton bei verschiedenen Konzentrationen auflösen kann.

Wenn man eine Lösung, die der Formel II entspricht, herstellt, so müssen sich nur 3 Cl-Ionen in der Ionensphäre befinden. Diese Verbindung kann in folgender Weise dissoziieren:



Mit Magnesium muß diese Lösung nach folgender Formel reagieren:

$$2[\operatorname{Al}_{2} 6 \operatorname{Ac} \cdot \operatorname{Cl}_{3}]^{"} + 3\operatorname{Mg} = 3\operatorname{Mg}^{"} + \left[\operatorname{Al}_{4} \begin{pmatrix} -\operatorname{O} - \operatorname{C} - \operatorname{CH}_{3} \\ -\operatorname{O} - \operatorname{C} - \operatorname{CH}_{3} \\ -\operatorname{O} - \operatorname{C} - \operatorname{CH}_{3} \\ -\operatorname{CH}_{3} \end{pmatrix}_{3} \cdot 6\operatorname{Ac} \cdot \operatorname{Cl}_{6} \right].$$

Aus der Gleichung ist ersichtlich, daß auf 2 Mol AlCl₃ 1¹/₂ At. Magnesium gelöst werden müssen. Diese Schlußfolgerungen wurden



durch Messungen an einer Lösung, die 4 Mol Aceton auf 1 Mol AlCl₃ enthielt, völlig bestätigt. Die Messungen wurden in der gleichen Weise ⁷⁶⁰ wie früher ausgeführt. Die Lösungen wurden unmittelbar durch Auflösen von frisch

bereitetem Aluminiumchlorid in einem Benzol-Aceton-Gemisch hergestellt. Das Verhältnis von Benzol zu Aceton wurde konstant

Reduktion von Aceton durch Magnesium usw.

genommen (8:5 nach dem Volumen). Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 3 und graphisch auf Fig. 4 dargestellt.

Tabelle 3.

Die Lösungen enthalten 4 Mol Aceton auf 1 Mol AlCl₃; $t^0 - 40^{\circ}, \pm 1^{\circ}$.

Versuchsdauer in Minuten	Gelöstes Mg in Proz. von 1 At. auf 1 Mol AlCl ₃	Versuchsdauer in Minuten	Gelöstes Mg in Proz. von 1 At. auf 1 Mol AlCl ₃	
4 6	46,7	86	70,4	
66	56,2	166	76,0	

Man sieht aus der Kurve, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark abnimmt, sobald etwa $75\%_0$ von 1 At. Magnesium gelöst sind. Es können also maximal $75\%_0$ von 1 At. auf 1 Mol AlCl₃ oder $1^{1/2}$, At. auf 2 Mol gelöst werden.

Nach dem Schema muß bei einer bestimmten Verdünnung alles Chlor in die Ionensphäre verdrängt werden. Es müssen solche Lösungen existieren, in denen die Aluminiumchloridverbindung der Formel III entspricht. Solch eine Verbindung muß in folgender Weise dissoziieren:

 $[Al \cdot 6Ac]Cl_3 \longrightarrow [Al \cdot 6Ac]''' + 3Cl'$

und mit Magnesium nach Gleichung

$$2[\mathrm{Al} \cdot 6 \mathrm{Ac}]^{"} + 3 \mathrm{Mg} = 3 \mathrm{Mg}^{"} + \left[\mathrm{Al}_{2} \begin{pmatrix} -\mathrm{O} - \mathrm{C} \overset{\mathrm{CH}_{3}}{\mathrm{CH}_{3}} \\ -\mathrm{O} - \overset{\mathrm{C}}{\mathrm{C}} \overset{\mathrm{CH}_{3}}{\mathrm{CH}_{3}} \\ -\mathrm{O} - \overset{\mathrm{C}}{\mathrm{C}} \overset{\mathrm{CH}_{3}}{\mathrm{CH}_{3}} \\ 3 \end{bmatrix} \cdot 6 \mathrm{Ac} \right]$$

reagieren. Mit anderen Worten, es müssen $1^{1/2}$ Atom Magnesium auf 1 Mol AlCl₃ gelöst werden.

Es wurde ein Versuch mit einer Lösung, die 20 Mol Aceton auf 1 Mol AlCl_3 enthielt, durchgeführt. Nach 70 Min. bei 55-56° waren 154,6% von 1 At. Mg auf 1 Mol AlCl₃ in Lösung gegangen.

Schlußfolgerungen.

1. Verdünnte Lösungen von wasserfreiem Aluminiumchlorid in Aceton enthalten Cl' und [Al·6 Ac]^{...}- Ionen. Das Chlorion kann aus solchen Lösungen quantitativ durch Natriumjodid gefällt werden.

2. Durch diese Austauschreaktion zwischen Aluminiumchlorid in Aceton und NaJ kann das Hexaacetonat des Aluminiumjodids dargestellt werden.

3. Beim Verdünnen von konzentrierten Aluminiumchloridlösungen wächst die Ionenkonzentration an und erreicht ein Maximum. 150 M. I. Uschakow. Reduktion von Aceton durch Magnesium usw.

4. Magnesium wirkt auf Acetonlösungen von Aluminiumchlorid unter Reduktion von Aceton in der inneren Sphäre der acetonierten Aluminiumionen $[Al.6Ac]^{\cdots}$ in verdünnten Lösungen und der Ionen $[Al_2.6Ac.Cl_3]^{\cdots}$ in Lösungen, die 4 Mol Aceton auf 1 Mol AlCl₃ enthalten.

5. Beim Zersetzen der Reduktionsprodukte mit Wasser wird Pinakon erhalten.

Moskau, I. Universität, Laboratorium für organische und analytische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juli 1929.

Über den Zerfall der Thioschwefelsäure.

Von J. Scheffer und F. Böhm.

Mit 2 Figuren im Text.

Nachdem CHANCEL und DIACON im Jahre 1863 die Pentathionsäure unter den Zersetzungsprodukten der Thioschwefelsäure nachgewiesen hatten, war es klar, daß die Gleichung:

$$H_2S_2O_3 = SO_2 + S + H_2O$$

die beim Zerfall der Thioschwefelsäure sich abspielenden Vorgänge nicht quantitativ wiedergibt. Der genauen Erforschung dieser Verhältnisse wurden seither zahlreiche Arbeiten gewidmet, ohne daß es jedoch gelungen wäre, Einstimmigkeit über alle Einzelheiten der Vorgänge zu erzielen.

Im folgenden geben wir eine kritische Übersicht über die Ergebnisse fremder Forschungen, ergänzt durch Beschreibung eigener Versuche. Dabei wollen wir Klarheit halber den sog. Hauptvorgang, d. h. den Zerfall der Thioschwefelsäure in Schwefel und Schwefeldioxyd zunächst einer eingehenden Besprechung unterziehen und die Nebenreaktionen, die zur Bildung von Polythionaten führen, gesondert betrachten.

I.

Zum Studium der Hauptreaktion wurden verschiedene Methoden verwendet: optische Methoden dienten zur Messung der sog. Existenzdauer der freien Thioschwefelsäure, sowie der durch die Schwefelabscheidung bedingten Trübung, um daraus ein Bild von der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. dem Fortschreiten der Reaktion zu gewinnen; einige Autoren verfolgten die Änderung der Leitfähigkeit mit der Zeit; ferner wurde die Zunahme des Jodverbrauches im Verlauf der Reaktion bestimmt, und schließlich wurden vollständige Analysen von Proben der sich zersetzenden Lösung von Zeit zu Zeit ausgeführt.

Es ist eine alte Erfahrung, daß eine Thiosulfatlösung, welcher man eine Säure zugesetzt hat, sich nicht sofort trübt, sondern die Schwefelabscheidung erst nach Verlauf einer mehr oder minder kurzen Zeit nach der Ansäuerung zu beobachten ist. Diese Zeit wurde von LANDOLT, der ihre Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren als erster untersuchte, als Existenzdauer der Thioschwefelsäure bezeichnet, eine Bezeichnung, welche dem genannten Autor durch die unbegründete Anschauung, die Thioschwefelsäure verschwinde im Augenblick des Beginnens der Schwefelausscheidung, eingegeben worden zu sein scheint. SANYAL und DHAR nannten sie richtiger die Induktionsperiode des Thiosulfatzerfalles.

LANDOLT maß mit der Stoppuhr die Zeit, die von dem Moment des Säurezusatzes bis zum Erscheinen der Trübung verstreicht. Da man, namentlich bei großen Verdünnungen, den Zeitpunkt der beginnenden Opalescenz bei der Beobachtung mit freiem Auge schwer feststellen kann, so gibt die Methodik LANDOLT's nur ungenaue Werte. LANDOLT beobachtete, daß die Existenzdauer der $H_2S_2O_3$ von der Konzentration und der Temperatur abhängt. Die Natur der zugesetzten Säure soll ohne Einfluß sein, äquivalente Mengen von Salzsäure und Essigsäure lieferten LANDOLT dieselben Zeiten.

v. OETTINGEN wiederholte die Versuche LANDOLT's, beobachtete aber die Flüssigkeit nicht, wie dieser in der Durchsicht, sondem senkrecht in der Richtung der einfallenden Strahlen. Die Eprouvette befand sich in einem Kästchen, das außer der Öffnung, die zum Einführen der Eprouvette diente, an zwei benachbarten Seitenwänden noch mit je einer Öffnung ausgestattet war. Durch die eine seitliche Öffnung wurde die Flüssigkeit beleuchtet. Solange sie klar blieb, war das Gesichtsfeld der zweiten Öffnung dunkel, haben sich aber die ersten feinen Schwefelteilchen ausgeschieden, so gelangte das durch sie abgebeugte Licht ins Auge des Beobachters.

v. OETTINGEN mischte gleiche Teile einer n/10-Thiosulfatlösung und einer Salzsäurelösung von wechselnder Konzentration. Wurden nun die aus der verwendeten HCl-Konzentration berechneten H-Konzentrationen auf die Abszisse, die Zeiten in Sekunden auf die Ordinate eines Koordinatensystems eingetragen, so erhielt er eine Kurve, welche mit zunehmender H-Konzentration jäh abfiel, um sich dann asymptotisch einem Minimalwert zu nähern.

Entgegen der Behauptung LANDOLT's, daß die Natur der Säuren auf die Zeiten ohne Einfluß sei, konnte v. OETTINGEN feststellen, daß stärkere Säuren rascheren Zerfall bedingen, aber nur deshalb, weil sie eine größere [H⁻] bedingen. Das Anion der Säure übt keinen Einfluß auf die Zeiten aus, sondern einzig allein die Anzahl der anwesenden Wasserstoffionen. Ferner stellte v. OETTINGEN fest, daß die Gegenwart von Na₂SO₃ in der Thiosulfatlösung vor dem Ansäuern den Zerfall verzögert, eine Beobachtung, welche vor ihm schon COLEFAX gemacht hatte. Der verzögernde Einfluß des Sulfits ist nach v. OETTINGEN größer als es ihm nach seiner Alkalität, d. h. seiner die H[·] verringernden Wirkung zukommen würde, so daß er dem Sulfit hier einen spezifischen Einfluß zubilligt.

Mit der Existenzdauer der Thioschwefelsäure im oben gegebenen Sinn beschäftigte sich ferner eine Arbeit von GAILLARD, deren Ergebnisse, mögen sie auf den ersten Blick noch so vielgestaltig und verwickelt erscheinen, durch die Wirkung auf die Wasserstoffionenkonzentration erklärt werden können.

JABLCZYNSKI und WARSZAWSKA-RYTEL maßen unter Zuhilfenahme eines König-MARTENS'schen Spektralphotometers die Änderung der Trübung, oder richtiger die Abschwächung der Lichtintensität im trüben Medium mit der Zeit. Sie fanden, daß mit steigender Säurekonzentration die Trübung rascher zunimmt, jedoch nicht proportional der zugefügten Säuremenge. Ihre Ergebnisse werden durch folgende Tabelle veranschaulicht:

Im ursprünglichen Gemisch waren enthalten 0,025 m-Na ₂ S ₂ O ₃	ı
0,063 m-HCl	7,5
0,125 ,,	5,5
0,25 ,,	4,0
1,25 ,,	4,0

Unter t wird jene Zeit verstanden, innerhalb welcher die maximale Trübung erreicht wird. Es ist ersichtlich, daß die Steigerung der Säurekonzentration von 0,25 auf den fünffachen Wert keine Beschleunigung der Trübungszunahme mehr bewirkt. Ferner stellten die genannten Autoren fest, daß eine Gummi arabicum-Lösung die Trübungszunahme hintanhält. So erreichte eine Mischung von 5 cm³ 0,1 m-Na₂S₂O₃ + 10 cm³ 3% ig. Gummi arabicum + 5 cm³ 1,0 m-HCl erst in 14 Minuten die stärkste Trübung. Der Zusatz von NaCl ist ohne Einfluß. Aus der Form der Kurven, welche die Änderung der Trübung mit der Zeit wiedergeben und eine deutliche Inflexion zeigen, schließen die genannten Autoren, daß der Zerfall der Thioschwefelsäure eine unimolekulare Reaktion sei, und durch den abgeschiedenen Schwefel autokatalytisch beschleunigt würde.

Indessen glauben wir betonen zu müssen, daß die Beobachtungen der genannten Autoren zur Begründung dieser Anschauung nicht ausreichen. Das Studium der Trübungsänderung unterrichtet uns nur unvollständig über den Verlauf der Reaktion, da es nur die Mengenzunahme des bereits ausgefallenen Schwefels zu registrieren vermag. Inwieweit gelöster, atomischer Schwefel neben ausgefallenem bestehen kann, bleibt unbestimmt. Ja selbst darüber fehlen uns jegliche Anhaltspunkte, in welcher Beziehung der Trübungsgrad zur ausgefallenen Schwefelmenge steht. Es wäre denkbar, daß die Trübung erst rascher, dann, wenn schon reichlich ausgefallener Schwefel vorhanden ist, langsamer zunimmt, als die Schwefelmengen. Bei der Erzeugung der Trübung ist nicht die Menge des Schwefels allein maßgebend, sondern seine Dispersität und die Oberflächenbeschaffenheit der Micellen. Beide ändern sich aber im Verlauf unserer Reaktion. Ferner darf nicht außer acht gelassen werden, daß die gebildete schweflige Säure mit dem noch unzersetzten Thiosulfat meist unter Bildung einer gelben Verbindung reagiert, die auf die Lichtabsorption nicht ohne Einfluß sein dürfte. Nur wenn das Ausmaß aller dieser Einflüsse klargestellt ist, können aus den spektralphotometrischen Daten Schlüsse auf die ausgefallene Schwefelmenge gezogen werden. Die Autoren gehen willkürlich vor, wenn sie die maximale Trübung gleich der vollständigen Zersetzung setzen, um so mehr, wie weiter unten zu besprechen sein wird, alle Beobachtungen dafür sprechen, daß die Zersetzung stets vor dem vollständigen Abbau halt macht und sich schließlich Gleichgewichte bilden.

JABLCZYNSKI und seine Mitarbeiterin suchten den störenden Einfluß der Agglutination der Micellen (mechanische Koagulation dieser Autoren) durch Zusatz von Gummi arabicum auszuschließen. In der Tat erhielten sie so Resultate, die ihren theoretischen Voraussetzungen besser entsprachen. Es ist ohne weiteres einleuchtend. daß die Agglutination der gelösten Schwefelatome als kolloidchemischer Vorgang von dem Moment an beschleunigt wird, wo die ersten Schwefelkeime in der Lösung erscheinen und die Daten der Autoren dürften sich allem Anschein nach auf diesen Vorgang der Micellenbildung beziehen. Doch hat das Sichtbarwerden des Schwefels, das Zusammenballen der Atome und Atomgruppen zu den Gang der Lichtstrahlen alterierenden Aggregaten, mit dem Zerfall der Thioschwefelsäure in SO, und Schwefel nichts zu tun, wenigstens sind die Beziehungen zwischen diesen Vorgängen durchaus unaufgeklärt. Es wäre allerdings denkbar, daß das Ausfallen des Schwefels eine Beschleunigung der Reaktion bewirkt, wie denn in der reversiblen Reaktion $H_2S_2O_3 \Rightarrow S + SO_2 + H_2O$ die Inaktivierung des Schwefels eine Verschiebung des Gleichgewichtes nach rechts, und da jetzt

die Entfernung des augenblicklichen Zustandes von dem Endzustand größer wird, auch eine Beschleunigung der Reaktion nach sich zieht. Nur ist es wieder unbewiesen, daß der sichtbare Schwefel auch inaktiv sei. Wir werden sehen, daß selbst der grobkörnige Schwefel, der das gewöhnliche Filter nicht passiert, eine wichtige Rolle in dem rein chemischen Gleichgewichte spielt. Wir wollen uns daher den reaktionskinetischen Folgerungen von JABLCZYNSKI und WARSZAWSKA-RYTEL gegenüber einstweilen abwartend verhalten.

An die Beschreibung der Versuche, welche sich auf die Existenzdauer der Thioschwefelsäure beziehen, möchten wir die Beobachtung von GIL und BEATO anschließen. Sie fanden, daß keine Schwefelausscheidung eintritt, wenn zu 10 cm3 konz. Salzsäure 10 Tropfen konz. Thiosulfatlösung gegeben werden. Es tritt zwar eine Trübung ein, die sich rasch setzt, und die Proben zeigten, daß es sich um ausgefallene NaCl-Kristalle handelte. Die Lösung bleibt nun lange Zeit klar, trübt sich jedoch sofort nach Verdünnung. Es ist merkwürdig, daß diese wichtige Tatsache, von deren Richtigkeit man sich auch immer überzeugen kann, solange verborgen blieb. Es genügt sogar eine kleine Menge (1 cm³) einer molaren Thiosulfatlösung mit überschüssiger Salzsäure zu versetzen, und die Schwefelausscheidung bleibt aus. Es bildet sich lediglich eine Trübung von NaCl-Kristallen. Nach Verdünnen der Lösung mit Wasser tritt aber sofort die Schwefelabscheidung ein. Auf die Würdigung dieser Erscheinung wollen wir noch zurückkommen.

Die Messung der Leitfähigkeitsänderung einer sich zersetzenden Thiosulfatlösung führt sich auf die sehr interessanten Untersuchungen von FOUSSEREAU zurück. Dieser stellte fest, daß der Widerstand eines Gemisches von Na,S,O, und HCl von Anfang an und beständig wächst, um nach einer, je nach der Konzentration und Temperatur verschiedenen Zeit, einen Wert anzunehmen, der ziemlich genau 4/3 des Anfangswertes beträgt. Dabei ist die Widerstandszunahme anfangs rasch, später immer langsamer; bei Konzentrationen von 0,003 m und noch geringer ist sogar noch eine anfängliche Beschleunigung zu konstatieren, so daß die Kurve, die die Änderung des Widerstandes mit der Zeit wiedergibt, eine deutliche Inflexion zeigt. Die Widerstandszunahme beschleunigt sich anfangs, erreicht eine maximale Geschwindigkeit, um sich dann wieder zu verlangsamen. Es darf allerdings nicht außer acht gelassen werden, daß FOUSSEREAU immer äquivalente Mengen Na,S,O, und HCl genommen hat, mit steigender Verdünnung hat sich nicht nur die Thiosulfat-

konzentration geändert, sondern auch die Konzentration der H. Ionen. Das Auftreten der Knickung ist daher nicht ganz eindeutig die Folge der Verminderung der Na,S,O,-Konzentration. Ferner konnte Foussereau feststellen, daß der Zusatz von schon zersetzter Lösung zu der frisch bereiteten bewirkt, daß der maximale Wider. stand jetzt früher erreicht wird, während die Form der Kurve dieselbe bleibt. Um diese beschleunigende Wirkung der zersetzten Lösung näher zu analysieren, mischte er die Lösung einmal mit dem Filtrat einer zersetzten Thiosulfatlösung, dann mit dem abfiltrierten Schwefel. Die Beschleunigung stellte sich bloß ein, wenn ausgefallener Schwefel zugegeben wurde, das Filtrat hatte keine meßbare Wirkung. Auf den ersten Blick scheinen diese Ergebnisse die Folgerungen von JABLCZYNSKI und WARSZAWSKA-RYTEL zu bestätigen. Hier wie dort zeigen die Kurven eine Inflexion, welche mit dem Erscheinen der Schwefelmicellen im Zusammenhange steht. Es muß daher noch ergänzend darauf hingewiesen werden, daß die Inflexion bei Fousse-REAU nur bei Konzentrationen zum Ausdruck kommt, bei denen die Reaktion außerordentlich langsam verläuft, so daß die vorübergehende Beschleunigung der Reaktion erst am zweiten Tag zu beobachten ist, während die Inflexion der nach den spektralphotometrischen Messungen konstruierten Kurven schon in der ersten Minute der Reaktion sich bemerkbar macht.

Die Leitfähigkeitsmessungen v. OETTINGEN's bestätigen die Befunde Foussereaus in ihren Hauptzügen, ohne jedoch die anfängliche Knickung unzweideutig nachweisen zu können, wohl deshalb, weil v. OETTINGEN mit viel zu konzentrierten Lösungen arbeitete.

Die Knickung in der Leitfähigkeitskurve kehrt wieder in den Befunden von SANYAL und DHAR. Sie untersuchten die Änderung der Leitfähigkeit im Verlauf der LANDOLT'schen Reaktion (Einwirkung von Jodsäure auf schweflige Säure), und zum Vergleich verfolgten sie die Änderung der Leitfähigkeit in einer angesäuerten Thiosulfatlösung. Sie mischten 10 cm³ einer 0,02 n-Na₂S₂O₃-Lösung mit 10 cm³ einer 0,1 n-Essigsäurelösung bei 27° C.

Zeit in Minuten	Spez. Leitvermögen	Zeit in Minuten	Spez. Leitvermögen
2	$0,243 \cdot 10^{-2}$	43	$0,239 \cdot 10^{-2}$
8	$0,242 + 10^{-2}$	45	$0,235 \cdot 10^{-2}$
16	$0,240^{\circ} \cdot 10^{-2}$	56	$0,233 \cdot 10^{-2}$
32	$0,2396 \cdot 10^{-2}$	1.000 - 100	

Die Trübung beginnt nach 43,5 Minuten. Die Leitfähigkeit nimmt zwar vom Beginn an ab, von der 16. Minute bis zur Schwefelabscheidung jedoch ist die Abnahme merklich geringer als zuvor und nachher. Trägt man obige Daten in ein Koordinatensystem ein, so bekommt man eine geknickte Kurve, die sich aber nicht vollkommen mit jener von Foussereau deckt. Bei diesem beginnt die Kurve flach, wird mit der Zeit steil, um sich mit der Zeit wieder zu verflachen. Bei SANYAL und DHAR hingegen beginnt sie steil, verflacht sich vorübergehend und setzt sich dann wieder steil fort. Der Vorgang wurde von den genannten Autoren nicht solange verfolgt, daß sie die Endverflachung hätten beobachten können.

Wenn wir die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen zu einer Theorie des Thiosulfatzerfalles verwerten wollen, so müssen wir uns vor allem darüber klar werden, was die Zunahme des Widerstandes bis zu einem Wert, der 4/3 des Anfangswertes beträgt, zu bedeuten hat. Der Widerstand einer Lösung bzw. sein reziproker Wert, die Leitfähigkeit, setzt sich bekanntlich, molare Konzentration der in ihr enthaltenen Ionen vorausgesetzt, additiv aus den sog. Beweglichkeiten der Ionen zusammen. Wird die eine Ionenart durch eine andere ersetzt, so wird die Änderung der Leitfähigkeit von der Differenz der beiden in Betracht kommenden Ionenarten abhängen. Bei der Zersetzung der Thioschwefelsäure liegt ein ähnlicher Fall vor: grob schematisch betrachtet, wird die Thioschwefelsäure durch die schweflige Säure, bzw. die entsprechenden Ionen dieser Säure ersetzt, die Konzentration der übrigen Ionenarten (Na., H., Cl.) ändert sich nicht wesentlich, namentlich wenn ein Überschuß an HCl zugegeben wurde. Die naheliegendste Annahme bezüglich der Abnahme der Leitfähigkeit einer angesäuerten Thiosulfatlösung ist die, daß das entsprechende Ion der schwefligen Säure eine geringere Beweglichkeit hat, wie das der Thioschwefelsäure. In der Tat berechnete DRUCKER die Beweglichkeit des Ions HSO3' zu 40, während sie für ½S2O3" nach HOLLEMAN 78,8 beträgt. Je mehr Thiosulfat zerfällt, und je mehr schweflige Säure gebildet wird, um so mehr wird die Leitfähigkeit abnehmen. Es scheint also, daß die Leitfähigkeitsänderung uns über das Tempo der Sulfitbildung, also auch über den Thiosulfatzerfall in jedem Augenblick unterrichtet. Wenn dies im großen und ganzen auch zutreffen mag, so würden wir uns doch nicht wagen, alle Einzelheiten der Kurve, also auch alle ihre Biegungen, auf ungleichmäßige Sulfitbildung zurückzuführen. Denn wie eine weniger steile Stelle der Kurve durch langsamere Sulfitbildung verursacht werden kann, so könnte sie ebensogut auch von der vorübergehenden Bildung einer Verbindung mit größerer Ionenbeweglichkeit herrühren. Da nun von verschiedenen Autoren häufig von solchen Zwischenverbindungen gesprochen wird, so darf auch diese Supposition nicht außer acht gelassen werden. Es ist aber durchaus nicht ausgeschlossen, daß auch kolloidchemische Prozesse, wie die Aggregation der Schwefelatome zu sichtbaren Micellen Einfluß auf die Leitfähigkeit besitzen. Wir möchten hier auf die Beobachtung von SANYAL und DHAR bezüglich der LANDOLT'schen Reaktion hinweisen. Hier ist im Momente der Jodausscheidung ein Maximum der Leitfähigkeit zu beobachten, ohne daß man es mit der Konzentrationsänderung der in der Bruttoformel vorkommenden Stoffe erklären könnte.

Eine weitere Methode zur Verfolgung der Reaktion ist die Jodtitration. Alle Autoren, die sich dieser Methode bedienten, konnten eindeutig feststellen, daß der Jodverbrauch einer angesäuerten Thiosulfatlösung zwar steigt, entsprechend dem größeren Verbrauch des sich bildenden Sulfits, jedoch niemals den doppelten Betrag erreicht, was man erwarten würde, wenn die Gleichung:

$$\mathrm{H}_{2}\mathrm{S}_{2}\mathrm{O}_{3} = \mathrm{H}_{2}\mathrm{S}\mathrm{O}_{3} + \mathrm{S}$$

quantitativ verlaufen würde. Es läßt sich ferner nachweisen, daß der Jodverbrauch um so größer wird, je mehr Säure man der Thiosulfatlösung zugesetzt hat. Hier geben wir die Resultate von BER-THELOT gekürzt wieder:

÷			10					1	Ver	tei br	gerung auches	de	s %
	1. 2.	$Na_2S_2O_3 + 2HCl$ $Na_2S_2O_3 + HCl$ $Na_2S_2O_3 + HCl$: :	•	· ·	•••	•	•	•	•	64,7 50,4 18.6		

Im Falle 3 verminderte sich schließlich der Jodverbrauch am 16. Tage auf einen Wert, der bloß $41^{\circ}/_{0}$ des ursprünglichen Wertes betrug. Ähnliche Resultate erhielt auch v. OETTINGEN sowohl bezüglich des Ganges des Jodtiters, als auch bezüglich des Einflusses der Wasserstoffionenkonzentration. Folgende Tabelle gibt den Gang des Jodtiters wieder in einer Lösung, welche ursprünglich 0,1-n. in bezug auf Na₂S₂O₃ und HCl war.

Zeit in Stunden	cm ³ 0,1 n-Jodlösung
0	5,34
20	6,84
67	6,43
92	6,19
140	5,95
188	5,43

158

Vollständige Analysen finden wir in den Arbeiten von RIESEN-FELD und GRÜNTHAL, FÖRSTER und VOGEL, sowie in ABEGG'S Handbuch, ausgeführt von CZERNOTZKY. Ihre Daten stimmen bezüglich der Hauptreaktion qualitativ mit den älteren überein.

Die Liste der Erkenntnisse, welche wir bezüglich der Hauptreaktion aus der Literatur gewonnen haben, wollen wir nun durch Beschreibung eigener Versuche ergänzen, um dann auf die ausführliche Kritik der aus den bereits ausgeführten und noch zu beschreibenden Tatsachen gezogenen Schlüsse eingehen zu können.

Während die Mehrzahl der Autoren die Änderung der Zusammensetzung einer sich zersetzenden Thiosulfatlösung in Zeiträumen von mehreren Stunden verfolgte, bestimmten wir in Anlehnung an die Versuche von BERTHELOT und HOLLEMAN die Änderung des Jodtiters innerhalb der ersten Stunde. Es wurden 12 Kölbchen mit je 25 cm³ einer 0,01 n-Na₂S₂O₃-Lösung beschickt, jedem der Kölbchen 2 cm³ einer n-HCl-Lösung rasch nacheinander zugesetzt. In Intervallen von 5 Minuten wurde nun der Jodverbrauch bestimmt, indem wir den Inhalt der einzelnen aufeinanderfolgenden Kölbchen rasch in eine überschüssige 0,01/n-Jodlösung gossen und mit Thiosulfat zurücktitriert haben. In genau derselben Weise haben wir drei Serien untersucht, die wir in der folgenden Tabelle als A, Bund C bezeichnen.

	Ser	ie A	Serie B		Seri	a	
t	cm ³ 0,01 n-J	a	cm ³ 0,01 n-J	a	cm ³ 0,01 n-J	a	im Mittel
0'	19,1	0	24,1	0	24,6	0	0
3'					25,3	2,9	2,9
5'	20,0	4,7	26,2	8,7	25,5	3,7	5,7
10'	20,8	8,9	26,1	8,3	26,7	8,6	8,6
15'	20,9	9,4	26,4	9,1	27,1	10,2	9,6
20'	21,2	11,0	27,2	12,86	28,0	13,8	12,6
25'	21,4	12,0	28,0	16,2	27,4	11,4	13,2
30'	22,6	18,3	28,8	19,5	27,8	13,0	16,9
35'	22,9	19,4	27,0	12,0	29,3	19,1	16,9
40'	22,5	17,8	27,3	13,3	29,3	19,1	16,3
45'	22,1	15,7	28,0	16,2	27,9	13,4	15,1
50'	23,7	24,1	28,7	19,1	30,7	24,8	22,7
55'	21,71	13,6	30,4	33,0	29,1	18,3	21,6
60'	22,1	15,7	30,4	33,0	_		24,4

t ist die Zeit in Minuten, a die Steigerung des Jodverbrauches in Prozenten. Die Temperatur betrug während des Versuches 22°C.

Die Trübung war bei 4¹/₂ Minuten eingetreten. Wenn auch der Gang des Titers einen ziemlich unregelmäßigen Verlauf zeigt, so läßt sich so viel unzweifelhaft feststellen, daß der Jodverbrauch von der ersten Minute bis zur 30. ständig zunimmt, auch schon vor dem Eintritt der Trübung. Den Schwankungen in der zweiten halben Stunde wollen wir keine übermäßige Bedeutung zumessen. Sie dürften auf Unvollkommenheiten der Technik, z. B. den störenden Einfluß der Luftoxydation, zurückzuführen sein.

Alle Autoren, die sich mit dem Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf den Zerfall der Thioschwefelsäure beschäftigten. arbeiteten mit Salzsäure als H'-Ionenspender in ungepufferten Lösungen. Diese Methode hat zweierlei Mängel: einerseits kommen durch den Einfluß von HCl nur zu hohe H'-Ionenkonzentrationen zur Untersuchung, andererseits kann die H'-Zahl, welche aus der HCl-Konzentration berechnet wurde, im Laufe des Versuches, sobald die sehr starke Säure H₂S₂O₃ durch die schwächere H₂SO₂ ersetzt wird, sich ändern, namentlich wenn Salzsäure nicht im Überschuß vorhanden ist. Förster und Vogel haben diese Mängel behoben, indem sie Essigsäure und Ameisensäure anwandten und die H' mit Hilfe von Indikatoren bestimmten. Aber auch sie kamen über h-Werte, wie 5.10-4, nicht hinaus. Es wurde zwar der Einfluß der [H-] auf die Zersetzung festgestellt, man hat es aber bis jetzt unterlassen, jene pu-Stufe aufzusuchen, bei welcher der Zerfall erst beginnt bzw. von wo an das Thiosulfat in der Lösung beständig wird. Wir führten nun eine Reihe von Titrationen in Pufferlösungen aus. 5 cm³ einer 0,01/n-Na₂S₂O₃-Lösung wurde mit 10 cm³ einer geeigneten Pufferlösung gemischt. Als Pufferlösung verwendeten wir die von Sörensen. Für den Bereich von $h = 3 \cdot 10^{-2}$ bis $3 \cdot 10^{-4}$ wandten wir ein Gemisch von 0,1/n-HCl mit der Citratlösung nach SÖRENSEN (d. i. eine Lösung von 21,008 g Citronensäure + 200 cm³ n-Natronlauge, aufgefüllt auf 1 Liter) an, für $h = 2 \cdot 10^{-5}$ das Standardacetat von MICHAELIS (50 cm³ n-NaOH + 100 cm³ n-Essigsäure + 350 cm³ Wasser). Da die Konzentrationen der Pufferstoffe sich um den Wert von 0,1 bewegten, während die Thiosulfatlösung 0,01-n war, kann sich die [H.] der Lösung während des Versuches kaum geändert haben, die Pufferung der Lösung war eine vollkommene. Die Lösungen wurden 24 Stunden frei in einem dunklen Raum gelassen und dann mit einer 0,01/n-Jodlösung aus einer Mikrobürette, die die Ablesung von 0,01 cm³ gestattet, titriert. Die Luftoxydation wird die Ergebnisse wohl beeinflußt haben, da uns jedoch weniger um die absoluten Werte, als vielmehr um ihre Abstufung mit der Änderung der p_H zu tun war, dürften die dadurch entstandenen Fehler weniger Gewicht haben.

Zerfall der Thioschwefelsäure.

Der Puffer war gemischt aus cm ³	h	Jodverbrauch in cm ³
7,8 HCl, 2,2 Citrat	$3 \cdot 10^{-2}$ 2 5 \cdot 10^{-3}	6,13
5,3 ,, 4,7 ,,	$3 \cdot 10^{-4}$ 2,5 \cdot 10^{-5}	5,04 5,02

Die Tabelle zeigt, daß der Jodverbrauch zwischen $h = 2 \cdot 10^{-3}$ und $3 \cdot 10^{-4}$ einen Sprung aufweist, während der bei $h = 3 \cdot 10^{-4}$ sich kaum mehr von dem Titer bei $h = 2 \cdot 10^{-5}$ unterscheidet und letzterer wieder mit dem Titer der unangesäuerten Lösung identisch ist. Daraus folgt, daß eine 0,003/n-Lösung sich bei $h = 3 \cdot 10^{-4}$ kaum, bei $h = 2 \cdot 10^{-5}$ sich überhaupt nicht zersetzt. Auch Förster und Vocel konnten schon feststellen, daß in einer 0,25/n-Lösung von Na₂S₂O₃ bei $h = 5 \cdot 10^{-4}$ nur mehr 6% des Thiosulfats zerfällt. Um $h = 10^{-4}$ herum haben wir nun einen Grenzwert: in Lösungen, die saurer als $p_{\rm H}$ 4,0 sind, unterliegt das Thiosulfat dem Zerfall, während in Lösungen, die alkalischer sind als $p_{\rm H}$ 4,0, das Thiosulfat beständig ist.

Eine Bestätigung letzterer Annahme lieferten Versuche, welche den Zusammenhang zwischen den Wasserstoffionen einerseits und der Intensität der durch den ausgeschiedenen Schwefel bedingten Trübung andererseits zum Gegenstand hatten. Zur Messung der Trübungsintensität wurde auf Anraten Prof. KABELIKS das KLEIN-MANN'sche Nephelometer angewandt. Das KLEINMANN'sche Nephelometer mißt durch den Vergleich zweier Trübungen die Intensität des senkrecht zu den von der Lichtquelle kommenden Strahlen abgebeugten und reflektierten Lichtes. Die trüben Flüssigkeiten befinden sich in zwei Eprouvetten, die von der Seite beleuchtet werden. Das senkrecht zu den einfallenden Strahlen abgelenkte Licht wird durch ein geeignetes optisches System auf zwei angrenzende Felder geleitet, welche durch ein Fernrohr beobachtet werden. Die Intensität des abgelenkten Lichtes kann durch die Änderung der beleuchteten Schichthöhe, mit Hilfe zweier, zwischen Lichtquelle und Eprouvetten angebrachter horizontaler Spalte, deren Breite genau eingestellt werden kann, variiert werden. Die beleuchtete Schichthöhe wird so lange variiert, bis die Vergleichsfelder gleich hell erscheinen. Die Trübungsintensitäten sind dann umgekehrt proportional den Schichthöhen:

$$i_1: i_2 = h_2: h_1.$$

Als Standard wählten wir eine mit Paraffin ausgegossene Eprouvette. Die Trübung des Standards wurde willkürlich gleich 1 ge-Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 183. 11

J. Scheffer und F. Böhm.

setzt, die aus der Lichtquelle tretenden Strahlen wurden durch ein Eosinfilter geschickt. Die Versuchslösung mischten wir aus 7 cm³ 0,01 n-Na₂S₂O₃-Lösung und 6 cm³ des Puffers. Als Puffer dienten wieder die Sörensen'schen Gemische. Die Untersuchung wurde bei folgenden Wasserstoffionenkonzentrationen ausgeführt:

Versuch	h	Der Puffer wurde gemischt aus			
A B C D E	$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	n-HCl 7,8 cm ³ 0,1 n-HCl, 2,2 cm ³ Zitrat 6,3 ,, 0,1 ,, 5,7 ,, ,, 5,0 ,, 0,1 ,, 5,0 ,, ,, Standartacetat nach MICHAELIS $a = 5 \cdot 10^{-1}, T = 22^{\circ}$ C.			
ł	h ₁	h_2	i_2 , wenn $i_1 = 1$		
5' 10' 15' 20' 25' 30' 35' 40' 45' 50' 55' 60' 65' 75' 90' 105' 120' 22 ^h 30'	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		0,46 4,77 10,54 13,73 14,62 17,43 18,88 20,59 22,65 22,65 23,88 25,18 25,18 25,18 25,18 25,18 25,18 25,89 26,65 inzwischen hat sich der Schwefel sedimentiert		
t	h ₁	h_2	i_2 , wenn $i_1 = 1$		
0' 5' 10' 15' 20' 30' 35' 45' 55' 60' 65' 70' 5 ^h 15'	$\begin{array}{c c} 11,0\\ 16,8\\ 45,3\\ 45,$	45,3 45,3 35,2 26,4 15,2 12,6 9,3 7,5 7,0 6,7 6,3 6,0 2,3	$\begin{array}{c} 0,24\\ 0,37\\ 1,29\\ 1,72\\ 2,98\\ 3,60\\ 4,87\\ 6,04\\ 6,47\\ 6,76\\ 7,20\\ 7,55\\ 19,70\\ 9,75\end{array}$		
23h	45,3	2,1	Sedimentation		

Zerfall der Thioschwefelsäure.

t	h_1	h_2	i2
0'	9,0	45.3	0.20
5'	9,0	45.3	0.20
10'	15.0	45.3	0.33
15'	25.8	45.3	0.57
20'	34.8	45.3	0.75
30'	40.9	15,0	0,00
40'	45 3	49.0	0,50
50'	45 3	44,0	1,08
60/	45.2	04,0	1,00
00	40,0	29,9	1,52
70	40,0	27,5	1,65
90	40,3	24,1	1,88
105'	45,3	20,6	2,20
120'	45,3	17,8	2,54
150'	45,3	15,3	2,96
180'	45,3	13,8	3,28
210'	45,3	12,4	3,65
240'	45,3	11,3	4,01
13h	45,3	7,4	6,12
- Marchander		United and the	
	ersuch D. $h =$	$2 \cdot 10^{-4}, T = 25$	° C.
t	h_1	h_2	12
t 	h ₁	h ₂	i ₂
t 0' 15'	<i>h</i> ₁ 6,0 6,5	h ₂ 45,3 45,3	
t 0' 15' 30'	h ₁ 6,0 6,5 6,0	h ₂ 45,3 45,3 45,3	i ₂ 0,13 0,14 0,12
t 0' 15' 30' 45'	h_1 6,0 6,5 6,0 10.0	h ₂ 45,3 45,3 45,3 45,3	<i>i</i> ₂ 0,13 0,14 0,13 0,22
t 0' 15' 30' 45' 60'	$\begin{array}{r} h_1 \\ \hline 6,0 \\ 6,5 \\ 6,0 \\ 10,0 \\ 12,2 \end{array}$	h ₂ 45,3 45,3 45,3 45,3 45,3 45,3	$\begin{array}{c c} i_2 \\ \hline 0,13 \\ 0,14 \\ 0,13 \\ 0,22 \\ 0.97 \\ 0.97 \\ \end{array}$
t 0' 15' 30' 45' 60' 00'	$ \begin{array}{r} h_1 \\ 6,0 \\ 6,5 \\ 6,0 \\ 10,0 \\ 12,3 \\ 14,0 \\ 14,0 \\ 14,0 \\ 14,0 \\ 14,0 \\ 14,0 \\ 14,0 \\ 14,0 \\ 14,0 \\ 14,0 \\ 14,0 \\ 14,0 \\ 14,0 \\ 14,0 \\ 14,0 \\ 14,0 \\ 10,0 \\ 12,3 \\ 14,0 \\ 10,0 \\ 12,3 \\ 14,0 \\ 14,0 \\ 14,0 \\ 10,0 \\ 12,3 \\ 14,0 \\ 14,0 \\ 14,0 \\ 10,0 \\ 12,1 \\ 14,0 \\ 10,0 \\ 12,1 \\ 11,0 $	h_2 45,3 45,3 45,3 45,3 45,3 45,3 45,3 45,3	$\begin{array}{c c} i_2 \\ \hline 0,13 \\ 0,14 \\ 0,13 \\ 0,22 \\ 0,27 \\ 0,21 \\ \end{array}$
t 0' 15' 30' 45' 60' 90'	$\begin{array}{r} h_1 \\ \hline 6,0 \\ 6,5 \\ 6,0 \\ 10,0 \\ 12,3 \\ 14,0 \\ 17,6 \\ \end{array}$	h ₂ 45,3 45,3 45,3 45,3 45,3 45,3 45,3 45,3	$\begin{array}{c c} i_2 \\ \hline 0,13 \\ 0,14 \\ 0,13 \\ 0,22 \\ 0,27 \\ 0,31 \\ 0,20 \\ \end{array}$
t 0' 15' 30' 45' 60' 90' 120'	$\begin{array}{r} h_1 \\ \hline 6,0 \\ 6,5 \\ 6,0 \\ 10,0 \\ 12,3 \\ 14,0 \\ 17,6 \\ 92,0 \\ \end{array}$	h_2 45,3 45,3 45,3 45,3 45,3 45,3 45,3 45,3	$\begin{array}{c c} i_2 \\ \hline 0,13 \\ 0,14 \\ 0,13 \\ 0,22 \\ 0,27 \\ 0,31 \\ 0,39 \\ 0,49 \\ \end{array}$
t 0' 15' 30' 45' 60' 90' 120' 120' 180' 50'	$\begin{array}{r} h_1 \\ \hline 6,0 \\ 6,5 \\ 6,0 \\ 10,0 \\ 12,3 \\ 14,0 \\ 17,6 \\ 22,0 \\ 98,2 \\ \end{array}$	$\begin{array}{r} h_2 \\ \\ 45,3 \\ 4$	$\begin{array}{c c} i_2 \\ \hline 0,13 \\ 0,14 \\ 0,13 \\ 0,22 \\ 0,27 \\ 0,31 \\ 0,39 \\ 0,49 \\ 0,69 \\ \end{array}$
t 0' 15' 30' 45' 60' 90' 120' 180' 7h 30' 20h 45'	$\begin{array}{r} h_1 \\ \hline 6,0 \\ 6,5 \\ 6,0 \\ 10,0 \\ 12,3 \\ 14,0 \\ 17,6 \\ 22,0 \\ 28,2 \\ 28,2 \\ 29,5 \\ \end{array}$	$\begin{array}{r} h_2 \\ 45,3 \\ 45,$	$\begin{array}{c} i_2 \\ 0,13 \\ 0,14 \\ 0,13 \\ 0,22 \\ 0,27 \\ 0,31 \\ 0,39 \\ 0,49 \\ 0,62 \\ 0,62 \\ \end{array}$
t 0' 15' 30' 45' 60' 90' 120' 180' 7h 30' 22h 45'	$\begin{array}{r} h_1 \\ \hline 6,0 \\ 6,5 \\ 6,0 \\ 10,0 \\ 12,3 \\ 14,0 \\ 17,6 \\ 22,0 \\ 28,2 \\ 30,5 \\ \end{array}$	$\begin{array}{r} h_2 \\ \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c c} i_2 \\ \hline 0,13 \\ 0,14 \\ 0,13 \\ 0,22 \\ 0,27 \\ 0,31 \\ 0,39 \\ 0,49 \\ 0,62 \\ 0'67 \\ \end{array}$
t 0' 15' 30' 45' 60' 90' 120' 180' 7h 30' 22h 45' V	$\begin{array}{c} h_1 \\ \hline 6,0 \\ 6,5 \\ 6,0 \\ 10,0 \\ 12,3 \\ 14,0 \\ 17,6 \\ 22,0 \\ 28,2 \\ 30,5 \\ ersuch E. \ h = 5 \end{array}$	$\begin{array}{c} h_2 \\ \\ \hline \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 2,5 \cdot 10^{-5}, \ T=25 \end{array}$	i ₂ 0,13 0,14 0,13 0,22 0,27 0,31 0,39 0,49 0,62 0'67 2º C.
t 0' 15' 30' 45' 60' 90' 120' 180' 7h 30' 22h 45' V	$ \begin{array}{r} h_1 \\ 6,0 \\ 6,5 \\ 6,0 \\ 10,0 \\ 12,3 \\ 14,0 \\ 17,6 \\ 22,0 \\ 28,2 \\ 30,5 \\ ersuch E. h = 5 h_1 $	$\begin{array}{c} h_2 \\ \\ \hline \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 2,5 \cdot 10^{-5}, \ T=25 \\ \hline \\ \hline \\ h_2 \end{array}$	$\begin{array}{c c} i_2 \\ \hline 0,13 \\ 0,14 \\ 0,13 \\ 0,22 \\ 0,27 \\ 0,31 \\ 0,39 \\ 0,49 \\ 0,62 \\ 0'67 \\ \hline 2^0 \text{ C.} \\ \hline i_2 \\ \hline \end{array}$
t 0' 15' 30' 45' 60' 90' 120' 180' 7h 30' 22h 45' V t	$ \begin{array}{c} h_1 \\ 6,0 \\ 6,5 \\ 6,0 \\ 10,0 \\ 12,3 \\ 14,0 \\ 17,6 \\ 22,0 \\ 28,2 \\ 30,5 \\ ersuch E. h = 5 \\ \hline h_1 \\ 7.0 $		$ \begin{array}{c c} $
t 0' 15' 30' 45' 60' 90' 120' 180' 7h 30' 22h 45' V t t	$ \begin{array}{r} h_1 \\ 6,0 \\ 6,5 \\ 6,0 \\ 10,0 \\ 12,3 \\ 14,0 \\ 17,6 \\ 22,0 \\ 28,2 \\ 30,5 \\ ersuch E. h = 5 \\ \hline h_1 \\ 7,0 \\ 8,5 \\ \hline $	$\begin{array}{r} h_2 \\ \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 2,5 \cdot 10^{-5}, \ T=22 \\ \hline h_2 \\ \hline \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ \end{array}$	$ \begin{array}{c c} i_2 \\ 0,13 \\ 0,14 \\ 0,13 \\ 0,22 \\ 0,27 \\ 0,31 \\ 0,39 \\ 0,49 \\ 0,62 \\ 0'67 \\ 2^{o} \text{ C.} \\ \hline i_2 \\ 0,15 \\ 0,19 \\ \end{array} $
t 0' 15' 30' 45' 60' 90' 120' 180' 7h 30' 22h 45' V t 0' 4h 8h	$ \begin{array}{r} h_1 \\ 6,0 \\ 6,5 \\ 6,0 \\ 10,0 \\ 12,3 \\ 14,0 \\ 17,6 \\ 22,0 \\ 28,2 \\ 30,5 \\ ersuch E. h = 5 \\ \hline h_1 \\ 7,0 \\ 8,5 \\ 115 \\ $	$\begin{array}{r} h_2 \\ \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 2,5 \cdot 10^{-5}, \ T=22 \\ \hline h_2 \\ \hline h_2 \\ \hline \\ 45,3 \\$	$\begin{array}{c c} i_2 \\ \hline 0,13 \\ 0,14 \\ 0,13 \\ 0,22 \\ 0,27 \\ 0,31 \\ 0,39 \\ 0,49 \\ 0,62 \\ 0'67 \\ 2^{0} \text{ C.} \\ \hline i_2 \\ \hline 0,15 \\ 0,19 \\ 0,25 \\ \end{array}$
t 0' 15' 30' 45' 60' 90' 120' 180' 180' 180' 180' 22h 45' V t t	$ \begin{array}{r} h_1 \\ 6,0 \\ 6,5 \\ 6,0 \\ 10,0 \\ 12,3 \\ 14,0 \\ 17,6 \\ 22,0 \\ 28,2 \\ 30,5 \\ ersuch E. h = 5 \end{array} $ $ \begin{array}{r} h_1 \\ 7,0 \\ 8,5 \\ 11,5 \\ 11,0 \\ 11,0 \\ \end{array} $	$\begin{array}{r} h_2 \\ \\ \hline \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 45,3 \\ 2,5 \cdot 10^{-5}, \ T=25 \\ \hline \\ \hline \\ h_2 \\ \hline \\ \hline \\ 45,3 \\ $	$\begin{array}{c c} i_2 \\ \hline 0,13 \\ 0,14 \\ 0,13 \\ 0,22 \\ 0,27 \\ 0,31 \\ 0,39 \\ 0,49 \\ 0,62 \\ 0'67 \\ 2^{o} \text{ C.} \\ \hline i_2 \\ \hline 0,15 \\ 0,19 \\ 0,25 \\ 0,24 \\ \hline \end{array}$

Versuch C. $h = 2 \cdot 10^{-3}$, $T = 25^{\circ}$ C.

Zu diesen Versuchsdaten wollen wir folgendes bemerken: Eine optisch vollkommen leere Lösung, welche auch bei maximaler Spaltbreite ein vollkommen dunkles Gesichtsfeld gibt, ist schwer herzustellen. Da es sich in unseren Versuchen um die sehr bedeutenden Intensitätsunterschiede der Trübungen handelt, wie sie die Lösungen bei $h = 5 \cdot 10^{-1}$ und bei $h = 2,5 \cdot 10^{-5}$ zeigen, haben wir vollkommene Klarheit der Anfangslösung gar nicht angestrebt. Die Trübungsintensität unserer Anfangslösungen schwankt, wie aus den Tabellen

163

11*

ersichtlich, zwischen 0,1 und 0,25, bezogen auf die Standardlösung als Einheit. In den Versuchen A und B sehen wir, daß die Trübung schließlich wieder abnimmt. Dies ist dadurch bedingt, daß der Schwefel zu Boden sinkt und seine Konzentration in den oberen belichteten Schichten geringer wird. Wir hätten diese Sedimentation durch he. ständiges Rühren vermeiden können, wie dies JABLCZYNSKI und seine Mitarbeiterin taten. Da aber die Einbringung eines Rührers in das Nephelometer auf ziemliche Schwierigkeiten gestoßen wäre, und da ferner, wie sofort zu besprechen sein wird, die durch die Nephelometrie gewonnenen Werte eine mehr oder minder problematische Bedeutung haben, so glauben wir, unsere Versuche hätten nur wenig an Bedeutung gewonnen, wenn uns eine eventuelle weitere, sicher nur geringe Steigerung der Trübung über die angegebenen Werte auch entgangen wäre. Es ist nun noch die Frage zu erörtern, wie wir die Trübungsintensität in unseren Betrachtungen über die physikalische Chemie des Thiosulfatzerfalles verwerten dürfen.

Mathematisch definierte Beziehungen zwischen der Intensität des nephelometrischen Effektes einerseits und den kolloidchemischen Eigenschaften des die Trübung bedingenden heterogenen Systems andererseits sind nur für einen bestimmten Fall bekannt; für den Fall nämlich, wo die Teilchengröße konstant und klein gegen die Wellenlänge des Lichtes ist und wo die Brechungskoeffizienten der dispersen Phase und des Dispersionsmittels sich nicht ändern. In diesem eng umschriebenen Falle, den wir z. B. in Mastixsolen oder in dem WEIMARN'schen Schwefelsol realisiert finden, ist der nephelometrische Effekt direkt proportional der Zahl der in der Volumeinheit enthaltenen Teilchen, also ihrer Konzentration. Eine sich zersetzende Lösung der Thioschwefelsäure genügt indessen den angegebenen Bedingungen nicht; es ändern sich in ihr Teilchenzahl und -größe gleichzeitig, letztere erreicht schließlich mikroskopische Größe, übertrifft daher die Wellenlänge des Lichtes um das vielfache und auch der Kolloidcharakter der Micellen erfährt eine Modifikation, indem die anfangs mehr hydrophilen Teilchen im Laufe der Reaktion mehr hydrophobe Eigenschaften annehmen, was nicht ohne Einfluß auf ihren Brechungsindex sein dürfte. Diese Überlegungen nötigen uns dazu, mit den Daten über die Änderung der Trübungsintensität in Hinblick auf die aus ihnen zu ziehenden Folgerungen recht vorsichtig umzugehen. Dies betonten wir auch schon bei der Besprechung der spektralphotometrischen Messungen von JABLCZYNSKI und WARSZAWSKA-RYTEL. Die Meßergebnisse der

Zerfall der Thioschwefelsäure.

Spektralphotometrie können nicht ohne weiteres mit den nephelometrischen Daten verglichen werden. Wohl wird der durch die trübe Flüssigkeit durchgehende Strahl durch jenen Betrag geschwächt, der als abgebeugtes und reflektiertes Licht mit dem Nephelometer gemessen wird, die Intensität wird jedoch noch um einen weiteren Betrag gemindet, der der Nephelometrie entgeht, nämlich um jene Lichtintensität, welche in der Lösung absorbiert bleibt.

Es erhebt sich nun unwillkürlich die Frage, darf die Trübungsintensität überhaupt als eine Größe gelten, welche uns über die Hauptgleichung: $H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S$ in quantitativer Hinsicht unterrichtet? Gewiß, jedoch nur mit den oben gemachten Einschränkungen. Soviel steht zweifellos fest, daß die Trübung vom Schwefel herrührt und daß die Trübungsintensität im direkten Verhältnis mit der Schwefelmenge steht. Der mathematische Ausdruck dieser Beziehung ist uns nicht bekannt, auch ist es sehr wahrscheinlich, daß diese Funktion sich im Verlaufe der Reaktion ändert, nichtsdestoweniger müssen wir der Trübung einen wichtigen orientierenden Wert zuerkennen, welcher uns über den Eintritt, über die Zu- und Abnahme der Trübung bei geringfügigen Änderungen Aufschluß gibt, die sonst dem freien Auge verborgen bleiben. Entgegen dem Vorgehen von JABLCZYNSKI und WARSZAWSKA-RYTEL unterlassen wir es daher, die Änderung der Trübungsintensität im Laufe der Reaktion für das Studium der Kinetik des Thiosulfatzerfalles zu verwerten, und beschränken uns bloß darauf, die Endwerte der Trübungsintensität in ihrer Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration vergleichend zusammenzustellen.

h	Maximale Trübung
5.10-1	26,65
$3 \cdot 10^{-2}$	21,57
$2 \cdot 10^{-3}$	6,12
$2 \cdot 10^{-4}$	0,67
2.5 . 10-5	0,24

Der Trübungsabfall zwischen $h = 3 \cdot 10^{-2}$ und $2 \cdot 10^{-3}$ bei konstanter Anfangskonzentration springt in der angeführten Tabelle so ins Auge, daß man ihm unbedingt, trotz aller Bedenken, die man angesichts der Trübungsdaten haben kann, eine besondere Bedeutung zubilligen muß. Auch ist es höchst beachtenswert, daß bei h = $2,5 \cdot 10^{-5}$ überhaupt keine Trübung mehr eintritt, da die Intensität 0,24 noch in den Fehlerbereich der vollkommen klaren Lösung fällt. Auch hinsichtlich der sog. Existenzdauer der Thioschwefelsäure geben unsere Tabellen eine angenäherte Orientierung; so ist sie bei $h = 5 \cdot 10^{-1}$ und $3 \cdot 10^{-2}$ kürzer als 5', bei $h = 2 \cdot 10^{-3}$ beginnt die Trübung zwischen der 5. und 10. Minute, bei $h = 2 \cdot 10^{-4}$ zwischen der 30. und 40. Minute, während die Existenzdauer bei $h = 2,5 \cdot 10^{-5}$ schon fast unendlich wird.

Wenn wir die Ergebnisse der Jodtitration an gepufferten Lösungen mit den obigen Angaben vergleichen, so sehen wir, daß die Wasserstoffionenkonzentration von $h = 2,5 \cdot 10^{-5}$ in der physikalischen Chemie des Thiosulfats eine ganz eminente Rolle spielt; bei ihr erreichen fast alle Werte, die man zur Verfolgung der Hauptreaktion verwenden kann, wie die sog. Existenzdauer, die Trübung und den Jodtiter, einen Grenzwert.

Auch der von ANDRES beobachtete hemmende Einfluß von biologischen Medien (Serum, Harn) auf den Thiosulfatzerfall folgt zum großen Teil aus der Pufferwirkung dieser Stoffe.

Wir wollen sehen, wie diese Tatsachen theoretisch in Beziehung gebracht werden können. Schon einer der ersten Beobachter, BER-THELOT, der gefunden hat, daß die Jodtitration nie die theoretisch berechnete, dem ursprünglich in der Lösung vorhandenen Thiosulfat äquivalente Menge an SO_2 nachweisen kann, kam zu dem nächstliegenden Schluß, daß die Zersetzung keine vollständige sei, sondern nach Etablierung eines Gleichgewichtes halt macht, so daß schließlich unzersetzte Thioschwefelsäure neben schwefliger Säure und dem ausgefallenen Schwefel nebeneinander bestehen.

Nach BERTHELOT betonte namentlich COLEFAX die Reversibilität unserer Hauptreaktion. Nach ihm ist der Zerfall nur dann vollständig, wenn SO₂ aus der Lösung entfernt wird. Größere Konzentration der Anfangslösung und der zugesetzten Säure begünstigen den Zerfall, während durch das Vorhandensein von Sulfit in der Anfangslösung die entgegengesetzte Richtung der Reaktion begünstigt wird. COLEFAX bestätigte auch die alten Versuche von FLÜCKINGER, wonach schweflige Säure und Schwefel im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur miteinander unter Bildung von Thioschwefelsäure reagieren. Beim Kochen ist diese Reaktion natürlich rascher. Letztere Versuche wurden auch von v. OETTINGEN wiederholt, der zu dem gleichen positiven Ergebnis kam. Der Anschauung von COLEFAX schloß sich auch AARLAND und ALOY an. HOLLEMAN isolierte die unzersetzte Thioschwefelsäure 20 Stunden nach dem Ansäuern der Thiosulfatlösung. Die Beobachtung von COLEFAX, daß die Entfernung der schwefeligen Säure ein Weiterschreiten der Reaktion, also eine Verschiebung des Gleichgewichtes nach rechts zur Folge hat, wurde von HEINZE in dem Sinne ergänzt, daß auch das Abfiltrieren des Schwefels, also die Entfernung der zweiten rechts vom Gleichgewichtszeichen befindlichen Komponente, die gleiche Wirkung hat. Wir wollen die einschlägige Stelle aus der vortrefflichen Arbeit HEINZE's wörtlich anführen:

"Zu einer Lösung von 0,01 g Mol Na₂S₂O₃ · 5H₂O in 90 cm³ Wasser, die sich in einem evakuierten 250 cm3-Kolben befand, wurden 2 cm3 LaCla-Lösung und darauf bei 20º C die äquivalente Menge Salzsäure unter Luftabschluß mit einem Male zugegeben. Nach 10 Sek. trat plötzlich eine gelbe, im durchfallenden Lichte blau scheinende Trübung auf. Nach 10 Minuten begann sich diese zu plastischen, tiefgelben Aggregaten zu verdichten, die nach 14 Stunden zu einem harten Stück weißgelben Schwefels erstarrt waren. Der später ausgeschiedene Schwefel lagerte darüber als feinflockiger Niederschlag. Die Lösung war vollkommen klar. Nach weiteren 24 Stunden, wobei sich am Aussehen der Lösung nichts änderte, wurde vom Schwefel unter Luftabschluß abfiltriert. Im ursprünglich klaren Filtrat trat nach 5 Minuten eine schwach gelbliche Trübung ein, die im Laufe von 3 Stunden nicht merklich zunahm. Die Lösung wurde darauf zur Entfernung von SO, abgeblasen, zunächst 11/2 Stunden bei 20º C. Bereits nach 1/4 Stunde hatten sich beträchtliche Mengen feinkörnigen Schwefels abgeschieden. Das Abblasen wurde noch weitere 21/, Stunden bei 35° C fortgesetzt. 5 cm3 der Lösung verbrauchten alsdann 2,60 cm3 n/100-Jodlösung. Die Lösung blieb darauf 14 Stunden in Stickstoffatmosphäre bei 20º C stehen. 5 cm3 verbrauchten jetzt 3.07 cm³ n/100-Jodlösung, ein Wert, der nach erneuertem 2stündigen Abblasen auf 1,61 sank, um nach einer darauffolgenden eintägigen Unterbrechung wieder auf 1,80 anzusteigen."

Die Versuche zeigen sehr deutlich die neuerliche Schwefelausscheidung nach der Filtration und dem Abblasen, sowie die Regeneration von SO_2 nach der Prozedur. Wir konnten die neuerliche Schwefelabscheidung nach der Filtration ebenfalls beobachten. Wir berichten über unsere Versuche weiter unten in einem anderen Zusammenhang. Daß die Hauptreaktion in keinem Falle vollständig von rechts nach links verläuft, beweisen auch die Analysen von RIESENFELD und GRÜNTHAL. Sie fanden, daß unzersetzte Thioschwefelsäure unter günstigen Bedingungen, bei verhältnismäßig geringer [H⁻] und [S₂O₃''] auch noch nach 8 Monaten nach dem Ansäuern der Thiosulfatlösung vorhanden war. Aber auch in stark sauren Lösungen war noch nach 28 Tagen ein geringer Prozentsatz des Thiosulfats unzersetzt. Dasselbe fand auch CZERNOTZKY.

WILHELM OSTWALD und v. OETTINGEN glaubten allen diesen Verhältnissen, namentlich der beobachteten Wirkung der Wasserstoffionen am besten so gerecht zu werden, indem sie folgende reversible Ionenreaktion annahmen:

 $S_2O_3'' + H' \Rightarrow HSO_3' + S.$

Zufuhr von H'-Ionen verschiebt das Gleichgewicht nach rechts: der Jodtiter und die Trübung steigt, und da jetzt der Endpunkt der Reaktion vom Ausgangszustand entfernt wird, ist auch die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion größer, die sog. Existenzdauer wird kürzer. Es würde aber dem Sinn des Massenwirkungsgesetzes widersprechen, wollten wir, die Richtigkeit obiger Gleichung vorausgesetzt, von einer beschleunigenden Wirkung der H'-Ionen auf die Reaktion sprechen, wie das einige Autoren getan haben. Die H. Ionen nehmen nach der Ostwald-Oettingen'schen Gleichung an der Reaktion teil, die Vermehrung ihrer aktiven Masse muß unbedingt Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Ebenso müßte man sagen, daß die HSO3'-Ionen die Reaktion "beschleunigen", allerdings in der entgegengesetzten Richtung. Zusatz von SO3". Ionen zur Ausgangslösung verlangsamt auch, wie wir sahen und wie es namentlich v. OETTINGEN ausführlich auseinandergesetzt hat, in der Tat die Reaktion, die Existenzdauer nimmt zu.

Schon Holleman entgegnete in seiner Kritik der Oettingenschen Arbeit, daß man den unleugbaren Einfluß der Wasserstoffionen auf die Thiosulfatzersetzung sich sehr wohl so vorstellen könnte, daß durch die Zufuhr von Wasserstoffionen die Menge der undissoziierten Thioschwefelsäure vermehrt wird und diese allein sollte dem Zerfall unterliegen, während die S_2O_3 "-Ionen, wo immer für die Möglichkeit ihres Auftretens gesorgt wird, unbegrenzt haltbar seien. Um sich mit dieser Anschauung auseinandersetzen zu können, muß hier auf die Existenzbedingungen der einzelnen Ionenformen von mehrbasischen Säuren näher eingegangen werden, wobei wir der ausgezeichneten Darstellung von MICHAELIS folgen.

Eine zweibasische Säure, wie die Thioschwefelsäure eine ist, dissoziiert bekanntlich in zwei Stufen. Es gelten daher folgende Gleichungen:

$$A \rightleftharpoons A' + \mathrm{H}^{\cdot},$$
$$A' \rightleftharpoons A'' + \mathrm{H}^{\cdot},$$

wo A die undissoziierte Säure (in diesem Falle $H_2S_2O_3$), A' das Anion der ersten Stufe (z. B. HS_2O_3') und A'' das der zweiten Stufe (S_2O_3'') bedeutet. Für jede dieser beiden Reaktionen muß man das Massenwirkungsgesetz anwenden. Es ist also:

 $\frac{[A'] \cdot [\mathbf{H}']}{[A]} = k_1 \quad \text{und} \quad \frac{[A''] \cdot [\mathbf{H}']}{[A']} = k_2,$

 k_1 und k_2 sind die Dissoziationskonstanten der ersten und der zweiten Stufe, die verschiedene Werte haben, da das Dissoziationsbestreben der beiden H-Atome verschieden groß ist.

Klare Vorstellungen über die Existenz der einzelnen Ionenformen nebeneinander gibt uns der Begriff des Dissoziationsgrades und -restes. Dissoziationsgrad (α) ist nach MICHAELIS das Verhältnis der Konzentration der dissoziierten Anionen zu jener der Gesamtsäure, während unter Dissoziationsrest (ρ) das Verhältnis der undissoziierten Säure zur Gesamtsäure zu verstehen ist. Für zweibasische Säuren gibt es wieder einen Dissoziationsgrad der ersten und zweiten Stufe (α_1, α_2).

Definitionsgemäß ist:

$$\begin{aligned} \alpha_{1} &= \frac{[A']}{[A] + [A'] + [A'']} \\ \alpha_{2} &= \frac{[A'']}{[A] + [A'] + [A'']} \\ \varrho &= \frac{[A]}{[A] + [A'] + [A'']} \\ \frac{1}{[A]} &= \frac{[A]}{[A']} + 1 + \frac{[A'']}{[A']} \\ \frac{1}{\alpha_{2}} &= \frac{[A]}{[A'']} + \frac{[A']}{[A'']} + 1 \\ \frac{1}{\varrho} &= 1 + \frac{[A]}{[A]} + \frac{[A'']}{[A]} \end{aligned}$$

oder:

und nach Elimination von [A], [A'] und [A''] folgt schließlich:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{1}{1 + \frac{h}{k_1} + \frac{k_2}{h}} \\ \alpha_2 &= \frac{1}{1 + \frac{h}{k_2} + \frac{h^2}{k_1 \cdot k_2}} \\ \varrho &= \frac{1}{1 + \frac{k_1}{h} + \frac{k_1 \cdot k_2}{h^2}} \end{aligned}$$

ไปเรื่องที่-ปกอ-การ ออริป

wo h = [H'] ist.

Stellen wir diese Größen für einen speziellen Fall, wo $k_1 = 10^{-7}$ und $k_2 = 10^{-10}$, graphisch dar, indem wir log h als Abszisse wählen, so erhalten wir folgendes Bild.



Wir sehen daraus, daß, wo immer eine zweibasische Säure mit bestimmtem k_1 und k_2 in einem Medium zugegen ist, dessen h durch außerhalb dieser Säure liegende Faktoren festgelegt ist, die einzelnen Dissoziationsformen dieser Säure nur in einem ganz genau definierten, gesetzmäßigen Verhältnis zueinander existieren können, in einem Verhältnis, das einzig und allein von den Dissoziationskonstanten der Säure abhängt. In unserem Beispiel wird zwischen $h = 10^{-12}$ und $10^{-14} \alpha_2 = 1$ sein, also die gesamte Säure als A"-Ion vorhanden sein, zwischen $h = 10^{-12}$ und 10^{-9} können die A''- und A'-Ionen nebeneinander existieren, im engen Bereich zwischen $h = 10^{-9}$ und 10-8 bestehen alle drei Formen nebeneinander, in saureren Lösungen als $h = 10^{-8}$ gibt es keine A"-Ionen mehr, und von $h = 10^{-5}$ angefangen, ist nurmehr die undissoziierte Säure existenzfähig. Sehr beachtenswert ist es ferner, daß für die Fälle von $h = k_1$ und $h = k_2$, $\varrho = \alpha_1 = \frac{1}{2}$ bzw. $\alpha_1 = \alpha_2 = \frac{1}{2}$; d. h., daß in den Fällen, wo die Wasserstoffzahl gleich der Dissoziationskonstante ist, die Gesamtsäure sich teilt zu gleichen Hälften zwischen zwei benachbarten Dissoziationsstufen. Ferner ist aus der graphischen Darstellung zu ersehen, daß der Ausdruck für a, eine Funktion darstellt, die ein Maximum besitzt.

Um zu entscheiden, welche von den zwei Ansichten, jene von Ostwald und v. Ottfingen oder die von Holleman den Tatsachen besser entspricht, fertigten wir folgendes Diagramm (Fig.2) an: Auf die Abszisse wurden die *h*-Werte, auf die Ordinate die Trübungswerte in willkürlichen Einheiten aufgetragen.

Kurve I veranschaulicht die in der Tabelle mitgeteilten maximalen Trübungen.



Fig. 2.

Kurve II stellt den rechten Schenkel der Dissoziationskurve der ersten Stufe, α_1 , für die Thioschwefelsäure dar, welche unter der Voraussetzung konstruiert wurde, daß der Trübungswert 27 bei weitgehendster Zersetzung erreicht wird. $\alpha = 1$ ist bei 27 genommen worden. Für die zweite Dissoziationskonstante k_2 wurde der von JELLINEK aus Leitfähigkeitsmessungen berechnete Wert 0,01 gewählt. Da die erste Dissoziationskonstante sehr groß ist im Vergleich zu der hier in Betracht kommenden H⁻-Ionenkonzentration, wurde der linke Schenkel der Kurve nicht berücksichtigt. Er kommt erst bei der H⁻-Konzentration der konzentrierten Salzsäure zur Geltung.

Die Kurven III und IV wurden auf Grund der OstWALD-OET-TINGEN'schen Anschauung konstruiert.

Wendet man auf die Gleichung $S_2O_3'' + H' \Rightarrow HSO_3' + S$ das Massenwirkungsgesetz an, so gelangt man zum Ausdruck

 $\frac{[\mathbf{S}_2\mathbf{O}_3'']\boldsymbol{\cdot}[\mathbf{H}']}{[\mathbf{H}\mathbf{S}\mathbf{O}_3']\boldsymbol{\cdot}[\mathbf{S}]} = h$

Nehmen wir eine konstante Anfangskonzentration von $S_2O_3'' = C$ an, setzen für $[HSO_3'] = [S] = y$ und schreiben statt [H]h, so bekommen wir für den Fall des Endgleichgewichtes die Formel

$$k = \frac{(C-y)h}{y^2} \cdot$$

Ist h die unabhängige, y die abhängige Variable, so ist

$$y_{1,2} = \frac{-h \pm \sqrt{h^2 + 4Ckh}}{2k} \, \cdot \,$$

Kurve III und IV gibt die Änderung des y mit h wieder. C wurde, wie in unseren nephelometrischen Versuchen, mit 0,01 angenommen und der höchstmögliche Wert für y = C der Vergleichbarkeit halber gleich 27 Trübungseinheiten gesetzt. Schwierigkeiten bereitete die Wahl des k. Förster und Vogel bestimmten in ihren weiter unten zu besprechenden Versuchen k mit 0,013. Sie bezogen jedoch das [S] in die Konstante ein. Berechnet man aus den Versuchsdaten der genannten Autoren k in dem oben gegebenen Sinne, so gelangt man zu den Werten 1,112 bzw. 0,35. In der Kurve III ist k = 1,112und in Kurve IV ist k = 0,35.

Vergleicht man nun die Kurven I-IV miteinander, so fällt sofort auf, daß Kurve I und II sich fast decken, während die nach der OETTINGEN'schen Formel gewonnenen Kurven einem anderen Typus angehören. Zwar bewirkt die Steigerung von k eine Annäherung der beiden Typen, immer bleibt aber die Eigenschaft des viel allmählicheren Ansteigens bei III und IV gewahrt. Bedenkt man, daß die Nephelometrie im Bereich der feinen Trübungen besonders empfindlich ist, für die von feindispersen Stoffen herrührenden Trübungen, im Vergleich zu jenen von gröberdispersen Stoffen herrührenden, eher zu hohe als zu niedere Resultate gibt, so muß der Umstand, daß Kurve I und II bei $h = 2.5 \cdot 10^{-5}$ bereits die h-Achse erreicht haben, während nach Kurve III noch eine Trübung vom Werte 2,2 zu erwarten wäre, besonders ins Gewicht fallen. Auf Grund dieser Erwägungen schließen wir uns der Ansicht von HOLLEMAN an. Unsere Versuche sprechen dafür, daß die H'-Ionen nur insofern auf den Zerfall einwirken, als sie das Verhältnis der einzelnen Ionisationsformen der Thioschwefelsäure bestimmen, an der Reaktion selbst jedoch im OSTWALD-OETTINGEN'schen Sinne nicht beteiligt sind. Zufuhr der H-Ionen vermehrt lediglich die Konzentration der labilen freien Säure und vermindert die Konzentration der stabilen S₂O₃"-Ionen.

Eine Frage ist noch zu erörtern, was es denn mit den beiden Ionisationsformen der Säure, $H_2S_2O_3$ und HS_2O_3' für eine Bewandtnis hat. Aus der Tatsache, daß die Labilität durch weitere Vermehrung der H'-Ionen wieder abnimmt, um bei der [H'] der konz. Salzsäure wieder zu verschwinden, daß sie daher in bezug auf die H'- Ionenkonzentration ein deutliches Maximum hat, erscheint uns die Annahme naheliegend, diese Labilität an jene Ionisationsform gebunden zu denken, deren Dissoziationskurve ebenfalls ein Maximum zeigt, nämlich an das Ion HS_2O_3' . Die undissoziierten Moleküle $H_2S_2O_3$ wären dann wieder beständig.

Es mag allerdings etwas bedenklich anmuten, wenn bei den herrschenden Lehren über die starken Elektrolyte von den undissoziierten Molekülen einer Säure von der Stärke der Schwefelsäure die Rede ist, von Molekülen, deren Dissoziation von einer noch stärkeren Säure, der Salzsäure, zurückgedrängt werden sollte. Da jedoch die oben entwickelte Theorie die experimentellen Daten so klar verbindet, wollen wir sie in dieser Form mitteilen und es der Kritik überlassen, die Versuche von GIL und BEATO mit der Aktivitätstheorie in Einklang zu bringen.

Der Hauptreaktion kommt nach unserer Auffassung folgende Formel zu:

$$HS_2O_3' \rightleftharpoons HSO_3' + S; \tag{1}$$

sie ist, wie oben zur Genüge auseinandergesetzt wurde, reversibel. Das Symbol HSO₃' bedarf der Berichtigung: darunter möge die Summe [H₂SO₃] + [HSO₃'] verstanden werden. Berechnet man nämlich aus den Dissoziationskonstanten der schwefligen Säure $k_1=1,7\cdot10^{-2}$ und $k_2=5\cdot10^{-6}$, die Existenzbedingungen der Ionisationsformen, so findet man, daß bei Aciditäten, wo es zum Zerfall der Thioschwefelsäure kommt, nur die oben angegebenen zwei Formen in Betracht kommen: unter h=1 nur die undissoziierte Form, von $h=1,7\cdot10^{-2}$ angefangen, überwiegt die erste Stufe.

Das Gleichgewicht, zu welchem die Hauptreaktion führt, wurde von Förster und Vogel eingehend untersucht. Sie analysierten einesteils eine durch Essigsäure, andererseits eine durch Ameisensäure zersetzte Thiosulfatlösung, wobei sie auch die [H⁻] vermittels Indikatoren bestimmten. Sie fanden bei zwei Analysen für die Reaktionskonstante $k = \frac{[S_2O_3"] \cdot [H^-]}{[HSO_3']}$ einen übereinstimmenden Wert. Die folgende Tabelle gibt die Daten der genannten Autoren wieder.

Angesäuert mit:	[H.]	[S ₂ O ₃ "]	[HSO3']	k ₁₁
Essigsäure	$5,0\cdot 10^{-4}$ $1,6\cdot 10^{-3}$	0,234 0,205	$\begin{array}{c} 8,42\cdot 10^{-3} \\ 2,71\cdot 10^{-2} \end{array}$	${}^{1,39\cdot10^{-2}}_{1,20\cdot10^{-2}}$

Da diese ziemlich gute Konstante im Widerspruch mit unserer Auffassung zu sein scheint, glauben wir letztere näher charakterisieren zu müssen: Nach unserer Auffassung bewirken die H[.]-Ionen nicht unmittelbar den Zerfall, sondern sind nur für die Produktion von HS_2O_3 '-Ionen verantwortlich, die dann nach Gleichung (1) zerfallen. Der Zerfall erfolgt daher durch Wechselwirkung zweier Reaktionen:

 $S_2O_3'' + H' \Rightarrow HS_2O_3'$ (2)

 $HS_2O_3' \Rightarrow HSO_3' + S$ (3)

$$\frac{[S_2O_3]'' \cdot [H']}{[HS_2O_3']} = k_1 = 0,01$$
⁽⁴⁾

$$\frac{[\text{HSO}_3'] \cdot [\text{S}]}{[\text{HS}_2\text{O}_3'']} = k_2 \,. \tag{5}$$

Wenn wir auf obige Gleichungen das Massenwirkungsgesetz anwenden und durch Elimination von HS_2O_3 ' vereinigen, so gelangen wir zu

$$\frac{[S_3O_3''] \cdot [H]}{[HSO_3'] \cdot [S]} = K,$$

einer Gleichung, welche mit jener von Förster und Vogel formell übereinstimmt. Der Unterschied besteht nur darin, daß hier [S.O."] nicht die Gesamtkonzentration von Thiosulfat bedeutet, sondern [Na₂S₂O₃] - [HS₂O₃']. Wenn wir die [HS₂O₃'] aus Gleichung (4) berechnen und von den Daten von Förster und Vogel in Abzug bringen, so wird die Konstante allerdings verschlechtert, die Differenz der Konstanten wird von 0,19.10-2 auf 0,28.10-2 erhöht. Es fragt sich aber nur, ob Förster und Vogel wirklich berechtigt waren, die Konzentration des wirksamen Schwefels für unveränderlich zu halten und in die Konstante einzubeziehen. Vielmehr weist der Versuch von HEINZE deutlich nach, daß auch der grobdisperse Schwefel aktiv sei, denn seine Entfernung durch Filtration verschiebt ja das Gleichgewicht nach rechts. Vielleicht ist der feindisperse Schwefel in der durch Essigsäure bewirkten Trübung relativ aktiver, als der Schwefel in dem Versuch mit Ameisensäure, wodurch die Gleichung von Förster und Vogel auch trotz unserer Einschränkung ihre Richtigkeit behielte.

Bei unserer Auffassung des Thiosulfatzerfalles als reversibler Reaktion brauchen wir vielleicht gar nicht zu betonen, daß die alte Auffassung, welche aber in Lehrbüchern immer wiederkehrt, wonach das gesamte Thiosulfat im Augenblick der Ansäuerung zerfiele, von selbst hinfällig wird. Merkwürdigerweise wird als Urheber dieser Annahme oft HOLLEMAN zitiert, jedoch mit Unrecht. HOLLE-MAN betonte nur, daß die Reaktion sofort nach dem Ansäuern beginnt, sprach aber nirgends die Ansicht aus, daß sie mit unendlicher Geschwindigkeit verliefe. Er leugnete die Existenz einer Induktionsperiode in Bezug auf die chemische Reaktion und bezog die zu beobachtende Verzögerung der Schwefelausscheidung auf die Zeit, welche die unsichtbaren Schwefelatome brauchen, um sich zu sichtbaren Konglomeraten zu vereinigen, er forderte eine strenge Scheidung der chemischen Reaktion des Zerfalles von dem kolloidchemischen Vorgang der Schwefelaggregation. Er gründete seinen Standpunkt auf folgende Beobachtung: Es wurden rasch gemischt 5 cm³ n/5- $Na_2S_2O_3$ mit 5 cm³ n/5-H₂SO₄. Bei gewöhnlicher Temperatur von 15-20° C trübt sich ein solches Gemenge in etwa 30 Sek. 5 Sek. nach der Mischung wurden aber 2 cm³ Normalkalilauge hinzugefügt. Die Flüssigkeit reagierte nun wieder neutral; trotzdem trat nach einigen weiteren Sekunden Trübung auf. Wenn die Neutralisation erst nach 10 oder 20 Sekunden stattfand, war die Trübung entsprechend stärker. Aus dieser Beobachtung ist es ersichtlich, daß in der angesäuerten Thiosulfatlösung Reaktionen vor sich gehen, noch bevor der ausgeschiedene Schwefel sichtbar wird. Wahrscheinlich kommt es noch vor der Schwefelabscheidung zur Bildung von Polythionaten.

Die Leitfähigkeitsmessungen, bei welchen die Abnahme der Leitfähigkeit sofort nach dem Ansäuern beginnt, wenn sie auch weiterhin mit inkonstanter Geschwindigkeit zunimmt, sowie der eigene Titrationsversuch beweisen ebenfalls, daß die Reaktion gleich mit dem Ansäuern einsetzt. Wir beschreiben weiter unten Versuche, in denen Methylenblau durch angesäuerte Thiosulfatlösung entfärbt wird. Die Entfärbung geht stets mit einigen Sekunden der Schwefelausscheidung voraus, als Zeichen dessen, daß in der Thiosulfatlösung noch vor der Schwefelabscheidung Veränderungen auftreten. Eine Induktionsperiode in dem Sinne, daß die angesäuerte Thiosulfatlösung eine mehr oder minder lange Zeit unverändert bestehen könnte, gibt es nicht. Es gibt auch weitere Mittel, außer der konz. Salzsäure, welche die Schwefelausscheidung verhindern. SALZER fügte zu einer 0,1 n-Na₂S₂O₃-Lösung einen Tropfen einer 1% igen Kaliumarsenitlösung und dann Salzsäure im Überschuß; die Flüssigkeit wurde nur schwach getrübt und roch nicht nach SO₂, sondern nach H₂S. Erst nach längerer Zeit fiel Schwefelarsen, gemischt mit wenig Schwefel, aus. Die filtrierte Flüssigkeit verhielt sich wie H₂S₅O₆. Nach RASCHIG kann so 90% des Thiosulfats in Pentathionat übergeführt werden, wenn 10 cm³ n-Na₂S₂O₃ mit 10 cm³ 0,1 n-Natriumarsenit gemischt werden und man 20 cm³ 2 n-HCl zufügt. Antimon- und Zinnsalze haben eine ähnliche Wirkung wie Arsen.

Wir konnten bei unseren Versuchen mit Methylenblau ebenfalls beobachten, daß bei bestimmtem Molverhältnis der Farbstoff von Thiosulfat in stark saurer Lösung zwar entfärbt wird, die Schwefelausscheidung jedoch ausbleibt. All dies zeigt, daß die chemischen Prozesse, die sofort nach Hinzufügen der Säure einsetzen, nicht unbedingt zur Schwefelabscheidung führen müssen. Die Stoffe, welche Schwefel abgeben, können nach dem Ansäuern und vor der Abscheidung von Schwefel andere Reaktionen eingehen, wobei ihnen die Fähigkeit, Schwefelatome zu liefern, genommen wird. Andererseits ist es ohne weiteres klar, daß die Schwefelatome aggregieren müssen, bevor sie sichtbar werden. Es schließt sich der chemischen Reaktion der Schwefelabscheidung der kolloidchemische Vorgang der Schwefelaggregation an. Letzterer Vorgang wurde von BILTZ ultramikroskopisch studiert. Er stellt sich den Vorgang so vor, daß sich zunächst eine übersättigte, molekulardisperse Schwefellösung bildet, die nach einer gewissen Zeit Schwefel unter Kondensation seiner Moleküle abscheidet. Die Kinetik dieser Schwefelabscheidung als kolloidchemischen Prozesses haben allem Anschein nach JABLCZYNSKI und WARSZAWSKA-RYTEL in ihrer wiederholt zitierten Arbeit verfolgt, die Verfolgung der Kinetik der Hauptreaktion erscheint jedoch fast aussichtslos, da sie von den Nebenreaktionen, die sich an sie anschließen, mannigfaltig gestört wird.

Diesen Nebenreaktionen wollen wir jetzt unser Augenmerk zuwenden.

Unter dem Ausdruck Nebenreaktionen fassen wir alle jene Vorgänge zusammen, welche zur Bildung von Polythionaten führen. Die Ergebnisse von vollständigen Analysen der zersetzten Thiosulfatlösung geben uns die klarste Übersicht über die Nebenreaktionen. Wir geben deshalb im folgenden die Analysendaten von RIESEN-FELD und GRÜNTHAL.

Stunden	S ₂ O ₃ "	SO ₃ "	S	S506"	S ₃ O ₆ "	S0,"		
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $								
Stunden	S ₂ O ₃	SO3"	S	S506"	S ₃ O ₆ "	S04″		
$ \begin{array}{c} 0 \\ 24 \\ 24 \\ 4 \times 24 \\ 8 \times 24 \end{array} $	$ \begin{array}{r} 1300 \\ 568 \\ 382 \\ 169 \\ 140 \end{array} $	278 102 63 38		50,5 62 17,5 9,5				

Gemischt wurden 867 Millimol Na₂S₂O₃ + 1734 Millimol HCl.

A. CZERNOTZKY gelangte zu folgenden Resultaten.

36

92

86

Angewendet		Gefunden Millimol im Liter					
S203"	HCl	S_5O_6''	S406"	HSO ₃ '	S Ì	S_2O_3''	
204 202	298 636	10 4	2 3	129 174	128 175	40 7,5	

920

1700

19,0

9,0

5

310

710

Betrachtet man die vorliegenden Tabellen, so sieht man, daß die Pentathionsäure sich erst anreichert, dann wieder mit der Zeit an Konzentration abnimmt, während Sulfat und Schwefel, je länger die Lösung steht, um so reichlicher vorgefunden wurden. Es ist zu beachten, daß schließlich mehr S abgeschieden wird, als es der Anfangskonzentration des Thiosulfats entspricht. RIESENFELD und GRÜNTHAL haben die Tetrathionsäure unter den Zerfallsprodukten vermißt, was nach JOSEPHY auf einem Fehler in der Methodik beruhen dürfte. Denn es ist eine alte Erfahrungstatsache, daß, wo immer sich Pentathionsäure bildet, sich nach einer gewissen Zeit auch die zwei übrigen Polythionsäuren einstellen.

Wollte man nun die Nebenreaktionen in eine Formel fassen, so wäre die Auffassung von JOSEPHY die nächstliegende, da sie nur mit Stoffen rechnet, die jederzeit chemisch faßbar sind. Nach diesem Autor entsteht die Pentathionsäure durch Addition von Schwefel und schwefliger Säure:

$$5S + 5SO_3 + 2H_2O \longrightarrow 2H_2S_5O_6$$

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 183.

 28×24

 180×24

12

In der Tat ist es JOSEPHY gelungen, Pentathionsäure in einem Gemisch von SO_2 und S nachzuweisen.

Es gibt jedoch Beobachtungen, die mit dieser einfachsten Erklärung unvereinbar sind. So ist an erster Stelle die Möglichkeit der Bildung von Schwefelwasserstoff zu nennen, die deutlich darauf hinweist, daß die Reaktionen bei der Thiosulfatzersetzung keinen festgesetzten Gang haben, sondern unter bestimmten Umständen andere Richtungen einschlagen können. Es muß daher im Laufe der Reaktion Punkte geben, von wo der Weg nach mehreren Richtungen offen ist; äußere Umstände bestimmen es dann, welcher von den möglichen Wegen gegangen wird.

Schon die etwas problematische Hypothese von Spring erkennt dem Schwefelwasserstoff eine wichtige Rolle beim Zerfall der Thioschwefelsäure zu. VORTMANN beobachtete, daß Schwefelwasserstoff entweicht, wenn man eine verdünnte Lösung von Thiosulfat mit HCl erwärmt; bei einer konz. Lösung soll das H_2S kaum bemerkbar sein, da die geringe Menge desselben durch den Überschuß an SO_2 gleich zersetzt würde, was daran zu erkennen sei, daß die Wände der Flasche sich über der Flüssigkeit mit einem Anflug von Schwefel bedeckten. VAUBEL beobachtete die Entwicklung von H_2S aus $Na_2S_2O_3$ nach Zusatz von HCN, Buttersäure, Oxalsäure, Weinsäure, H_2SiF_6 , CO_2 und konz. Schwefelsäure. Wird verdünnte $Na_2S_2O_3$ -Lösung langsam in siedende, verdünnte HCl gegossen, so verläuft die Zersetzung nach COLSON quantitativ nach der Gleichung:

$\mathrm{Na_2S_2O_3} + \mathrm{H_2O} = \mathrm{H_2S} + \mathrm{Na_2SO_4}.$

Von den neueren Autoren sind es namentlich die Kolloidchemiker, die das Auftreten von H_2S bei der Thiosulfatzersetzung für erwiesen halten. So führt RAFFO die Entstehung des löslichen Schwefels auf die Reaktion des zunächst gebildeten H_2S mit SO₂ zurück. Nach ODEN bildet sich H_2S regelmäßig bei dem Zerfall konzentrierter Thiosulfatlösungen, während ihre Entstehung aus verdünnten Lösungen eher zweifelhaft sei.

HOLLEMAN bestreitet entschieden, daß unter den Zerfallsprodukten H_2S nachgewiesen werden könnte, wenn mit verdünnten Lösungen gearbeitet wird. Die Möglichkeit der Bildung von H_2S bei großer Konzentration von Thiosulfat und Säure gibt auch HOLLE-MAN zu. Er versetzte eine molare Lösung von Thiosulfat mit der äquivalenten Menge H_2SO_4 und leitete durch die Lösung einen Luftstrom, der dann in Bleiacetat geführt wurde. Es bildete sich keine

Spur von Bleisulfid. Da seither HEINZE nachgewiesen hat, daß die Bleiacetatreaktion für H₂S in Gegenwart von schwefliger Säure nicht empfindlich genug ist und er für diese Verhältnisse Silbernitrat vorschlägt, schien es uns angezeigt, den Versuch Holleman's zu wiederholen. Es wurde durch einen Kolben mit dreimal durchbohrtem Korke, in dem sich 100 cm3 einer n-Na₂S₂O₃ befanden, ein Stickstoffstrom geleitet, dann 50 cm³ einer 10% igen HCl-Lösung zugefügt und der Stickstoffstrom in eine Vorlage mit n/10-AgNO. geleitet. Es bildete sich ein rein weißer Niederschlag von Silbersulfit, der sich im überschüssigen Sulfit restlos auflöste. AgS war nicht nachweisbar. Als wir aber in Anlehnung an Colson die Thiosulfatlösung in die kochende Salzsäurelösung einführten, bildete sich in der Vorlage AgS in nachweisbaren Mengen. Es muß daher als feststehend angesehen werden, daß Siedehitze die H.S-Bildung begünstigt. Ob unter diesen Umständen von den HS2O3'-Ionen gleich Schwefelionen abgespalten werden oder die elektroneutralen Schwefelatome sich erst nachträglich negativ aufladen, oder aber die Bildung über eine Zwischenverbindung vor sich geht, darüber fehlen uns Anhaltspunkte. Wir möchten hier auch an die Beobachtung von JOSEPHY erinnern, die nachweisen konnte, daß Tetrathionat bei 100° C H,S abspaltet.

Bevor wir auf die Deutung dieser Tatsachen eingehen, wollen wir eine weitere Beobachtung erwähnen. Oben beschrieben wir einen Versuch HOLLEMAN's, aus dem dieser Autor die Ansicht ableitete, daß der Schwefel bei der Zersetzung zunächst in unsichtbarer, atomistischer Form anwesend sei, und die Induktionsperiode stellte jene Zeit dar, die die Atome brauchen, um sich zu gröberen Aggregaten zusammenzuballen. Nach Förster und Hornig handelt es sich aber um die Schwefelausscheidung aus der Pentathionsäure im alkalischen Medium, einer charakteristischen Reaktion dieser Polythionsäure. Allerdings war die Reaktion der Lösung von Holle-MAN nach Zusatz von Lauge wieder genau neutral, die Pentathionsäure ist jedoch schon bei neutraler Reaktion unbeständig. Auch die Pentathionatreaktion mit ammoniakalischer Silbernitratlösung zeigt die angesäuerte Thiosulfatlösung schon in der Induktionsperiode. Es unterliegt daher keinem Zweifel, daß Pentathionsäure schon vor dem Erscheinen des sichtbaren Schwefels zugegen ist.

Auf die Verwickeltheit der Vorgänge weisen auch eigene Reduktionsversuche hin. Thiosulfat reduziert Methylenblaulösung nicht, sofern die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung nur vom Farb-

12*

stoff und dem Thiosulfat beeinflußt wird. Wird jedoch die Lösung angesäuert, so tritt plötzlich Entfärbung ein. Die Entfärbung geht der Ausscheidung von Schwefel voraus. Die sehr schwer reduzierbaren Farbstoffe, also Farbstoffe mit stark negativem Normalpotential, wie Neutralrot und Safranin, werden selbst vom angesäuerten Thiosulfat nicht entfärbt. Die Reduktionsintensität der sich zersetzenden Thiosulfatlösung erreicht daher nicht den Wert, der zur Reduktion der genannten zwei Farbstoffe hinreichen würde. Folgende Versuche haben den Unterschied in der Reduktionskraft einer zerfallenden Thiosulfatlösung dargetan, je nachdem der Farbstoff schon vor Beginn der Schwefelabscheidung zugegen war oder aber erst zugefügt wurde, nachdem Schwefel bereits ausgefallen war.

Es wurde in 3 Versuchsreihen mit verschieden konzentrierten Anfangslösungen von Farbstoff und Thiosulfat gearbeitet.

Reibe	A	B	C
$\begin{array}{c c} Methylenblau & \dots & \dots \\ Na_2S_2O_3 & \dots & \dots & \dots \end{array}$	0,01	0,003	0,001
	0,1	0,03	0,01

Innerhalb jeder Reihe wurde die entsprechende Farbstofflösung mit wechselnder Menge der Thiosulfatlösung zusammengebracht, auf das gleiche Volumen aufgefüllt und mit der gleichen Menge angesäuert. Die Versuchslösung in Reihe B, Vers. 1 wurde z. B. in folgender Weise hergestellt: 2 cm^3 einer 0,003 molaren Methylenblaulösung + 1 cm³ 0,03 n-Na₂S₂O₃ + 1 cm³ H₂O + 2 cm³ n-HCl. So resultierte eine Lösung, die in bezug auf Methylenblau 0,001 molar, in bezug auf Thiosulfat 0,005 molar war. Auf die Fernhaltung des Luftsauerstoffes wurde nicht geachtet.

Versuch	Molverhältnis Methylenblau: Na ₂ S ₂ O ₃	A Farbstoffzusatz vor nach dem Ansäuern		B Farbstof vor dem A	C Farbstoff- zusatz vor nach d. Ansäuern		
1	1:10	0	0,1	0	0,15	0	0
2	1:5	0	Niederschlag 0,2	0	0,15	0	0
3	1: 2,5	0	Niederschlag 0,4	0,05	0,3	0,2	0,2
4	1: 1,75	Niederschlag 0,1	0,6	Niederschlag 0,8 Niederschlag	0,6	0,75	0,75
Die Zahlen in den Kolonnen bedeuten die Farbgrade. Diese wurden auf die Weise bestimmt, daß wir beobachteten, wievielfach man die ursprüngliche Lösung verdünnen mußte, um mit der aufgehellten gleiche Farbenintensität zu erzielen. Der reziproke Wert dieser Verdünnungszahl ist der Farbgrad.

Unsere Versuche ließen einige interessante Beobachtungen zu.

1. Die Entfärbung geht stets der Schwefelausscheidung voraus und ist von letzterer durch einen meßbaren Zeitabschnitt getrennt, der je nach der Konzentration der angewandten Lösungen verschieden ist.

2. Bei einer bestimmten Verdünnung (Reihe A, Vers. 3; Reihe C, Vers. 2) bleibt die Schwefelausscheidung überhaupt aus. Wir haben eine farblose und klare Lösung vor uns. Allerdings bildet sich gleichzeitig bei Reihe A, Vers. 3 ein schwacher, rötlichvioletter Niederschlag, der von einer Modifikation des Farbstoffes herrühren dürfte.

3. Die Schwefelausscheidung erfolgt in den mit Farbstoff beschickten Lösungen stets später als in den Lösungen, zu welchen der Farbstoff erst nachträglich hinzugefügt wurde.

4. In den Reihen A und B konnte der Farbstoff nicht vollständig entfärbt werden, wenn er 3 Stunden nach dem Ansäuern zugefügt war, zum Unterschied von den Lösungen, wo der Farbstoff schon von Anbeginn zugegen war, die vollständig entfärbt wurden. Dies ist um so auffälliger, als sich hier auch eine Niederschlagsbildung bemerkbar macht, welche den Farbstoffgehalt der Lösung ebenfalls verringern mußte und dennoch kam es nicht zur Entfärbung. Reihe C wies diesen Unterschied nicht auf, auch fehlte hier der Niederschlag.

Was die Natur dieses Niederschlages anbelangt, so scheint es eine Verbindung des Farbstoffes mit irgendwelchen, bei dem Zerfall entstehenden Stoffen zu sein. Es handelt sich sicher nicht um die Adsorption des Methylenblaus an den kolloidalen Schwefel.

Unsere Reduktionsversuche lassen keine eindeutige Erklärung zu. Unzweifelhaft ist das unterschiedliche Verhalten in den zwei Unterreihen, das mit zunehmender Verdünnung verschwindet. Letzterer Umstand, das Schwinden des Unterschiedes, läßt sich ohne weiteres deuten: Bei großer Verdünnung ist der Vorgang des Zerfalles so langsam, daß der Zustand, den der Farbstoff in den beiden Unterreihen vorfindet, sich kaum unterscheidet. Trotzdem verhindert der Farbstoff in Reihe C, Vers. 2, in dem Versuch, wo der Farbstoff von vornherein zugegen ist, die Schwefelausscheidung,

während dies in dem entsprechenden Parallelversuch eintritt. Genau bekannt ist ferner das Gemisch, das auf den Farbstoff einwirkt. wenn er 3 Stunden nach dem Ansäuern zugesetzt wird; es handelt sich um schweflige Säure, Schwefel, etwas Thioschwefelsäure und Polythionsäuren. Wenn wir diese Stoffe auf ihre reduktiven Fähig. keiten prüfen, so finden wir folgendes: Thiosulfat in neutraler Lösung entfärbt Methylenblau nicht, schweflige Säure in salzsaurer Lösung entfärbte Methylenblau, wenn sie im Molarverhältnis 1:8 zusammengebracht wurden, bis zum Farbgrad 0,35, die Polythionate sind Oxydationsprodukte, können also nicht reduzieren. Es ist also vor allem die schweflige Säure, der wir die Reduktionswirkung in diesem Falle zuschreiben müssen. Farbgrad 0,2 und 0,35 liegt auch nicht weit auseinander. Es fragt sich nun, wodurch die starke Reduktionskraft der sich zersetzenden Thiosulfatlösung bedingt sei. Es kommen nur zwei Stoffe in Betracht, entweder die Thioschwefelsäure bzw. ihr entsprechendes Ion bei dem pu der Versuchslösung, oder chemisch bisher nicht definierte Stoffe, welche als Zwischenverbindung bei der Bildung der Polythionate auftreten. Da man die Thioschwefelsäure frei von Polythionaten nicht darstellen kann, ist diese Frage kaum zu lösen. Die mit konz. Salzsäure bereitete H₂S₂O₅-Lösung, welche lange Zeit klar bleibt, besitzt auch die starke Reduktionskraft. Wollen wir die unzersetzte Thioschwefelsäure als dem reduzierenden Agens in den Versuchen, wo der Farbstoff von Anfang an zugesetzt war, annehmen, so wird unsere Auffassung durch folgenden Umstand gestützt: Das sogenannte Normalpotential des Methylenblaus, d. h. seine Oxydationskraft bzw. Reduktabilität ist abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration. Mit steigender h nimmt die Reduktabilität zu. Es steht daher der Annahme nichts im Wege, daß die Thioschwefelsäure, welche bei neutraler Reaktion unseren Farbstoff nicht angreifen kann, mit Methylenblau reagiert, sobald die Reduktabilität mit steigender H'-Ionenkonzentration zunimmt.

Die Erscheinung, daß bei bestimmter Konzentration der Farbstoff zwar reduziert wird, jedoch kein Schwefel ausfällt, die Lösung daher klar bleibt, erklärt sich nach dieser Ansicht ungezwungen durch die Annahme, daß die ganze Thioschwefelsäure zur Bildung seines Oxydationsproduktes verbraucht wird, so daß nach der Reduktion keine Thioschwefelsäure übrigbleibt, die dann zerfallen könnte. Die einzige Schwierigkeit der Auffassung, welche die Reduktionswirkung der unzersetzten Thioschwefelsäure zuschreibt, besteht in folgendem: Thiosulfat entfärbt Methylenblau bei neutraler Reaktion nicht, beim Ansäuern tritt bis zum Molverhältnis 1:5 hzw. 1:2.5 vollständige Entfärbung ein. Sulfit entfärbt Methylenblau auch schon bei schwach alkalischer Reaktion, der Grad der Entfärbung ändert sich jedoch mit Steigerung der H'-Ionenkonzentration kaum. Es hat daher der Säurezusatz zu einem Gemisch von Sulfit und Methylenblau einen ganz anderen Effekt, als zu einem Gemisch vom selben Farbstoff mit Thiosulfat. Halten wir an obiger Erklärung fest, so müssen wir gleichzeitig annehmen, daß die gegenseitige Stellung von Sulfit und Thiosulfat in der Skala der reduzierenden Stoffe sich mit der Änderung der H-Ionenkonzentration eine andere wird. Wir sind zu der Annahme genötigt, daß, während bei schwach alkalischer Reaktion das Sulfit das stärker Reduzierende ist, reduziert bei saurer Reaktion die Thioschwefelsäure stärker als die schweflige Säure, eine Annahme, die zwar durchaus nicht absurd ist, jedoch zweifellos zu denken gibt. Sicher spielt in den Reduktionsversuchen auch die beschränkte Löslichkeit der Leukobase des Methylenblaus eine wichtige Rolle.

Wir haben jetzt die Frage der sog. Zwischenverbindungen zu erörtern.

Die Möglichkeit der Bildung von Schwefelwasserstoff, das Auftreten von Pentathionsäure vor der Trübung, ferner die Beobachtung SALZER'S und RASCHIG'S, wonach 90% der Thioschwefelsäure unter dem Einfluß von minimalen Mengen arseniger Säure in Pentathionsäure übergeführt werden kann, daß so die Schwefelausscheidung verhindert wird, sprechen deutlich dafür, daß die Bildung der Pentathionsäure vorwiegend nicht durch Anlagerung von Schwefel an die schweflige Säure, wie dies von Riesenfeld und Grünthal sowie von JOSEPHY angenommen wird, vor sich geht. Nach allen anderen Autoren entsteht die Pentathionsäure durch Polymerisation einfacherer Schwefelsauerstoffverbindungen. Die Mehrzahl der Autoren studierte die Bildung der Pentathionsäure in der WACKENRODERschen Flüssigkeit, die bekanntlich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von schwefliger Säure bereitet wird. Hier soll die Bildung des Pentathionats über labile, bisher noch nicht isolierte Zwischenverbindungen erfolgen. So spricht DEBUS von einer lockeren Verbindung von SO2 und Schwefel, HEINZE nimmt als Zwischenstufe H2SO, H2SO2 und H2S2O4 an, RIESENFELD und FELD SO, FÖRSTER und HORNIG SOWIE FÖRSTER und MOMSEN H2S2O, und H2SO2. Hingegen in der angesäuerten Thiosulfatlösung soll

sich das S_2O_3'' nach Förster und Hornig direkt polymerisieren nach der Bruttogleichung:

 $5 S_2 O_3'' + 10 H' = 2 S_5 O_6'' + 4 H' + 3 H_2 O_6$

Auch konnten RIESENFELD und FELD die von ihnen in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit beobachtete Zwischenverbindung, welche mit Kupfersulfat langsam CuS abscheidet, in der sich zersetzenden Thiosulfatlösung nicht nachweisen. Soll man jedoch für die Pentathionsäurebildung in der angesäuerten Thiosulfatlösung einen prinzipiell anderen Weg annehmen als jenen, der in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit verwirklicht wird? Ja, selbst wenn wir für die einfache Polymerisation der S2O3"-Ionen eintreten würden, so könnten wir vom S2O3"-Ion durch Addition in ihrer Integrität nicht gestörter weiterer S203"-Ionen niemals zum S506". Ion gelangen. Man muß unbedingt die Lockerung des Gefüges von S.O." annehmen, will man vom S2O3" aus zur Pentathionsäure gelangen. Sind wir nun einmal zu dieser Annahme genötigt, so kommen wir ebenfalls zu Atomgruppen, welche den oben angeführten Zwischenverbindungen ähnlich sind. Diese müssen aber nach ihrem Bau starke Reduktionsmittel sein. Es könnten daher diese reduzierenden Zwischenverbindungen für die starke Reduktionswirkung der angesäuerten Thiosulfatlösung verantwortlich gemacht werden.

Die übrigen Polythionsäuren, die Tri- und die Tetrathionsäure, entstehen nach einigen Autoren (DEBUS, HEINZE, RIESENFELD und FELD) primär neben der Pentathionsäure, nach anderen (JOSEPHY, FÖRSTER und VOGEL, FÖRSTER und HORNIG) sekundär durch Abbau der Pentathionsäure. Pentathionsäure reagiert nämlich mit schwefliger Säure nach der Gleichung:

$$S_5O_6'' + HSO_3' \longrightarrow S_4O_6'' + S_2O_3'' + H'$$
.

Die Tetrathionsäure ebenfalls

 $S_4O_6'' + HSO_3' \longrightarrow S_3O_6'' + S_2O_3'' + H'.$

Das Trithionat zerfällt schließlich in Sulfit, Sulfat und Schwefel. Das Sulfat, das in der zersetzten Thiosulfatlösung vorgefunden wird, hat allem Anschein nach diesen Ursprung. Auch wird Schwefel stets nachgeliefert.

Eine weitere Reaktion ist nach Försten und Vogel die Bildung des komplexen Anions $[S_2O_3(SO_2)]''$ nach der Reaktionsgleichung:

 $S_2O_3'' + SO_2 \Rightarrow [S_2O_3(SO_2)]''.$

Die gelbe Farbe, die beim Einleiten von SO_2 in eine Thiosulfatlösung auftritt, rührt von diesem komplexen Anion her. Ebenso die gelbe Farbe der sich zersetzenden Thioschwefelsäure. Das komplexe Anion hat jedoch mit der Pentathionsäurebildung nichts zu tun.

So ist eine angesäuerte Thiosulfatlösung tage-, ja monatelang der Schauplatz von Veränderungen, die nicht aufhören, ehe das gesamte Thiosulfat in SO_2 , SO_4 und S übergeführt wurde. Das ursprüngliche Gleichgewicht $HS_2O_3' = S + HSO_3'$ ist nicht von dauerndem Bestand. Einerseits wird es durch die Nebenreaktionen und die Bildung der gelben Verbindung gestört, andererseits verschiebt es sich durch Unlöslichwerden des Schwefels nach rechts.

Wie schon oben betont, ist der Begriff des chemisch aktiven Schwefels ziemlich dunkel. Daß nicht nur der kolloid gelöste Schwefel an dem Gleichgewicht beteiligt ist, sondern auch der grobkörnige Schwefel, der ein gewöhnliches Filter nicht zu passieren vermag, beweisen die oben zitierten Versuche HEINZE's. Wir wiederholten den Filtrationsversuch in folgender Weise: In einem offenen Kolben wurden 100 cm³ 0,1 m-Na₂S₂O₃-Lösung mit 5 cm³ 37% iger Salzsäure versetzt. Die Flüssigkeit trübte sich, nach einigen Stunden setzte sich der Schwefel zu Boden, und die Lösung war wieder vollkommen klar. Von Zeit zu Zeit wurden nun 18 cm3 der Lösung filtriert, wonach sich das Filtrat neuerlich trübte. Diese zweite Trübung wurde, wie oben, nephelometrisch gemessen. Es zeigte sich nun, daß einesteils auch die nach Sedimentation vollkommen klare Lösung sich trübte, sobald sie vom Schwefel geschieden wurde, andererseits aber nahm die zweite Trübung, welche an von derselben Grundlösung in regelmäßigen Zeitabständen genommenen Proben untersucht wurde, mit der Zeit ab. In der folgenden Tabelle ist in der ersten Rubrik die von dem Ansäuern bis zur Filtration verstrichene Zeit angegeben, in der zweiten die stärkste Trübung, welche nach verschieden langer Zeit nach der Filtration erreicht wurde.

Zeit in Stunden	Maximale Trübung
1	28,44
2	14,62
4	5,81
8	3,06
11	0,77

Die Abnahme der Trübung kann nur so erklärt werden, daß die Reaktion auch in der Grundlösung fortschreitet, vermutlich infolge der Inaktivierung des Schwefels; allerdings konnte in unserem Versuch auch die Luftoxydation der schwefligen Säure eine, wenn auch untergeordnete Rolle gespielt haben.

Wir wollen nun einen Blick auf die Änderung des Kolloidcharakters des aus der angesäuerten Thiosulfatlösung ausgefallenen Schwefels werfen. Wenn der aus genügend konzentrierter Lösung sich ausscheidende Schwefel von der Grundlösung durch Zentrifugierung getrennt und durch NaCl wieder peptisiert wird, so bleibt er lange Zeit kolloid gelöst. Die auf diese Art hergestellten Schwefelsole werden RAFFO'sche Sole genannt. Man kann, statt den Schwefel abzuzentrifugieren, die Lösung auch kochen, um die schweflige Säure und das eventuell vorhandene H2S auszutreiben. Werden die Schwefelmicellen der Einwirkung der intermicellaren Flüssigkeit nicht entzogen, so werden sie in kurzer Zeit koaguliert. Der ursprünglich hydrophile Charakter der Schwefelmicellen wird durch Einwirkung der intermicellaren Flüssigkeit im Sinne der Hydrophobie verändert, so daß nun schon die in der Lösung befindlichen Elektrolyte die Koagulation des Sols bewirken. FREUND-LICH und seine Mitarbeiter nehmen an, daß Pentathionsäure in den Micellen der RAFFO'schen Sole vorhanden sei und den hydrophilen Charakter dieser Sole bedinge. Diese Annahme ist nach FREUND-LICH aus folgendem Versuch wahrscheinlich: Behandelt man den aus RAFFO'schen Schwefelsolen abzentrifugierten Schwefelkuchen, der beim Waschen mit Wasser oder wäßrigen Salzlösungen nur ganz geringe Mengen von jodreduzierenden Stoffen abgibt, mit Ammoniak, so verbraucht die über dem Schwefel stehende angesäuerte Flüssigkeit reichlich Jod, es hat sich Thiosulfat gebildet, nach der Gleichung:

 $2S_2O_5'' + 6OH' = 5S_2O_3'' + 3H_2O.$

Gestützt wird diese Annahme weiter noch durch die Tatsache, daß die RAFFO'schen Schwefelsole gegen dieselben Agenzien besonders empfindlich sind, welche auch die Pentathionsäure abbauen. So sind es vor allem Alkalien, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, welche sowohl Pentathionsäure zersetzen, als auch die Schwefelsole denaturieren. Haltbare Sole sind daher nur so herzustellen, wenn man den ausgefallenen Schwefel vom H_2S und von der schwefligen Säure trennt. Wird eine sich zersetzende Thiosulfatlösung sich selbst überlassen, so verliert der ausgeschiedene Schwefel bald seine Löslichkeit, wird denaturiert und setzt sich zu Boden. Gleichzeitig läßt sich unter dem Mikroskop feststellen, daß der Schwefel kristallinische Struktur angenommen hat, ferner, daß er in Schwefelkohlenstoff löslich geworden ist. Dieser Vorgang der Denaturierung macht sich auch in der Eigenschaft des Schwefels als Adsorbens bemerkbar. Die aus Thiosulfatlösung ausgefallenen Micellen adsorbieren zunächst Methylenblau und färben sich durch Methylenblau tief blauschwarz. Nach einer, je nach der Konzentration der ursprünglichen Lösung verschieden langen Zeit hört diese adsorptive Eigenschaft für Methylenblau auf. In den oben angeführten Reduktionsversuchen wurde der Farbstoff, welcher 3 Stunden nach dem Ansäuern zugesetzt war, vom ausgefallenen Schwefel nicht adsorbiert, was eingetreten wäre, hätten wir den Farbstoff sofort nach der Schwefelausscheidung zugesetzt.

Die reduzierte Form des Methylenblaus wird nicht adsorbiert. Wurde in unseren Reduktionsversuchen der Farbstoff zunächst entfärbt, so fiel der Schwefel ungefärbt aus. Läßt man dann die Lösung an der Luft und im Licht tagelang stehen, so färbt sich die obere Schicht der Lösung wieder intensiv blau, als ein Zeichen, daß die Leukobase sich in Lösung befand.

Es scheint sich um die polare Adsorption des positiven Farbstoffions an die negativen Schwefelmicellen zu handeln.

Zusammenfassung.

1. In der angesäuerten Thiosulfatlösung spielen sich noch vor dem Erscheinen der Trübung Reaktionen ab, erkennbar an der Steigerung des Jodtiters und Nachweisbarkeit der Pentathionsäure.

2. Bei geringerer H⁻-Ionenkonzentration als $h = 2,5 \cdot 10^{-5}$ zersetzt sich Thiosulfat nicht.

3. Die Rolle der Wasserstoffionen bei dem Zerfall der Thioschwefelsäure besteht darin, daß sie die Bedingungen für das Auftreten der labilen Ionisationsform liefern. Labil ist das einwertige HS_2O_3 '-Ion, während $H_2S_2O_3$ und S_2O_3 '' beständig sind.

4. Angesäuerte Thiosulfatlösung entfärbt, in bestimmtem Konzentrationsverhältnis zusammengebracht, Methylenblau, wenn der Farbstoff schon vor dem Ansäuern zugegen war. Wurde der Farbstoff erst 3 Stunden nach dem Ansäuern zugesetzt, so trat nur teilweise Entfärbung ein.

5. Methylenblau wird an frisch ausgefallenen Schwefel adsorbiert. Unter der Einwirkung von SO_2 verliert der Schwefel die Fähigkeit, Methylenblau zu adsorbieren. Die Leukobase des Methylenblaus wird nicht adsorbiert.

188 J. Scheffer und F. Böhm. Zerfall der Thioschwefelsäure.

Literatur.

AARLAND, Phot. Archiv 38 (1897), 17. - ABEGG, Handbuch 1927. -ALOY, Compt. rend. 137 (1903), 51. - ANDRES, Spisy lekarske fak. Masaryk univ. Brno, 7 (1929), 2. - BERTHELOT, Compt. rend. 108 (1889), 971. - BILTZ. Nachr. der Göttinger Ges. der Wissenschaften 1904, S. 300. - CHANCEL und DIACON, Compt. rend. 56 (1863), 710. - COLEFAX, Journ. chem. Soc. 176 (1892) 199. 1083. - COLSON, Bull. soc. chim. [2], 34 (1880), 66. - CZERNOTZKY in ABEGG'S Handbuch IV. 1. Abt., 1. Hälfte, S. 550. - DEBUS, Lieb. Ann. 244 (1888), 175. - DRUCKER, Z. physik. Chemie 49 (1904), 579. - FLÜCKINGER. J. B. 1863, S. 149. - FÖRSTER und HORNIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 125 (1922). 86. - FÖRSTER und MOMSEN, Ber. 57 (1924), 258. - FÖRSTER und VOGEL, Z. anorg. n. allg. Chem. 155 (1926), 161. - FOUSSEREAU, Ann. chim. phys. [6] 15 (1888-1889), 533. - FREUNDLICH, Capillarchemie 1923. - GAILLARD, Compt. rend. 140 (1905), 652. - GMELIN-KRAUT, Handbuch der anorg. Chemie 1906. - GIL und BEATO, Ber. 56 (1923), 2451. - HEINZE, Journ. prakt. Chemie [2] 99 (1919), 109. - HOLLEMAN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 14 (1895), 17; Z. phys. Chem. 33 (1900), 500. - JABLCZYNSKI und WARSZAWSKA-RYTEL, Bull. soc. chim [4] 39 (1926), 409. - JELLINEK, Z. phys. Chem. 76 (1911), 257. - JOSEPHY, Z. anorg. u. allg. Chem. 135 (1924), 21. - KABELIK, Česká dermatologie 1928, Heft 3-5. LANDOLT, Ber. 16 (1883), 2958. - MICHAELIS, Die Wasserstoffkonzentration. 1922; Praktikum der phys. Chemie. - ODÉN, Der kolloide Schwefel. Nov. Act. reg. soc. scient. Upsala, Ser. IV, 3, Nr. 4. - v. OETTINGEN, Z. phys. Chem. 33 (1900), 1. - RAFFO, Koll.-Zeitschr. 2 (1908), 258. - RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien 1924. - RIESENFELD und FELD, Z. anorg. u. allg. Chem. 119 (1921), 225. - RIESENFELD und GRÜNTHAL, Medd. Nobelinst. 6, Nr. 9 (1924), 1; Chem. Zentralbl. 1924, II, 288. - SALZER, Ber. 19 (1886), 1696. - SANYAL und DHAR, Z. anorg. u. allg. Chem. 139 (1924), 176. - SPRING, Bull. Acad. Belg. [2] 42 (1876). - VAUBEL, Ber. 22 (1889), 1686; Z. Elektrochem. 1893, S. 273. - VORT-MANN, Ber. 22 (1889), 2307.

Preβburg-Bratislawa, Institut für experimentelle Pathologie der Komensky-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juni 1929.

Zur Konstitution der zinnsauren Salze.

Von PAUL PFEIFFER und OLGA ANGERN.

Die platinsauren Salze PtO₃Me₂, 3H₂O werden heute ganz allgemein als Hexahydroxosalze der Formel I

I $[Pt(OH)_6]Me_2$ II $[PtCl_6]Me_2$

aufgefaßt, da sie durch eine lückenlose Reihe von Übergangsstufen aufs engste mit den der Konstitution und Konfiguratiou nach restlos aufgeklärten Hexachloroplateaten II verknüpft sind.

Auf Grund von Isomorphiebeziehungen muß man nach BELLUCCI und PARAVANO¹) den zinnsauren und bleisauren Salzen die ganz analogen Formeln: [Sn(OH)₆]Me₂ und [Pb(OH)₆]Me₂

zuerteilen, so daß auch in ihnen keine Oxo-, sondern Hydroxosalze vorliegen.

Zur Stütze dieser Auffassung schien es mir notwendig zu sein, auch in der Zinnreihe nach Übergangsgliedern zwischen den rein sauerstoffhaltigen Salzen und den entsprechenden Doppelchloriden:

[SnCl₆]Me₂

zu suchen, die bisher noch völlig fehlten. Eine solche Übergangsstufe sollte sich am ehesten aus dem "basischen" Chlorid

SnCl₃(OH), 3H₂O

gewinnen lassen, welches vor einiger Zeit der eine von uns als primäres Hydrolysenprodukt des Zinntetrachlorids beschrieben hat.²) Die Voraussetzung war dabei, daß zur Salzbildung eine geeignete Base gefunden wurde, die nicht weiter hydrolysierend auf das Hydroxotrichlorozinn einwirkte.

Eine solche "Base" ist das Cineol C₁₀H₁₈O:

 $\mathbf{H_{3}C-C \underbrace{CH_{2}-CH_{2}}_{CH_{2}-CH_{2}}CH-C \underbrace{CH_{3}}_{CH_{3}},}$

²) P. PFEIFFER, Ber. 38 (1905), 2466; P. PFEIFFER, E. MÜLLAR und E. PROS, Z. anorg. Chem. 87 (1914), 235.

¹⁾ J. BELLUCCI und N. PARAVANO, Chem. Zbl. 1905, I, 1552.

dessen Tendenz, mit Säuren und Phenolen Oxoniumsalze zu geben. ja bekannt ist. Sie ist neuerdings von MEERWEIN¹) mit großem Erfolg zur Isolierung von Hydroxosalzen und verwandten Verbindungen angewandt worden.

Gibt man zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung des obigen basischen Zinnchlorids Cineol und schüttelt gut durch, so scheidet sich bald das gesuchte Cineolsalz als farblose, kristallinische Masse ab, die, auf Ton abgepreßt, genau der Formel

$[SnCl_{3}(OH)_{3}](H \cdot C_{10}H_{18}O)_{2}$

entspricht. Damit ist wenigstens eine Übergangsverbindung zwischen den Hexachlorostanneaten und den zinnsauren Salzen aufgefunden. so daß wir die Salzreihe:

[SnCl₆]Me₂ [SnCl₃(OH)₃]Me₂ [Sn(OH)₆]Me₂

aufstellen können, deren Mittelglied den Trichlorotrihydroxoplateaten: [PtCl₃(OH)₃]Me₂

an die Seite zu stellen ist.

Nach alledem liegt es recht nahe, das basische Chlorid selbst, welches gut kristallisiert, als einfachstes Oxoniumsalz der Trihydroxotrichlorozinnsäure:

 $SnCl_3(OH), 3H_2O = [SnCl_3(OH)_3]H(H \cdot OH_3)$

zu betrachten und dem Dihydrat des Zinntetrachlorids die Formel einer Dihydroxotetrachlorozinnsäure zu geben:

[SnCl₄(OH),]H,

von der sich dann die höheren Hydrate des Zinntetrachlorids als Oxoniumsalze ableiten würden. Das Zinntetrachlorid-dihydrat käme so in Parallele zu dem Platin tetrachlorid-dihydrat, dessen Säurenatur gemäß der Formel:

[PtCl₄(OH)₂]H₂

schon längst feststeht; die Übergangsreihe zwischen der Hexachlorozinnsäure und der Hexahydroxozinnsäure würde um ein weiteres Glied vervollständigt.

Den Salzen der Trihydroxotrichlorozinnsäure schließen sich nach Darstellung und Eigenschaften ganz die bromhaltigen Verhindungen

[SnBr₃(OH)₃]H(H.OH₂) und [SnBr₃(OH)₃](H.C₁₀H₁₈O)₂ Sie vermitteln, in Gemeinschaft mit dem Zinntetrabromidan. tetrahydrat $[SnBr_4(OH)_2](H \cdot OH_2)_2$

1) H. MEERWEIN, Lieb. Ann. 455 (1927), 227.

zwischen den Hexahydroxo- und den Hexabromosalzen des Zinns, entsprechend der Übergangsreihe:

[Sn(OH)₆]Me₂ [SnBr₃(OH)₃]Me₂ [SnBr₄(OH)₂]Me₂ [SnBr.]Me. Denken wir uns jetzt in den Trihalogenotrihydroxo- und den Tetrahalogenodihydroxosalzen die Hydroxylgruppen durch einwertige organische Radikale (CH3, C2H5, CH5 usw.) ersetzt, so kommen wir zu den Salzen:

 $[SnCl_3(C_6H_5)_3]Me_2$ $[SnBr_3(C_6H_5)_3]Me_2$

[SnCl₄(CH₃)₂]Me₂ [SnBr₄(CH₃)₂]Me₂ usw.,

die schon vor einiger Zeit von dem einen von uns beschrieben worden sind¹); sie runden das Bild von den Doppelsalzen des vierwertigen Zinns wesentlich ab.2)

Varsuchstail.

1. Cineolsalz der Trichlorotrihydroxozinnsäure,

 $[SnCl_{3}(OH)_{3}](H \cdot C_{10}H_{18}O)_{2}.$

Man stellt zunächst nach P. PFEIFFER³) aus Zinntetrachlorid durch Ausäthern der wäßrigen Lösung und Umkristallisieren des Ätherrückstandes das gut kristallisierte Ätherat SnCl₂OH, H₂O, (C2H5)20 dar. Dann löst man 0,2 g dieser Verbindung in 3 Tropfen kalten Wassers, läßt den abgeschiedenen Äther verdunsten und verreibt die klare Lösung einige Minuten lang mit 0,4 g Cineol. Es scheidet sich eine weiße, kristallinische Masse ab, die auf Ton abgestrichen, 1/, Stunde lang im Exsiccator neben CaCl, getrocknet und dann etwa 8 Stunden lang zwischen 2 Tonplatten gut abgepreßt wird. Das Salz riecht dann kaum noch nach Cineol.

> Ber. Sn 20,24 Cl 18,15 Gef. ,, 20,94 ,, 18,53 Sn: Cl = 1:2.96.

Die gleiche Verbindung wurde erhalten, als statt des reinen basischen Zinnchlorids ein partiell hydrolysiertes Zinntetrachloridpentahydrat mit dem Atomverhältnis Sn: Cl = 1:3,71 angewandt wurde.

¹) P. PFEIFFER, Lieb. Ann. 376 (1910), 310.

2) Wahrscheinlich gehören hierher auch die Ammoniakate SnCl₄, 2NH₃ und SnCl4, 4NH3, denen man im Sinn unserer Ausführungen sinngemäß die Formeln: Formeln: $[SnCl_4(NH_2)_2]H_2$ und $[SnCl_4(NH_2)_2](NH_4)_2$ geben wird. Die entsprechenden Hexaminostanneate:

[Sn(NH₂)₆]Me₂

sind schon von FRANKLIN und FITZGERALD beschrieben worden (Chem. Zbl. 1907, II, 521; 1908, I, 613).

³) P. PFEIFFER, l. c.

192 P. Pfeiffer und O. Angern. Zur Konstitution der zinnsauren Salze.

a) Salz aus 0,2 g Zinuchloridhydrat und 0,34 g Cineol; Ausbeute 0,28 g. Gef. Sn 20.78 Cl 18.09 Sn: Cl = 1:2.91.

0,2 g Zinnchloridhydrat und 0,7 g Cineol; Ausb) Salz aus beute 0,21 g. Gef. Sn 20,09 Cl 18,35

Sn: Cl = 1:3.05

Auch aus ganz reinem Zinntetrachloridhydrat (Sn: Cl = 1:3.99) ließ sich das Chlorohydroxosalz darstellen. Festes SnCl₄, 5H₂O wurde so lange mit Cineol erwärmt, bis gerade eine klare Lösung entstanden war. Beim Erkalten schied sich das gesuchte Salz in kleinen, durchsichtigen, farblosen, unregelmäßig begrenzten Täfelchen ab. Trocknen siehe weiter oben.

Gef. Sn 19.77 Cl 18,30 Sn: Cl = 1:3.09.

2. Cineolsalz der Tribromotrihydroxozinnsäure, $[SnBr_3(OH)_3](H \cdot C_{10}H_{18}O)_3.$

Als Ausgangsmaterial diente das Ätherat des basischen Zinnbromids von der Formel¹):

> SnBr₃(OH), H₂O, (C₂H₅)₂O; Ber. Sn 25,43 Br 51,52 Gef. ,, 26,04 ,, 52,06 Sn: Br = 1:2,97.

0,2 g Ätherat wurden in 3 Tropfen kalten Wassers gelöst; dann wurde die klare Lösung nach dem Verdunsten des Äthers mit 0,4 g Cineol verrieben. Das ausgeschiedene, weiße, mikrokristallinische Salz wurde auf Ton gestrichen und dann 15 Stunden lang zwischen 2 Tonplatten abgepreßt. An der Luft tritt Zersetzung ein.

> Ber. Sn 16,49 Br 33,31 Gef. ,, 16,18 ,, 33,90 Sn: Br = 1:3,11.

1) P. PFEIFFER, l. c

Bonn, Chemisches Institut der Universität im Juli 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. August 1929.