

Die Sammlung für die Hilfskasse

hat durch eine erneute Zuwendung von M. 20000.—, die wir zu Weihnachten von der „I. G. Farbenindustrie A.-G.“ in Ludwigshafen erhalten haben, einen hocherfreulichen Erfolg zu verzeichnen. Wir möchten auch an dieser Stelle der Firma für die hochherzige Spende den Dank des Vereins und des Kuratoriums aussprechen und knüpfen daran die Erwartung, daß auch die anderen Firmen der chemischen Industrie und alle Einzelmitglieder nicht zurückstehen werden, sondern die Hilfskasse mit angemessenen freiwilligen Beiträgen bedenken. Die Zahl der unterstützungsbefürftigen Kollegen und ihrer Hinterbliebenen, die sich an uns wenden, ist erschreckend groß und nimmt noch von Woche zu Woche ersichtlich zu, so daß wir zurzeit fast täglich Eingänge dieser Art haben. Unsere Sorge muß deshalb sein, die Hilfskasse für die nächste Zeit in den Stand zu setzen, dem Ansturm standzuhalten. Darum bitten wir nochmals

Gedenkt der Hilfskasse!

Zahlungen sind zu leisten auf das Postscheckkonto des Vereins deutscher Chemiker, Leipzig, Nr. 12 650.

Verein deutscher Chemiker e. V.

Vorsitzender: Dr. Quincke

Generalsekretär: Dr. Scharf

Kuratorium der Hilfskasse:

Dr. Klages

Dr. Raschig

Dr. Wimmer.

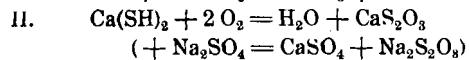
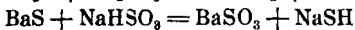
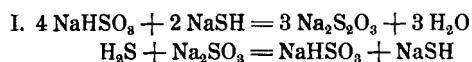
Reinigung des Antichlors von Sulfit und Sulfat durch Kristallisation.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

von LOTHAR WÖHLER und J. DIERKSEN.

(Eingeg. 20./9. 1925.)

Bei der Darstellung von Antichlor enthält die Lauge Sulfit und oft auch noch Sulfat als Verunreinigungen, nach welcher Reaktion man es auch gewonnen hat, sei es aus Bisulfit und Sulfhydrat, und dies aus Schwefelwasserstoff und Sulfit oder aus Schwefelbarium und Bisulfit, sei es durch direkte Oxydation von Sulfhydrat oder Polysulfid, bzw. aus Sodarückständen unter Sulfatzusatz.



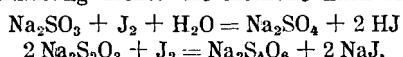
Sind nun beide Verunreinigungen, Sulfit und Sulfat, vorhanden, wie es insbesondere auch bei der alten Gewinnung aus Sodarückständen der Fall war, so kristallisieren sie beim Eindampfen bis zu etwa 1000—1100 g Salz in 1 l Lösung fast völlig aus; es ist das sogenannte Fischsalz, und das Antichlor läßt sich beim Erkalten rein davon gewinnen. Anders dagegen beim Fehlen von Sulfat; in diesem Falle verbleibt, wie man uns von industrieller Seite mitteilte, unter sonst gleichen Bedingungen das Sulfit beim Antichlor, wenn seine Menge etwa 50 g auf 300 g Antichlor ausmacht. Da aber, wie dem Folgenden vorausgeschickt sei, Thiosulfat frei von Sulfit durch Kristallisation leicht zu erhalten ist, so liegt keine Mischkristallbildung als Ursache der Erscheinung vor, sondern einfacher Einschluß des Sulfits oder gewöhnliche Mischkristallisation aus gesättigter Lösung.

Angew. Chemie 1926. Nr. 2.

Zur Klärung und Abhilfe des technischen Mißstandes wurde zunächst das Sättigungsgleichgewicht der Salze für die drei Zweistoffsysteme und endlich für das System mit den drei Bodenkörpersalzen systematisch untersucht, jedes bei den Temperaturen 23, 40, 60 und 80°.

Die Lösung wurde dazu in Rührgefäßen mit Quecksilberverschluß im großen Thermostaten vorgenommen, und mit dünnwandigen Kugelcapillaren die Probe entnommen — bis zu 5 g —, wobei die Oxydation vermieden, jedes größere Kristallchen zurückgehalten wurde.

Zur Bestimmung diente die Methode nach Kalmann¹⁾:



wonach die Differenz zweier Titrationen mit Jod und später Lauge (Methylorange als Indicator) die Menge Thiosulfat ergibt. Nach Sander²⁾ kann auch durch direkte acidimetrische Bestimmung des Bisulfits, sowie durch Titration der als Folge einer Reaktion mit zugefügtem Sublimat entstandenen Säure mit Alkali das Thiosulfat als Differenz gefunden werden, wobei man zweckmäßig durch 30 ccm einer Lösung mit etwa 3 % Natriumchlorid und 12 % Ammoniumchlorid den Niederschlag zum Absetzen bringt. Die erste Methode wurde von uns zumeist bevorzugt, weil hier durch überschüssiges Jod die Oxydierbarkeit des gelösten Sulfits an der Luft ausgeschlossen werden konnte. Das Sulfat wurde als Differenz aus dem Gesamtnatriumgehalt bestimmt nach dem Eindampfen unter Zusatz von Hydroperoxyd.

Bei Lösungen mehrerer Salze wurden sie nacheinander zur Lösung gebracht, das Gleichgewicht wurde stets von beiden Seiten, einmal durch Erwärmen, ein andermal durch Abkühlen hergestellt und dazu bei konstanter Temperatur 8 bis 10 Stunden gerührt.

Als ausführliches Beispiel sei das Versuchsergebnis nur des Systems $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ bei 23° zahlenmäßig gegeben, dem völlig analog die andern Sättigungsbestimmungen ausgeführt wurden.

¹⁾ B. 20, 568 [1887].

²⁾ Ch. Ztg. 39, 946 [1915].

Vers.	angew.	verbr. $1/10$ n-J	$= \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
a	0,8001	18,38 ccm	$= 36,32\%$
b	1,2840	29,62	$= 36,48\%$

Vers.	angew.	gef. Na_2SO_4	= ges. Na; daher Na_2SO_4
a	0,2529	0,1007 g	12,92% in Lösung 7,22
b	0,2529	0,1010	im Mittel im Mittel
c	0,2529	0,1017	„

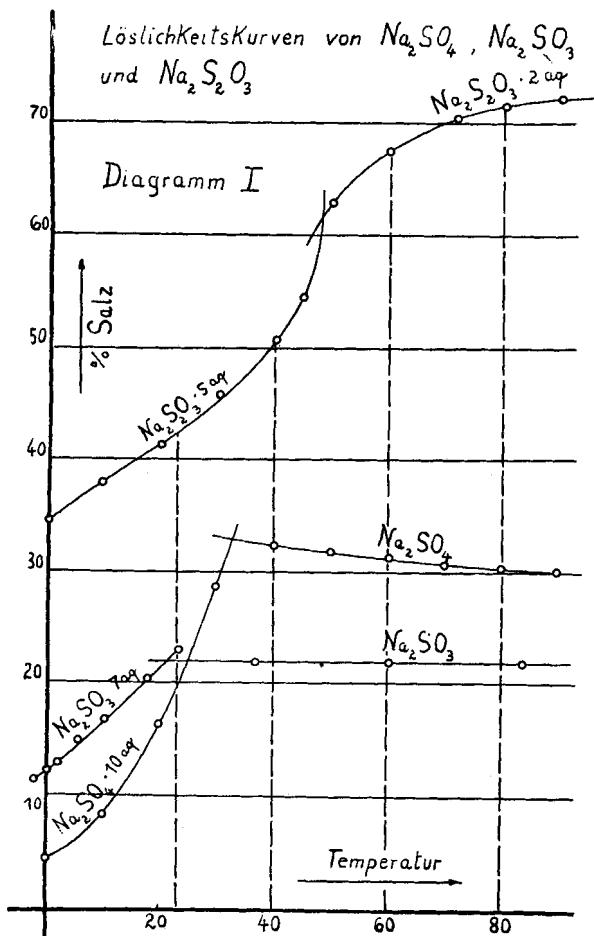
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$				
Temperatur:	23°	40°	60°	80°
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ im Mittel	36,40	49,4	65,9	70,2
Na_2SO_4 im Mittel	7,22	1,86	1,57	1,12

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$				
Temperatur:	23°	40°	60°	80°
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ im Mittel	36,9	49,4	64,4	69,7
Na_2SO_4 im Mittel	5,6	1,1	0,3	0,36

$\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_3$				
Temperatur:	23°	40°	60°	80°
Na_2SO_4 im Mittel	9,55	18,48	14,21	14,95
Na_2SO_3 im Mittel	15,25	16,26	16,59	15,15

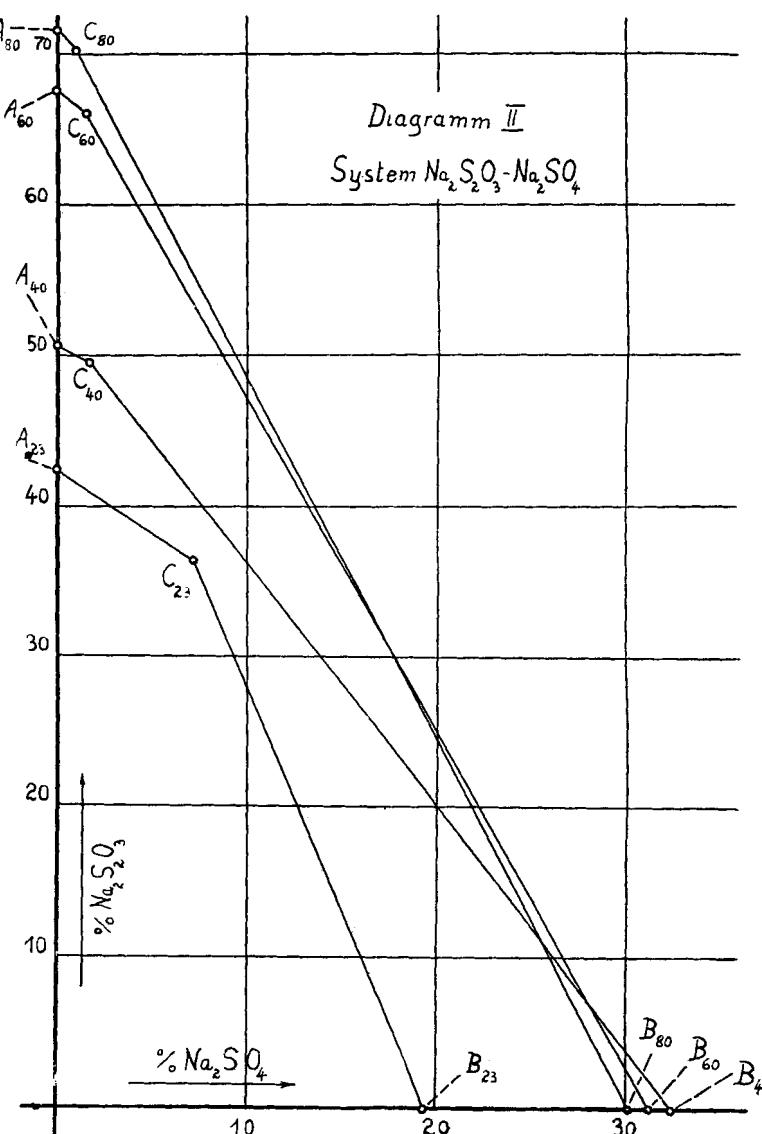
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_3$				
Temperatur:	23°	40°	60°	80°
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ im M.	33,80 (42,4)	49,30 (50,7)	63,10 (67,5)	69,09 (71,6)
Na_2SO_4 im M.	6,62 (19,4)	1,75 (32,5)	1,59 (31,25)	1,35 (30,3)
Na_2SO_3 im M.	5,35 (22,0)	0,63 (22,0)	0,14 (22,0)	0,18 (22,0)

Der graphischen Wiedergabe der Bestimmungen sei das bekannte Diagramm — I — der Löslichkeiten der drei Einzelsalze, wasserhaltig und wasserfrei, je 100 g



schen 23 und 80°) nicht nennenswert ändert, durch das Thiosulfat so empfindlich zurückgedrängt wird, daß schon bei 40° nur noch 1,8 bzw. 1,1% und bei 80° nur 1,1 bzw. gar nur 0,36% in der Lösung sind. Die Sulfatlöslichkeit wird bei 40° und höher durch Sulfit stark beeinflußt, viel weniger aber umgekehrt (Diagramm IV).

Die Sättigung an beiden Salzen, also bei Gegenwart der beiden Bodenkörper liegt jeweils im Schnittpunkt C der beiden Löslichkeitskurven A und B, und der von ihnen gebildete Winkel schließt mit dem Koordinatensystem das Existenzgebiet aller möglichen Lösungen zwischen den beiden Salzen bei der betreffenden Temperatur ein. Dampft man nun z. B. bei 60° eine Lösung mit 20 g Thiosulfat und 10 g Sulfit in 100 g Lösung ein, so ändert sich die Zusammensetzung der Lösung vom Punkt a des Diagramms III auf dem Pfeil unter verhältnismäßig gleicher Konzentrationserhöhung der beiden Salze bis zum Schnitt der B_{60} — C_{60} -Kurve und nun weiter auf dieser unter Sulfitabscheidung bis C_{60} . Läßt man jetzt



Lösung, vorausgeschickt. Die drei folgenden analogen Diagramme der Zweistoffsysteme zeigen anschaulich, daß die mit der Temperatur, insbesondere zwischen 40 und 60°, stark ansteigende Löslichkeit des Thiosulfats A durch gelöstes Sulfat B wenig (Diagramm II), durch gelöstes Sulfit zwar wesentlich mehr beeinträchtigt wird (Diagramm III), daß aber die ohnehin geringere Löslichkeit des Sulfats und besonders des Sulfits, die sich auch mit der Temperatur zwischen 40 und 80° (Sulfit schon zwi-

die klar abgesetzte Lösung nach dem Ablassen bis auf 23° erkalten, so kristallisiert zwar kein Sulfit mit aus, weil sich die Konzentration auf der Pfeilkurve parallel der Ordinate von C_{60} bis zur A_{23} — C_{23} -Kurve ändert, sondern

nur $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, und zwar 38,7 g ($= 64,4 - 42,0 \cdot \frac{35,6}{58,0}$) aus 100 g der ursprünglichen Lösung. Da dies aber bei 23° mit 5 H_2O kristallisiert, so verbraucht es hierbei vom Lösungsmittel 22,0 H_2O , so daß die verbleibenden 25,7 g

(= 64,4 – 38,7) Thiosulfat, welche 14,6 g H₂O zur Kristallisation benötigen, mit dem gesamten Rest von 13,6 g (= 35,6 – 22,0) Wasser mit kristallisierten, und damit natürlich das vorhandene Sulfit einschließen. Man würde daher, um bei dem Beispiele zu bleiben, die Lösung bei

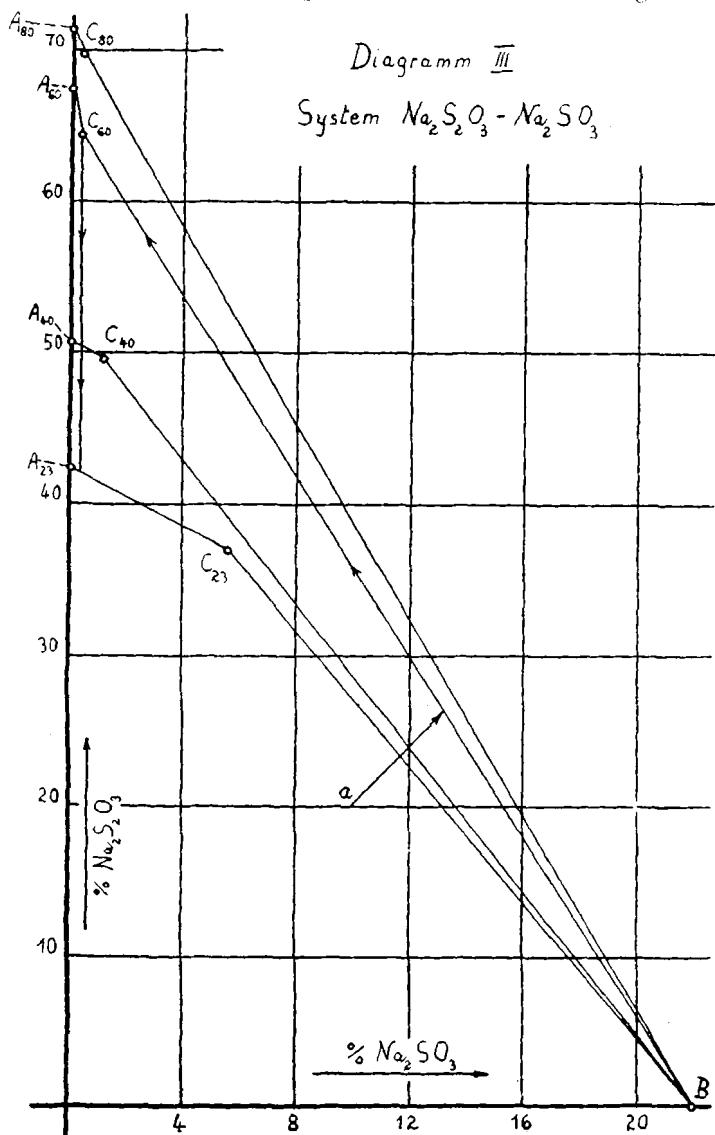


Diagramm III
System $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_3$

Thiosulfat : Sulfat : Sulfit = a : b : c = 33,8 : 6,62 : 5,35 abgetragen. Parallele durch die beiden Abschnitte auf AB zu den beiden andern Dreieckseiten ergeben als ihren Schnittpunkt P den Sättigungspunkt des Dreistoffsystems. Seine Verbindungen mit den drei Sättigungspunkten

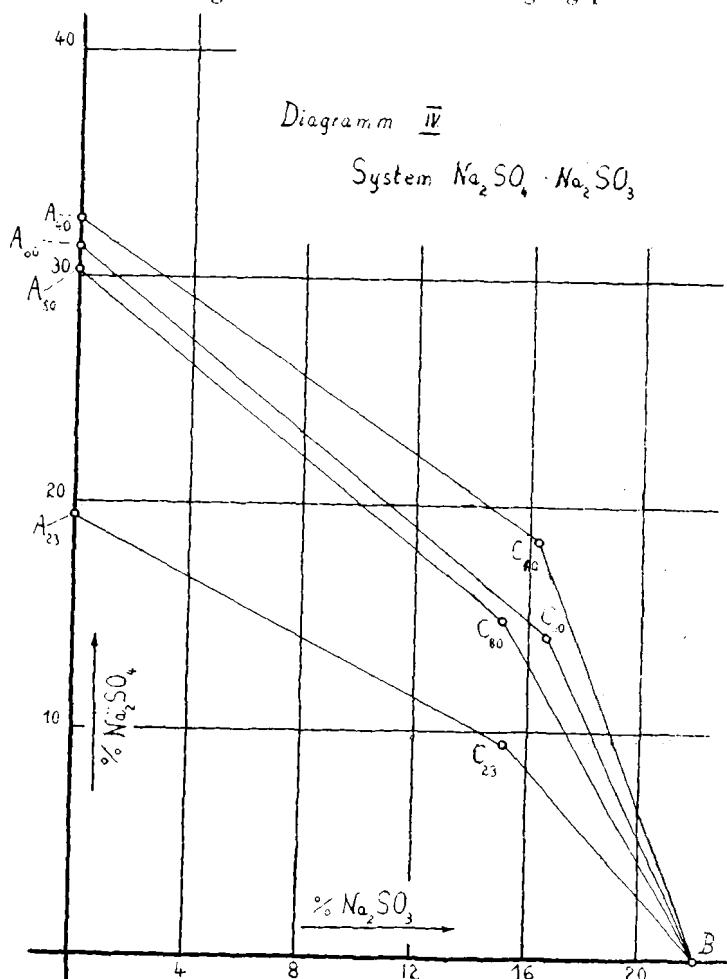


Diagramm IV

System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_3$

60° eindampfen bis zum spezifischen Gewicht von 1,68–1,74. Sie hat dann bei spez. Gew. 1,68 63,7 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und nur noch 0,25 % Na_2SO_3 ; verdünnt man darauf mit 25 g Wasser (bis zur Dichte 1,51) zur Lösung mit 51,2 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und 0,23 % Na_2SO_3 , so erhält man nunmehr durch Kristallisation bei 23° reinstes Antichlor, während sich das Sulfit in der Mutterlauge vom spez. Gew. 1,42 auf 0,44 % angereichert hat.

Verdünnt man aber nicht genügend nach dem Eindampfen und Ablassen, oder dampft man nur ungenügend ein, so daß der Sulfitgehalt noch oberhalb desjenigen beim Sättigungspunkte C_{23} auch nach der Verdünnung bleibt, dann wird freilich Sulfit vom Thiosulfat beim Erstarren eingeschlossen werden im ersten, mit ihm auskristallisieren im zweiten Falle.

Noch ärmer an Sulfit wird die Lösung bei Gegenwart von Sulfat, wie schon oben erwähnt.

Das gleichseitige Dreieck ABC des Schaubildes V stellt das quaternäre Dreistoffsysteem, gelöst in Wasser als Variablen bei konstant 100 g Salzmenge, für 23° dar³⁾. Auf AB ist das gefundene Sättigungsverhältnis

³⁾ Vgl. Jänecke, Die Entstehung der Deutschen Kalisalzläger (Die Wissenschaft, Bd. 59), Braunschweig 1915, S. 10/11.

D, E und F der Zweistoffsysteme bei 23° auf den drei Seiten des Dreiecks geben die Sättigungsfelder der drei Einzelsalze als Bodenkörper. Mit steigender Temperatur rückt der Sättigungspunkt P immer weiter nach A, so daß schon bei 60° das Sättigungsfeld des Thiosulfats fast völlig verschwindet, Sulfit und Sulfat an den 100 g des Gesamtsalzgemenges kaum noch beteiligt sind, da hier 100 g Thiosulfat 0 g Sulfit und Sulfat bedeuten.

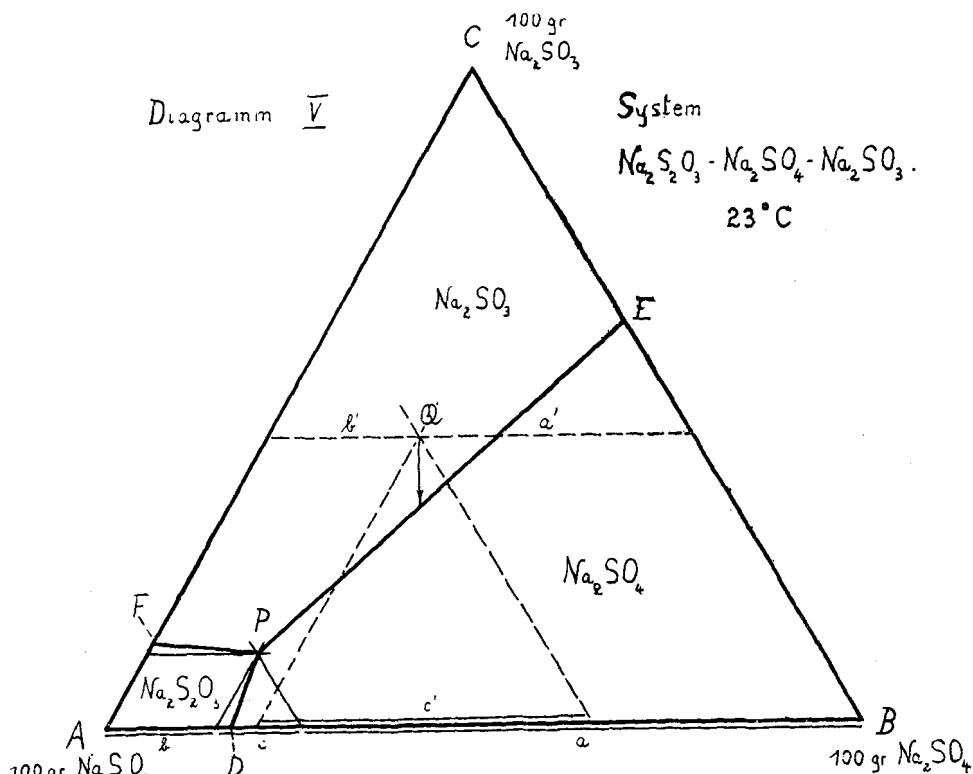
Der Punkt Q zum Beispiel im Sättigungsfelde des Sulfits entspricht einem Verhältnis der Lösungskonzentrationen von a' : b' : c' (d. h. Thiosulfat : Sulfat : Sulfit) = 36 : 20 : 44. Die Konzentration solcher Lösung ändert sich durch Verdampfen in der Pfeilrichtung der Senkrechten auf AB unter konstanter Verminderung von Sulfit und verhältnismäßig gleicher Konzentrationserhöhung von Thiosulfat und Sulfat, bis auf PE sich auch Sulfat abscheidet, und sie nunmehr auf der Kurve des Zweistoffsystems nach Punkt P sich bewegt. Hier treten alle drei Stoffe als Bodenkörper auf, Sulfit und Sulfat freilich sind nur noch wenig in der Lösung vorhanden, um so weniger, je mehr P nach A sich verschiebt, wie es bei steigender Temperatur auf 60 oder 80° geschieht.

Die ausgeführte Untersuchung bietet zwar nichts grundsätzlich Neues, kann aber als Schulfall gelten der jetzt technisch so wichtig gewordenen Beeinflussung der Löslichkeit eines Salzes durch andere, sei es zu seiner Gewinnung oder zur Beseitigung desselben für den weiteren Prozeßverlauf.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Löslichkeitsisotherme für 23, 40, 60 und 80° zur Feststellung gegenseitiger Löslichkeitsbeeinflussung aufgenommen von den drei Zweistoffsystemen zwischen dem Thiosulfat, Sulfat und Sulfit des Natriums und ebenso von dem Dreistoffsysteem.

2. Es wurde dadurch zahlenmäßig gezeigt, in welcher Weise in Gegenwart von Sulfat mit steigender Thiosulfatkonzentration, also erhöhter Temperatur, die Sulfitlöslichkeit stark zurückgedrängt wird, in welcher Weise ferner Thiosulfat frei von Sulfit auskristallisiert, daß dies aber auch bei Abwesenheit von Sulfat, unter Berücksichtigung der dadurch nur wenig erhöhten Sulfitlöslichkeit, nach genügendem Eindampfen und etwaiger Verdünnung der Lösung durch Kristallisation möglich ist. [A. 187.]



Über die Fachausdrücke in der Wernerschen Theorie der anorganischen Komplexsalze.

Von Dr. phil. THEODOR STECHE, Göttingen.

(Eingeg. 9./10. 1925.)

Die Wernersche Koordinationslehre der anorganischen Verbindungen findet heute wohl allgemeine Anerkennung und ist zurzeit das beste Mittel zur Deutung verwickelterer Komplexsalze. Dadurch gewinnt sie immer größere Bedeutung im chemischen Unterricht. Hierbei muß es als ein beträchtliches Hindernis empfunden werden, daß ihr Verständnis und ihre praktische Brauchbarkeit dadurch erschwert wird, daß einige dort vorkommende sprachliche Bezeichnungen ungeschickt und unzweckmäßig sind.

Der größte Übelstand ist der, daß der Hauptbegriff der Wernerschen Theorie sprachlich unvollkommen ausgedrückt ist: es gibt nur die beiden Wörter „Nebenvalenz“ und „Koordinationszahl“, aber es fehlt das äußerst wichtige Beiwort, das dem Worte „wertig“ entspricht und mit Zahlwörtern zu den unbedingt nötigen Zusammensetzungen entsprechend „einwertig, sechswertig usw.“ zusammen treten kann. Man muß bei der Wernerschen Nebenvalenz immer umständliche und wenig anschauliche Sätze bilden etwa wie: „das Zentralatom hat die Koordinationszahl 4“, oder: „in erster Sphäre sind vier Atome gebunden“, oder zu der Umschreibung: „koordinativ vierwertig“ greifen. Solchen langen Ausdrücken zieht man nun lieber eine kürzere Form vor, selbst wenn sie sachlich falsch sein sollte; der bekannteste derartige Fall ist der sogenannte „fünfwertiger Stickstoff“ in den Salzen des Ammoniums und seiner Abkömmlinge; dieser ist keineswegs fünfwertig, sondern dreiwertig wie in der freien Base NH_3 , er unterscheidet sich von dieser nicht durch die Hauptvalenzzahl, sondern durch die Koordinationszahl, und diese ist nicht fünf, sondern vier. Dieses Wort „fünfwertiger Stickstoff“ hat die Forschung lange Zeit behindert; in Lehrbüchern aus der Zeit vor der Wernerschen Theorie kann man oft lesen, daß man sich

die optische Aktivität in Verbindungen mit asymmetrischem fünfwertigen Stickstoff kaum erklären könne, während dies heute bei der Auffassung als „koordinativ vierwertiger Stickstoff“ gar keine Schwierigkeiten macht. In der letzten Zeit ist ein ähnlicher Fall aufgetreten bei den Komplexverbindungen der Borsäure mit organischen Polyhydroxyverbindungen, die gegenwärtig von verschiedenen Seiten (Böeseken, Hermans, Rosenthal und Mitarbeitern) bearbeitet werden. In der theoretischen Deutung der Versuchsergebnisse nimmt einen ziemlich großen Raum die Auseinandersetzung ein, ob das Bor in ihnen „fünfwertig“ sei oder nicht. Rosenthal¹⁾ hat zuerst darauf hingewiesen, daß dieser von Böeseken gebrauchte Ausdruck irreführend sei, Hermans²⁾ hat sich ihm nach anfänglichem Widerstreben angeschlossen, und jetzt wird die Bezeichnung „koordinativ vierwertiges Bor“ gebraucht. Aber auch diese ist nicht unbedenklich, weil in ihr eine Verwechslungsgefahr mit dem Begriff der Hauptvalenz steckt, es wäre besser, das Wort „wertig“ streng auf diesen zu beschränken³⁾.

Wir brauchen also ein kurzes, dem Wort „x-wertig“ entsprechendes Wort für den Begriff „die Koordinationszahl x habend“. Die sprachliche und begriffliche Schwierigkeit liegt hier im Suchen eines geeigneten Wortstamms. Denn der neue Ausdruck muß einerseits den Wernerschen Nebenvalenzbegriff deutlich kennzeichnen, anderseits darf er sich nicht auf unsichere Anschauungen stützen, die möglicherweise in Zukunft noch geändert werden müssen. Als die nach dem heutigen Stand unsrer Kenntnisse am meisten gesicherte Beziehung der Koordinationszahl darf man wohl die räumliche annehmen. Es kann heute wohl als ziemlich feststehend angesehen werden, daß die maximale Koordinationszahl davon abhängt, wieviel Atome in der ersten Sphäre des Zentralatoms Platz haben; in der Arbeit von Strau-

¹⁾ B. 57, 1342, 1828 [1924].

²⁾ Z. anorg. Ch. 142, 88 (Fußnote), 399, [1924].

³⁾ Vgl. Böeseken, B. 58, 268 [1925].