

Der Flüssigkeitszustand bildet daher einen merkwürdigen Übergangszustand zwischen dem kristallisierten Zustand, in dem alle Moleküle genau nach einem Raumgitter geordnet liegen, und dem genügend verdünnten, gasförmigen Zustand, in dem sie regellos verteilt liegen werden. Der flüssige Zustand ist einerseits — wie vor allem J. D. van der Waals uns gelehrt hat — als ein Gas von großer Konzentration zu betrachten; das Gesetz der übereinstimmenden Zustände gilt mit guter Annäherung auch für die Flüssigkeiten. Andererseits besteht — wie wir jetzt gesehen haben — darin doch noch eine ziemlich weitgehende gitterähnliche Anordnung der Moleküle. Es ist also nicht ohne weiteres — wie die alte Vorstellung von van der Waals lehrte — der Flüssigkeitszustand im Wesen der gleiche wie der verdünnte gasförmige Zustand, sondern der Flüssigkeitszustand ist eben dadurch charakterisiert, daß in ihm das Prinzip des Aufbaues eines verdünnt-gasförmigen und eines kristallinischen Körpers sich überlagern. Sobald ein Gas auf ein sehr kleines Volumen konzentriert wird — bei z. B. 1000 Atm. Druck wäre Ähnliches zu erwarten —, wird eben eine solche Anordnung in Gruppen paralleler oder gitterähnlich geordneter Moleküle auftreten. Eine solche Gruppenbildung charakterisiert meiner Meinung nach nicht einen neuen Aggregatzustand²⁰⁾, sondern eine solche tritt jedesmal auf, wenn eine Substanz mit starren scheibchen- oder stäbchenförmigen Molekülen sich in einem kleinen Volumen befindet, z. B. bei den Flüssigkeiten weit unter ihrer kritischen Temperatur. Welche Rolle die Kristallisationskräfte daneben spielen, ist — wie schon oben gesagt — noch näher zu untersuchen. Diese neue Vorstellung vom Bau der Flüssigkeiten wird sich auf vielen Gebieten aus-

²⁰⁾ Ich kann also Stewart u. Morrow (loc. cit.) nicht beipflichten, die solche Zustände als cybotaktische Zustände der Materie bezeichnen. Es liegen — meiner Ansicht nach — einfache flüssige Zustände bei stark anisodiametrischer Form des Moleküls vor (evtl. bei Anwesenheit polarer Gruppen).

wirken und zu grundsätzlich neuen Auffassungen vieler Erscheinungen, z. B. der Lösungen, führen²¹⁾.

12. Diese Ergebnisse stehen nur scheinbar im Widerspruch zu denen der präparativen Chemie.

Bekanntlich wird vielfach auf Grund der leichten Ringschließung angenommen, daß gerade Kohlenstoffketten in flachen Spiralen liegen, welche Spiralen bei fünf bis sechs Kohlenstoffatomen eben eine Windung gemacht haben. Diese und viele andere, wie z. B. die interessanten Versuche Boesekens mit der Borsäuremethode, brauchen keineswegs mit den vorhergehend entwickelten Ansichten im Widerspruch zu sein. Sobald man annimmt, daß ein kleiner Teil der Moleküle die erforderliche Form hat, der größere Teil so liegt, wie die Röntgenspektrographie angibt, ergänzen beide Methoden sich aufs glücklichste.

Die Versuche wurden im chemischen Laboratorium der Universität Amsterdam (Abt. Dr. E. H. Büchner) mit Unterstützung des Hoogewerff-Fonds, ausgeführt.

Ich möchte nicht schließen, ohne den Forschern herzlich zu danken, welche mir wertvolle Präparate haben abtreten wollen. Ohne eine größere Anzahl Substanzen zu untersuchen, kann man keine genügend sicheren Schlüsse ziehen. Überhaupt müssen wir, eben weil etwas wie eine Gleichung mit mehreren Unbekannten vorliegt, sehr vorsichtig mit den Schlüssen sein. Aus diesem Grund veröffentliche ich viele längst gezogene Schlüsse erst jetzt. Um so dankbarer wäre ich, wenn Forscher auf dem Gebiete der präparativen Chemie mir weitere reine Substanzen in minimalen Mengen (im Notfall genügen 500 mg) abtreten wollten, sei es auf den in dieser Abhandlung behandelten Gebieten, sei es auf anderen, z. B. auf dem Gebiete der carbocyclischen und heterocyclischen Verbindungen.

[A. 156.]

²¹⁾ Über die dabei auftretenden Erscheinungen hoffe ich bald ausführliche Mitteilungen zu machen.

Beiträge zur Kenntnis der Vitriolherstellung, III. Untersuchungen über das System Zinkvitriol-Schwefelsäure-Wasser.

Von G. AGDE und F. SCHIMMEL.

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 23. Februar 1928.)

Angabe der Löslichkeitsisothermen für das Existenzgebiet des Zinkvitriols in schwefelsaurer Lösung und Darstellung der Ausbeuteerhöhung durch Kristallisation aus saurer Lösung.

Als Fortsetzung der in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeiten^{1, 2)} über die quantitativen Verhältnisse und Bedingungen bei der Vitriolherstellung werden in der nachstehenden Arbeit die quantitativen Unterlagen für Zinkvitriolgewinnung aus saurer Lösung beschrieben.

Zinkvitriol wird außer durch sulfatisierendes Rösten von schwefelhaltigen Zinkerzen, Auslaugen des Röstgutes und darauffolgendes Kristallisieren der eingedampften Lösung auch durch Lösen von Zink, zumeist Zinkabfällen, oder aufbereiteten, löslichen Zinkerzen, in Säure und darauffolgender Abkühlungskristallisation der neutralen heißen Lösungen hergestellt. Über das Existenzgebiet des Zinkvitriols in saurer Lösung in Abhängigkeit von der jeweiligen Salz- und Säurekonzentration einerseits und der Temperatur andererseits fehlen bisher quantitative Angaben.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 851 [1926].

²⁾ Ebenda 40, 374 [1927].

Die Untersuchungen sind ganz entsprechend denjenigen über Kupfervitriol durchgeführt worden; bezüglich der Einzelheiten wird auf die Veröffentlichung über¹⁾ die Kupfervitriolgewinnung aus saurer Lösung²⁾ verwiesen.

Als Untersuchungsmaterial ist reinstes Zinkvitriol von Merck benutzt worden. Die Schwefelsäure ist ebenfalls rein gewesen. Besonderer Wert ist darauf gelegt worden, daß auch das benutzte destillierte Wasser frei war von Ammoniakverbindungen. Zur Analyse wurde das Zink elektroanalytisch aus ätzalkalischer Lösung auf verkippter Platinschale niedergeschlagen. Die Bestimmung der SO₄²⁻-Ionen erfolgte gewichtsanalytisch.

Die Feststellung der Löslichkeitsisothermen ist bei Temperaturen von -10°, +0°, +10°, +20°, +30°, +39° erfolgt.

Die Festlegung der Umwandlungslinie war durch die Bestimmung der Unstetigkeitspunkte auf der Kurve der

spezifischen Gewichte von Lösungen bei einer stetigen Temperaturerhöhung mit gutem Erfolg möglich. Die praktische Durchführung erfolgte so, daß in einem Becherglas von 300 ccm Inhalt Schwefelsäure-Wasser-Mischungen bei Gegenwart von verhältnismäßig viel Zinkvitriol als Bodenkörper kräftig gerührt wurde. Die Temperatur wurde dabei langsam und stetig erhöht, und bei der Beobachtung eines plötzlichen Rückganges des spezifischen Gewichtes der Lösung wurde abgelesen. Bei einem zweiten Versuch wurde dann unmittelbar aus dieser Temperatur eine Probe der Lösung analysiert.

Die Eispunkte sind wie bei Kupfervitriol bestimmt worden.

Tabelle 1.

Löslichkeit des Zinkvitriols in Wasser bei Gegenwart von Schwefelsäure.

t	ZnSO ₄ ·7H ₂ O in %	H ₂ SO ₄ in %	H ₂ O in %
+ 30°	68,4	—	31,6
	61,2	5,2	33,6
+ 20°	63,1	—	36,9
	56,0	4,8	39,2
+ 10°	48,7	10,25	41,05
	45,0	14,1	40,9
0°	42,75	17,25	40,0
	57,5	—	42,5
- 10°	48,2	5,4	48,4
	41,5	11,0	47,5
- 20°	36,0	15,4	48,6
	32,0	20,3	47,7
- 30°	28,0	24,75	47,25
	26,75	28,0	45,25
- 40°	25,0	32,0	43,0
	24,4	36,0	39,6
- 50°	24,4	36,0	39,6
	52,6	—	43,7
- 60°	48,6	2,5	48,9
	36,5	10,0	53,5
- 70°	27,7	16,9	55,4
	25,0	20,4	54,6
- 80°	21,6	25,0	53,4
	18,6	300,0	51,4
- 90°	17,0	34,6	48,4
	19,5	19,3	61,2
- 100°	12,3	30,0	57,3
	3,5	41,7	54,8

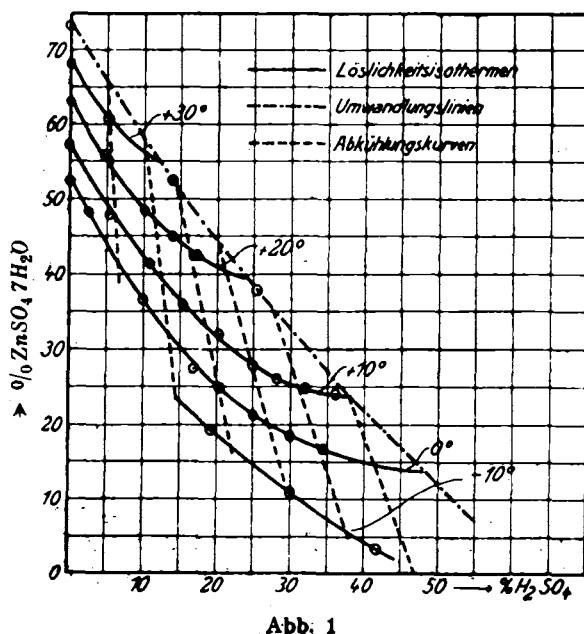


Abb. 1

Tabelle 2.
Umwandlungspunkte von ZnSO₄·7H₂O in ZnSO₄·6H₂O.
(Hierzu Abb. 2.)

Temp.	Spez. Gewicht ZnSO ₄ ·7H ₂ O	H ₂ SO ₄ in %	H ₂ O in %
P ₁	39,1	73,5	26,5
P ₂	28,5	52,5	33,3
P ₃	18,2	38,0	38,6

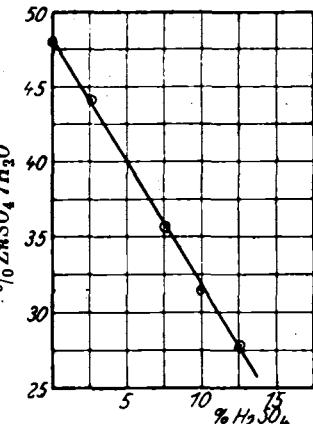


Abb. 2.

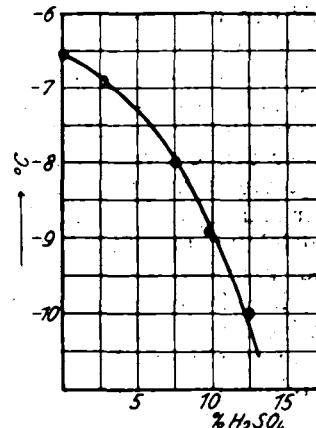


Abb. 3.

Tabelle 3.
Eispunkte. (Hierzu Abb. 3.)

Temp.	ZnSO ₄ ·7H ₂ O in %	H ₂ SO ₄ in %
P ₁	— 6,55°	48,25
P ₂	— 6,9	44,2
P ₃	— 8,0	35,75
P ₄	— 8,9	31,6
P ₅	— 10	28,0

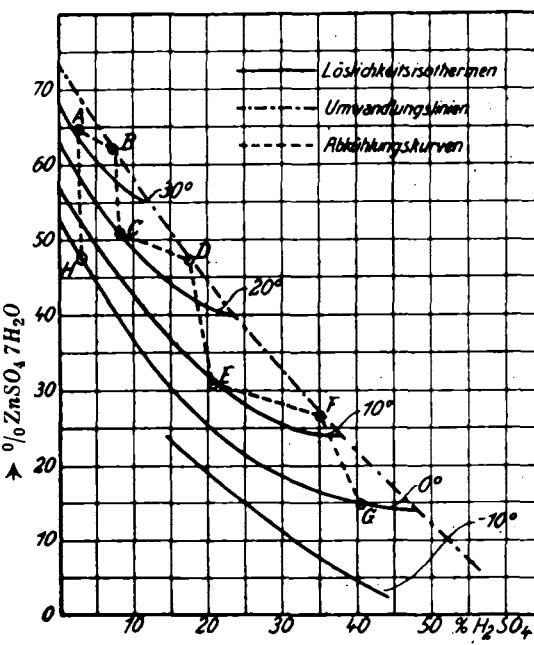


Abb. 4.

Die beobachteten Werte sind in den Tabellen 1—3 niedergelegt; in Abb. 1 sind die Ergebnisse der Tab. 1 graphisch dargestellt. Die Abkühlungslinien sind nach den Formeln berechnet worden, die in den Veröffentlichungen über Kupfervitriol angegeben sind. In Abb. 2 und 3 sind die Eislinien gezeichnet. In Abb. 4 ist die Möglichkeit einer Ausbeuteerhöhung durch Ausnutzung der Löslichkeiterniedrigung durch hohe Säuregehalte graphisch dargestellt. Die Ausbeute beträgt bei einem Temperaturgefälle von 30° 50,5 g ZnSO₄·7H₂O gegenüber 12,5 g bei Abkühlungskristallisation einer neutralen Lösung.

[A. 33.]