

69. Aufbau und zeitliche Reaktionen eines hochgereinigten Schwefelsols¹⁾

von Wolfgang Pauli, Eduard Russer und Paul Balog.

(3. III. 44.)

Unsere Versuche wurden in den Jahren 1935/36 an einer hydrophilen Schwefelsoltype, dem *Raffo*'schen Schwefelsol²⁾ ausgeführt, das schon in den Arbeiten von *S. Odén*³⁾, *H. Freundlich* und *P. Scholz*⁴⁾, *A. Basset* und *R. G. Durrant*⁵⁾ Verwendung fand. Dieses Sol, das durch die Umsetzung von Natriumthiosulfat mit Schwefelsäure aus der wenig beständigen Thioschwefelsäure entsteht, wurde für unsere Zwecke durch Elektrodialyse (ED) und Elektrodekantation (EDek) gereinigt, konzentriert und als strenges Acidoid (ausschliesslich H⁺ als Gegenionen) gewonnen⁶⁾.

Experimenteller Teil.

A) Herstellung und Reinigung der Sole. Die *Raffo*'schen Schwefelsole wurden nach der folgenden Vorschrift von *Sven Odén*³⁾ bereitet: „In 20 cm³ reine, konz. Schwefelsäure wurden im Laufe einer halben Stunde unter Rühren 60 cm³ einer 3-molaren (ca. 75%) Natriumthiosulfatlösung aus einer Bürette eintropfen gelassen, dann eine weitere halbe Stunde gerührt, mit 100 cm³ gesättigter Natriumchloridlösung gefällt, kurz zentrifugiert und das Zentrifugat in 1500 cm³ Wasser von 80° C unter kräftigem Schütteln gelöst“. Diese Lösung wurde in den Elektrodialysator gefüllt. Von ungelöstem Schwefel wurde erst nach erfolgter Reinigung durch ED mittels Blaubandfilter abfiltriert. Anfangs wird mit niedrigen Spannungen 20–60 V gearbeitet, die nach einigen Tagen rasch auf 60–220 V gesteigert werden. Bei einem Elektrodenabstand von 10–15 cm fasste die Mittelzelle des Apparates 3 Liter. Bei den höheren Spannungen kam es zu ausgiebiger Schichtung, wobei alle 24 Stunden die Oberschichte erneuert oder wieder durchgemischt wurde. Die elektrischen Leitfähigkeiten der Oberschichte sowie des abgesetzten Sols wurden regelmässig gemessen, bis schliesslich das Verhältnis der beiden Werte den befriedigenden Reinheitsgrad des Sols anzeigte. Die Zahl der EDek musste 15–30 und mehr erreichen. Die Oberschichte wies schliesslich (wie das Sol) reinen Säurecharakter auf und zeigte auch beim Vergleich der κ -Werte mit den H⁺-Bestimmungen — neben der Stärke der Säure und nahezu Gleichheit der Abweichungskoeffizienten $f_A \approx f_a$ — durch die befriedigende Übereinstimmung die Abwesenheit von Salz an. Die Tabelle 1 gibt ein Bild der erzielten Reinheitsgrade. Sol 3A ist eine 10fach verdünnte Probe von unfertigem Sol 3, weiter durch 6 Tage ED von 30–70 V ansteigend, wobei ungenügende Schichtung nur mit Durchmischen, nicht mit Wasserersatz erfolgte. Es diente zu gewissen Vergleichen (s. u.).

¹⁾ Zugleich III. Mitteilung der Reihe: Aufbau hochgereinigter sulfidischer Sole. I. (Das As₂S₃-Sol) *Pauli* und *A. Laub*, Koll. Z. **78**, 295 (1937); II. (Das Sb₂S₃-Sol) *Pauli*, *W. Kölbl*, *A. Laub*, Koll. Z. **80**, 175 (1937).

²⁾ *M. Raffo*, Koll. Z. **2**, 358 (1908).

³⁾ *Sven Odén*, Der kolloide Schwefel, Nova Acta Upsala (IV) **3**, Nr. 4 (1913).

⁴⁾ *H. Freundlich* und *P. Scholz*, Koll.-ch. Beih. **16**, 234 (1922).

⁵⁾ *A. Basset* und *R. G. Durrant*, Soc. **1931**, 2919.

⁶⁾ Übersicht der EDek *Pauli*, Helv. **25**, 137 (1942).

Tabelle 1.

Sol	1	2	2 A	3	3 A
S-Gehalt g/L	19,0	8,3	2,00	3,25	0,39
κ' -Oberschichte $\cdot 10^5$. .	0,75	1,4	0,46	0,32	1,0
κ -Sol $\cdot 10^5$	175,0	92,0	100,0	12,8	15,1
κ -Sol/ κ' %	99,57	98,1	99,54	97,5	93,38

Aussehen der Schwefelsole: Aufsicht: gelb, bei Verdünnung etwas milchiger. Durchsicht: sehr schön orangegelb, ganz klar.

B) Bestimmung des S-Gehaltes der Sole. Je 5 cm³ Sol (Sol 1 und 2 10fach verdünnt) wurden mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff und ebensoviel Brom durch 2 Wochen in einer Schliffeprouvette stehen gelassen, dann durch vorsichtiges Erwärmen in heissem Wasser Brom und Schwefelkohlenstoff vertrieben, auf ca. 100—150 cm³ verdünnt, zum Sieden erhitzt und mit siedender Bariumchloridlösung gefällt. Die erhaltenen BaSO₄-Gewichte wurden auf Schwefel umgerechnet. Die Sole sind etwas lichtempfindlich.

C) Elektrische Leitfähigkeit der Schwefelsole. Sämtliche verwendeten Gefässe aus Jenaer Geräteglas. Messtemperatur 25° ± 0,01° C. Leitfähigkeits-Wasser $\kappa = 1 \times 10^{-6}$ r. O. Anstieg der κ -Werte mit dem Altern der Sole in Tabelle 2.

Tabelle 2.

Sol, S-Gehalt g/L	Tage nach ED	$\kappa \cdot 10^4$ r. O.	Sol, S-Gehalt g/L	Tage nach ED	$\kappa \cdot 10^4$ r. O.
1 unverdünnt, 19,0	0	16,8	2 10-fach verdünnt, 0,83	5	1,21
	1	17,5		9	1,32
	4	19,0		10	1,34
	12	21,7		24	1,64
1 10fach verdünnt, 1,9	1 4 12 82	1,84	2 A unverdünnt, 2,00	2	2,98
		2,03		39	3,36
		2,33	3 unverdünnt, 3,25	2 39	2,67 3,05
		3,44			
2 unverdünnt, 8,3	0	9,2	3 A unverdünnt, 0,39	0	1,51
	5	10,3		2	1,57
	12	11,3		4	1,58

Die κ -Werte rein acidoider Kolloide können nach $\kappa = \frac{n}{1000} f_{\cdot 1} (u + v)$ zur Ableitung eines formalen H-Wertes $H^* = n \cdot f_{\cdot 1} = \frac{1000 \kappa}{u + v}$ dienen, worin $f_{\cdot 1}$ den mittleren Leitfähigkeitskoeffizienten darstellt und die Summe $u + v$ erfahrungsgemäss mit genügender Näherung (für 25° C) 400 gleichgesetzt werden kann.

D) Konduktometrische H-Titrationen. Dieses Verfahren, das als Mikromethode bei Kolloiden im Jahre 1924 eingeführt¹⁾ und dann für diesen Zweck weiter

¹⁾ Pauli und A. Semler, Koll. Z. 34, 146 (1924).

vervollkommenet wurde, hatte sich uns in einer Reihe von Untersuchungen als überaus vielseitig bewährt.

a) Titrationsen mit Natronlauge. Je 5 oder 10 cm³ Schwefelsol wurden mit einer ungefähr 10fach stärkeren (möglichst CO₂-freien) Natronlauge in einem besonderen Leitfähigkeitsgefäß¹⁾ mit aufgeschliffener Mikrobürette (in 0,01 cm³ geteilt) bei 25° ± 0,01° C titriert. Die Werte sind inbezug auf die Volumänderung korrigiert und die zugesetzte Lauge in Endkonzentrationen eingetragen. Die folgende Tabelle 3 enthält neben den vergleichsweise angeführten Werten von κ und dem abgeleiteten H^* die mittels der Titration ermittelten Daten von c_H , welche das gesamte dabei reaktionszugängliche H^+ bedeuten, da sie dem Tiefpunkt der keinen weiteren Knick aufweisenden Kurve entsprechen.

Tabelle 3.

Sol (Tage nach der Herst.)	Verdünnung	Schwefelgehalt g/L	$\kappa \times 10^4$ r. O.	$H^* \times 10^4 n$	$c_H \times 10^4 n$	H^*/c_H
1 (1)	unverdünnt	19,0	17,5	43	160	0,27
	10fach verdünnt	1,90	1,83	4,6	16	0,29
	50fach verdünnt	0,38	0,44	1,1	3,2	0,34
	250fach verdünnt	0,076	0,106	0,26	0,64	0,41
1 (82)	10fach verdünnt	1,9	3,43	8,6	16	0,54
2 (5)	unverdünnt	8,3	10,3	25	76	0,34
	10fach verdünnt	0,83	1,20	3,0	7,6	0,39
	100fach verdünnt	0,083	0,130	0,33	0,76	0,43
2 (79)	10fach verdünnt	0,83	1,75	4,4	7,6	0,58
2A (2) (39)	unverdünnt	2,0	2,97	7,5	14,8	0,51
	unverdünnt	2,0	3,35	8,4	14,4	0,58
3 (2) (39)	unverdünnt	3,25	2,66	6,7	12,4	0,54
	unverdünnt	3,25	3,04	7,6	12,4	0,61
3A (2)	unverdünnt	0,39	1,56	3,9	4,6	0,85

Zunächst sei an Hand der Fig. 1 auf die Unterschiede in den Titrationskurven mit der Verdünnung verwiesen, welche teils auf eine merkbare Verdünnungshydrolyse im Tiefbereich der Kurve, teils auf einen nicht ganz vermeidbaren Carbonatgehalt der hochverdünnten Laugenzusätze zurückgehen.

Beim Vergleich des titrierbaren Gesamt- H^+ mit dem in der Leitfähigkeit zum Ausdruck kommenden H^* , wie er auch in den Quotienten H^*/c_H sinnfällig wird, erweist sich H^* nur als ein unter Umständen kleiner Bruchteil des gesamten c_H . Im Falle einer starken Säure würde H^*/c_H dem mittleren Leitfähigkeitskoeffizienten entsprechen, im Falle einer schwachen Säure und kleiner Ladungsdichte auf dem Kolloidion würde er praktisch den Dissoziationsgrad derselben darstellen.

Der Quotient H^*/c_H steigt erwartungsgemäss mit der Verdünnung, ferner auch beträchtlich bei Konstanz von c_H mit dem Alter des Sols.

¹⁾ Abbildung *Pauli und Th. Schild*, Koll. Z. **72**, 165 (1935).

Zur Entscheidung der Frage nach der Natur des Quotienten H^*/c_H wurden mit genügender Näherung die Werte für die Solleitfähigkeit im Tiefpunkt der Titrationskurve entnommen, in welchem das Gegenion H^+ durch Na^+ ersetzt ist. Aus dieser Leitfähigkeit kann, da hier $C_H = C_{Na}$ ist, ein dem H^* analoger Wert für $Na^* = f_A c_{Na}$ abgeleitet werden.

Der Vergleich dieser Grössen ergab nun für die unverdünnten Schwefelsole, neben einer beiderseitigen Streuung, nur Unterschiede um wenige Prozente, so dass für diesen Fall eine praktische Übereinstimmung der mittleren Leitfähigkeitskoeffizienten von Säure und Natriumsalz besteht. Da bei schwachen Kolloidsäuren ein bedeutender Unterschied der f_A -Werte beim Übergang zum Kolloidsalz durch Neutralisation mit $NaOH$ im Sinne einer starken Vergrößerung auftritt, wie dies z. B. für reinste acidoide Pflanzengummi-¹⁾ eingehend festgestellt wurde, darf das Verhalten der konzentrierten, acidoiden Schwefelsole nach den Abweichungskoeffizienten im wesentlichen auf eine genügend starke Säure als aufladenden Komplex bezogen werden.

b) Titration mit Bariumhydroxyd. Die gesteigerte Inaktivierung und Anlagerung des Bariumions bewirkt in zahlreichen Fällen charakteristische Differenzen der Titrationskurven gegenüber denen mit Natronlauge. Dafür bieten die Untersuchungen an hochgereinigten Solen des As_2S_3 ²⁾, Sb_2S_3 ³⁾, von Pt mit aufladenden Chloro-⁴⁾ oder mit Hydrokomplexen⁵⁾ und anderseits von Pflanzengummiolen wie Gummi arabicum, Alginsäure besonders markante Beispiele. Unterschiede solcher Art fehlen vollständig beim Schwefelsol. Bariumhydroxyd steigert hier weder die schon von der Natronlauge erfassten H^+ , noch zeigt es eine Änderung der spitzwinkligen Kurvenform im tiefsten Kurvenbereich (Fig. 2). Erwartungsgemäss rückt nur der Tiefpunkt infolge der stärkeren Inaktivierung des Ba^{++} hinunter, jedoch ohne die mächtige horizontale Verflachung und Verschiebung, wie bei den Bariumhydroxyd-Titrationskurven der angeführten sulfidischen Sole von As und Sb oder der Pt-Zerstäubungssole.

Einen interessanten Nebeneffekt bildet die besonders am verdünnten Schwefelsol erkennbare S-förmige Gestalt des absteigenden Schenkels der Bariumhydroxyd-Titrationskurve (Fig. 2), welche mit der gesteigerten H^+ -Aktivierung bei den noch nicht neutralisierten Gruppen zusammenhängt, da die Ausschaltung einer Anzahl aufladender Komplexe durch Anlagerung des Ba^{++} im Sinne einer Verdünnung der verbleibenden acidoiden Gruppen wirksam wird. Anschaulich zeigt auch der Vergleich der beigelegten

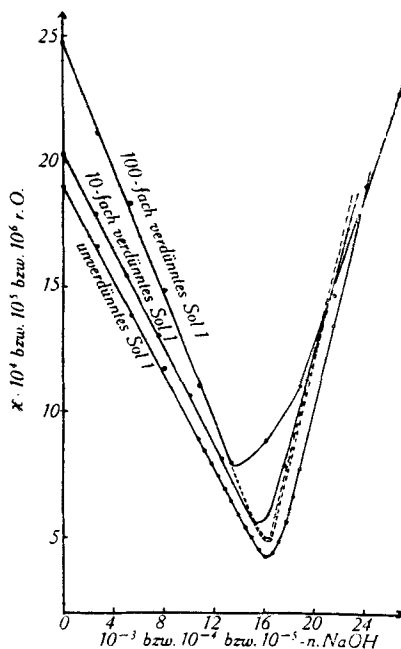


Fig. 1.

Titration des unverdünnten, 10fach und 100fach verdünnten Soles 1, vier Tage nach der Herstellung.

¹⁾ z. B. Alginsäuresol, Pauli und L. Sternbach, Koll. Z. **84**, 291 (1938).

²⁾ Pauli und A. Laub, Koll. Z. **78**, 295 (1937).

³⁾ Pauli, W. Kölbl, A. Laub, Koll. Z. **80**, 175 (1937).

⁴⁾ Pauli und Th. Schild, Koll. Z. **72**, 165 (1935).

⁵⁾ Pauli und A. Baczewski, M. **69**, 204 (1936).

Titrationen mit einer Schwefelsäure nahe der gleichen Leitfähigkeit wie die der Sole (Fig. 2), dass bei dieser in der hohen Verdünnung 10^{-3} bis 10^{-4} -n. das titrierte H^+ mit dem aktiven nahe zusammenfällt, während die Sole mittels Titration etwa 3mal soviel H^+ anzeigen, als ihrer Leitfähigkeit entsprechen würde.

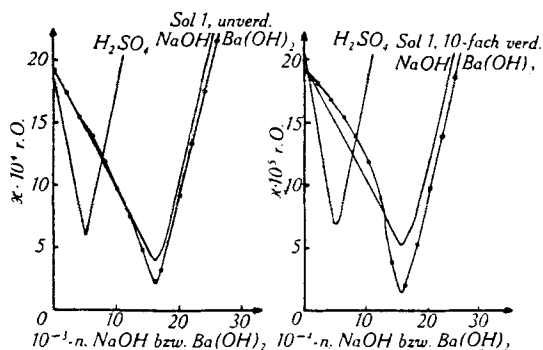


Fig. 2.

Vergleich der Titrationen des unverdünnten und 10fach verdünnten Soles 1 mittels Natronlauge und Bariumhydroxyd mit derjenigen von Schwefelsäure gleicher Leitfähigkeit.

c) Die folgende Fig. 3 bringt an einigen Beispielen die Wirkung des Zusatzes von Bariumchlorid, wobei die Verdrängung des inaktiven H^+ aus dem Sol zu einem anfänglichen steilen Anstieg der konduktometrischen Titrationskurve führt, die mit einem Knickpunkt und dann sanfter sich erhebenden Verlauf den Abschluss der H^+ -Freisetzung anzeigt. Die anschließenden Titrationen mit Natronlauge geben stets den gleichen H^+ -Wert wie das Sol vor dem Ba^{++} -Zusatz.

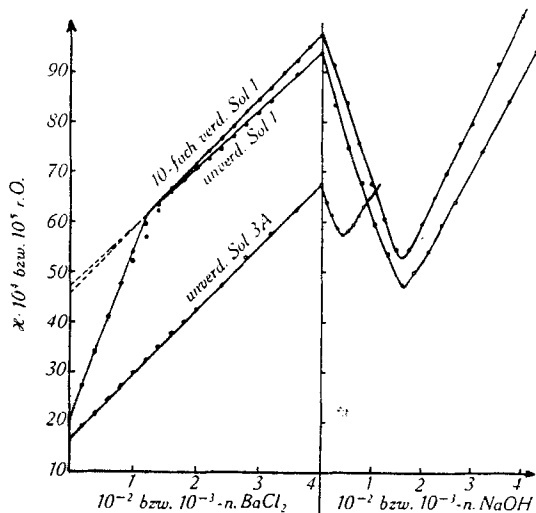


Fig. 3.

Vergleichende Titrationen von unverdünntem und 10fach verdünntem Sol 1 und des Soles 3a mit $BaCl_2$ und anschliessend Natronlauge.

Die Titrationen mit Zugabe von Kupfersulfat und Lanthannitrat verlaufen ähnlich derjenigen mit Bariumchlorid, wie die Fig. 4 erkennen lässt, und die anschliessende Titration mit Natronlauge ergibt auch hier die gleiche H^+ -Normalität, wie die direkte Laugentitration, falls man wie erforderlich den Beginn des (zufolge $Cu(OH)_2$ - bzw. $La(OH)_3$ -Bildung) sehr ausgedehnten Minimumgebietes zugrunde legt.

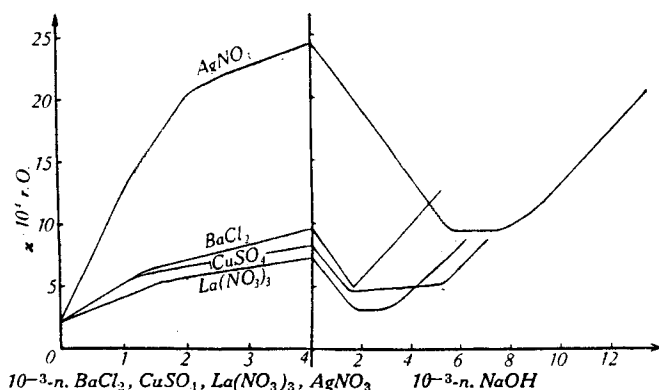


Fig. 4.

Titrationen von 10fach verdünntem Sol 1 mit $BaCl_2$, $CuSO_4$, $La(NO_3)_3$, $AgNO_3$, anschliessend mit Natronlauge.

d) Titrationen der Schwefelsole mit Silbernitrat oder Quecksilber(I)-nitrat, anschliessend mit Kaliumchlorid und dann mit Natronlauge.

Solche mehrgliedrige Titrationen können als konduktometrische „Kettentitrationen“ bezeichnet werden. Anders als die bisherigen Salze reagieren Silber- oder Quecksilber(I)-nitrat mit den Schwefelsolen, deren Aussehen sich sofort nach dem ersten Zusatz verändert. Sie werden erst milchig trüb, dann immer tiefer braun und bilden schliesslich schwarzbraune, gummiartige, schmierige Flocken eines Gemisches von plastischem Schwefel und Silbersulfid, die durch Anheften an die Elektroden die Feststellung des Minimums erschweren und oft einen Wechsel der Elektroden erforderlich machen. Dazu treten noch gewisse Schwankungen in den Titrationskurven, da die Wechselwirkung zwischen Sol und diesen Salzen eine Zeitreaktion ist und die κ -Werte bei Nichteinhaltung gleicher Titrationsgeschwindigkeit variieren können.

Die Titrationskurven von Silber- und Quecksilber(I)-nitrat sind einander sehr ähnlich, unterscheiden sich aber wesentlich von denen der anderen geprüften Salze (Fig. 4) durch einen viel steileren Anstieg, der durch die grösseren Mengen freigesetzter Säure hervorgerufen wird. Dieser lässt sich, nach Beseitigung des Überschusses an Silber- oder Quecksilber(I)-Salz mittels KCl-Titration, entweder mit Natronlauge konduktometrisch titrieren oder aus der spezifischen Leitfähigkeit des höchsten Punktes der Silber- (Quecksilber(I))-nitrat-Titrationskurven (Fig. 5) — als $\Delta\kappa$ nach Abzug der auf die Silber- (Quecksilber(I))-nitrat-Überschüsse entfallenden Leitfähigkeit κ' — unter der Annahme einer Bildung starker Säuren (Salpeter- und Schwefelsäure) und $f_{\pm} \sim 1$ berechnen. Die so abgeleitete Säurenormalität (H^+ ber. aus $\Delta\kappa$) stimmt mit der titrierten (H^+ titr.) gut überein (Tabelle 4).

e) Zeitliche Einwirkung von Silbernitrat auf Schwefelsole. Für den näheren Einblick in die Konstitution unserer Sole erscheint es wichtig, den Verlauf der Reaktion mit Silbernitrat festzustellen. Zu diesem Zweck wurden je 50 cm³ Schwefelsol mit einer genauen Menge n. Silbernitratlösung in Jenaer Schliffprouvetten gebracht

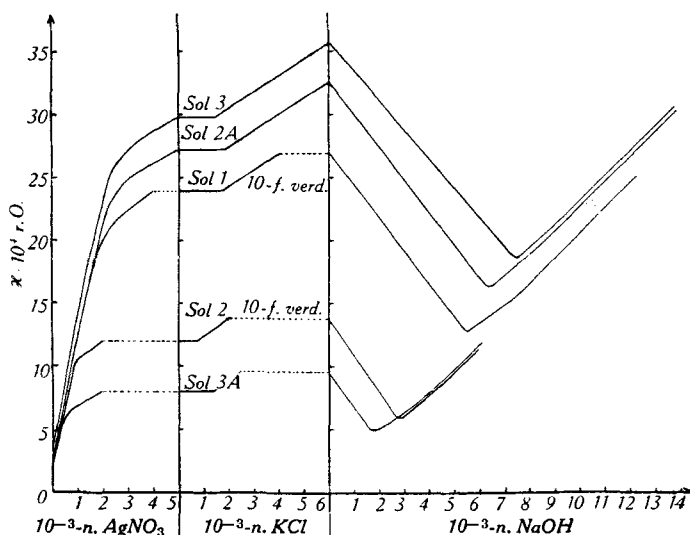


Fig. 5.

Kettentitrations der Schwefelsole mit AgNO_3 , KCl und NaOH .

Tabelle 4*).

Sol	n. AgNO_3 - Ver- brauch	n. AgNO_3 - Über- schuss	***) κ' ber. des AgNO_3 - Übersch.	κ gef. im Höchst- punkt	$\Delta \kappa =$ κ gef. $-\kappa'$	****) n. H. ber. aus $\Delta \kappa$	n. H. titr.
1**)	23	17	2,0	23,9	21,9	55	55
2**)	12	8	0,9	11,9	11,0	28	28
2 A	31	19	2,3	27,2	25,0	63	64
3	35	15	1,8	29,8	28,0	70	75
3 A	6	14	1,7	8,0	6,3	16	17

*) Sämtliche Werte mit 10^{-4} zu multiplizieren.

**) Sole 1 und 2 zehnfach verdünnt.

***) Die spez. Leitfähigkeit des Silbernitrat-Überschusses κ' für $u+v=120$ berechnet.

****) Das „n. H. berechnet“ wurde aus $\Delta \kappa$ für $u+v=400$ abgeleitet.

und nach gewissen Zeitabschnitten in der 5 cm^3 Sol entsprechenden farblosen, wasserklaren Flüssigkeitsmenge (nach vorherigem Aufwirbeln und Wiederabsetzen des braunschwarzen Bodenkörpers) erst der Überschuss des Silbernitrates mit 0,1-n. KCl-Lösung und darauf die freigesetzte Säure mit 0,1-n. Natronlauge konduktometrisch titriert. Diese Titrationsergebnisse sind in der Tabelle 6 wiedergegeben, wobei die Anfangstitrationen mit Silbernitrat als 1 Stunde (ungefähre Dauer einer Titration) nach Zusatz angeführt sind. Eine graphische Darstellung des zeitabhängigen Silberverbrauches und der entstandenen Säure (gestrichelt) bringen die Figuren 6a und 6b Seite 592.

f) Zeitliche Einwirkung von Jodlösung auf Schwefelsole. Nach *H. Freundlich* und *P. Scholz*¹⁾ verbrauchen Schwefelsole momentan nur ganz geringe Mengen Jod, was wir auch bestätigen können. Der Jodverbrauch steigt jedoch, was bisher nicht beachtet wurde, mit dem Stehen sehr stark an, wie unsere weiteren Versuche lehrten.

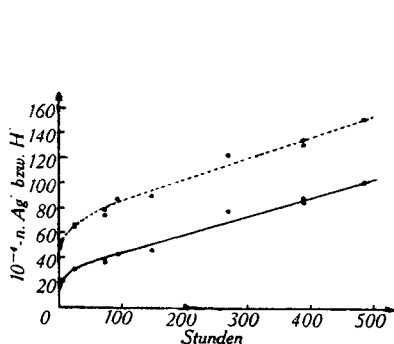


Fig. 6a.

Ag⁺-Verbrauch und entstandene Säure
beim 10fach verdünnten Sol 1.

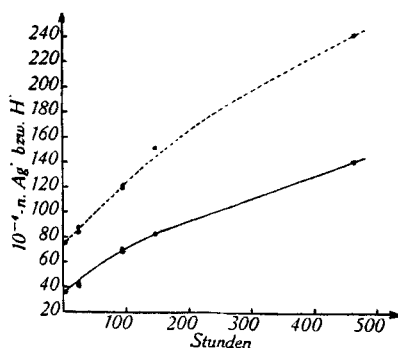


Fig. 6b.

Ag⁺-Verbrauch und entstandene Säure
bei Sol 3.

Je 5 cm³ der Schwefelsole 2 und 3 A wurden in Jenaer Eproutetten mit sehr gutem, nicht gefetteten Schliff mit 0,5 cm³ ½-proz. Stärkelösung und stufenweise mit Mengen von je 0,1 cm³ 0,01-n. Jodlösung versetzt, wobei der nächste Zusatz immer erst nach Verschwinden der vom vorhergehenden bewirkten Blaufärbung erfolgte. Die Tabelle 5 zeigt den Jodverbrauch in diesen Versuchen.

Tabelle 5.

10fach verdünntes Sol 2		Unverdünntes Sol 3 A	
Jodverbrauch 10 ⁴ -n.	nach Minuten	Jodverbrauch 10 ⁴ -n.	nach Minuten
2	10	1	10
4	45	2	45
6	90	3	120
8	145	4	240
10	335	5	370
12	875	6	560
		7	790
		9	1560

Der zeitliche Jodverbrauch wurde auch in der gleichen Art wie beim Silbernitrat verfolgt.

Je 50 cm³ aller 5 Schwefelsole wurden mit einem Überschuss von 0,1-n. Jodlösung (mit einem Kaliumjodidgehalt von 0,33-n.) versetzt und nach bestimmten Zeiten die je 5 cm³ Sol entsprechende Flüssigkeitsmenge mit 0,01-n. Natriumthiosulfatlösung und je 0,5 cm³ ½-proz. Stärkelösung titriert. Anschliessend erfolgte die konduktometrische Titration mit 0,1-n. Natronlauge.

Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 6. In Fig. 7 sind für alle Sole (1 und 2 waren zehnfach verdünnt) Jodverbrauch und entstandenes H⁺ abhängig von der Zeit dargestellt.

¹⁾ *H. Freundlich* und *P. Scholz*, Koll.-ch. Beih. 16, 234 (1922).

Tabelle 6.

Sol S-Gehalt	Reaktionen mit Silbernitrat				Berechn. Mengen an			Reaktionen mit Jod			
	Stunden nach Zusatz	AgNO ₃ - Zusatz 10 ⁴ -n.	Ag- Ver- brauch 10 ⁴ -n.	Ent- stan- dene Säure 10 ⁴ -n.	H ₂ S _x O ₆ 10 ⁴ -n.	10 ⁴ -n. H ₂ S ₂ O ₃	S 10 ⁴ ato- mar	Stunden nach Zusatz	Jod (KJ) Zus. 10 ⁴ -n.	J-Ver- brauch 10 ⁴ -n.	Ent- stan- dene Säure 10 ⁴ -n.
1 10fach verd. S = 1,90 g/ L = 594 × 10 ⁻⁴ atomar	1	40	23	55	9	14	0	93	160 (530)	115	149
	22	100	32	66	9	16	3,5	163	160 (530)	128	180
	70	100	37	75	9	20	4	258	160 (530)	134	185
	144	212	47	90	9	25	6,5				
	266	212	78	122	9	26	21,5				
	480	212	100	150	9	32	29,5				
	1389	152	152	228	9	58	42,5				
2 10fach verd. S = 0,83 g/L = 260 × 10 ⁻⁴	1	20	12	28	4	8	0	94	100 (330)	62	78
	3	80	12	28	4	8	0	164	100 (330)	68	92
	19	80	17	33	4	8	2,5	260	100 (330)	69	96
	98	80	29	50	4	13	6				
	267	288	50	83	4	25	15,5				
	1390	57	57	90	4	25	14				
2A unverdünnt S = 2,00 g/L = 625 × 10 ⁻⁴	1	50	31	64	2	29	0	95	200 (660)	135	200
	24	60	38	78	2	34	1	165	200 (660)	152	226
	48	60	45	89	2	40	1,5	261	200 (660)	162	240
	268	307	100	180	2	76	11				
	1391	190	190	285	2	91	48,5				
3 unverdünnt S = 3,25 g/L = 1015 × 10 ⁻⁴	1	50	35	75	5	30	0	96	220 (725)	141	220
	24	60	43	87	5	34	2	166	220 (725)	168	245
	93	80	67	118	5	41	23	262	220 (725)	177	260
	460	346	140	240	5	90	47,5				
	1392	190	190	285	5	85	45				

*) In dieser Tabelle und allen folgenden Angaben bedeutet in H₂S_xO₆ die Grösse x ≥ 3 für Polythionsäure.

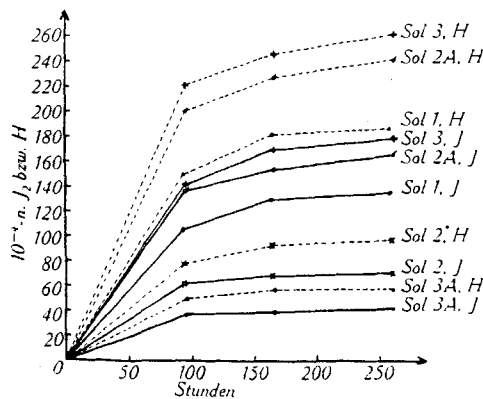


Fig. 7.

Jod-Verbrauch und entstandene Säure bei allen 5 Solen.

Nach Zugabe der Jodlösung (6 bis 22×10^{-3} -n. Jod mit 2 bis $7,25 \times 10^{-2}$ -n. Kaliumjodid Endkonz.) trübten sich alle Sole innerhalb einiger Stunden und setzten stark ab. Nach 20 Tagen waren die dünnsten Sole 2 und 3A ganz abgesetzt, die anderen hatten eine klare Oberschichte von ca. 0,5 cm Höhe bei einer trüben milchigen Unterschicht von ca. 20 cm Höhe neben einem weissen, harten, krümeligen Bodensatz.

g) Zeitliche Reaktion der Schwefelsole mit Natronlauge. Je 50 cm^3 Schwefelöl wurden mit verschiedenen Mengen von 1-n. Natronlauge in gut gefetteten, unter einer Glasglocke mit Natronkalk gehaltenen Jenaer Schliffeprouvetten stehen gelassen und nach bestimmten Zeiten eine je 10 cm^3 Sol entsprechende Flüssigkeitsmenge erst mit 0,1-n. Schwefelsäure konduktometrisch titriert, dann die Hälfte davon mit 0,01-n. Jodlösung unter Stärkezusatz und die andere Hälfte mit einem Überschuss an 0,1-n. Silbernitratlösung 24 Stunden stehen gelassen. Nun wurde der Silbernitratüberschuss mit 0,1-n. Kaliumchloridlösung konduktometrisch zurücktitriert, ferner die freigesetzte Schwefel- und Salpetersäure ebenfalls konduktometrisch zurücktitriert, wobei für die Berechnung der bei der anfänglichen Schwefelsäuretitration zugefügte Säureüberschuss zu berücksichtigen war.

Das Aussehen der Schwefelsole wird im Laufe einiger Stunden nach dem Laugenzusatz immer trüber, sie setzten stark ab, bis nach etwa 2 Tagen bei den hohen Zusätzen vollständige Klärung der Flüssigkeit eintrat. In den anderen Fällen blieb sie milchig trüb. Tabelle 7 bringt die erhaltenen Resultate. Doppelbestimmungen ergaben gute Übereinstimmung.

Tabelle 7.

Sol	Stunden nach Zusatz	NaOH- Zusatz 10^4 -n.	OH- Verbrauch 10^4 -n.	Jod- Verbrauch 10^4 -n.	Ag- Verbrauch 10^4 -n.	H-Zuwachs (nach AgNO_3 - Zus.) 10^4 -n.
1 10fach verdünnt $C_H = 16,0 \times 10^{-4}$ n, $S = 1,90 \text{ g/L} =$ 594×10^{-4} atomar	19	150	64	31	68	67
	66	150	84	42,4	84	82
	356	150	125	58,8	119	120
	100	320	148	63	148	96*
2 10fach verdünnt $C_H = 7,6 \times 10^{-4}$ n, $S = 0,83 \text{ g/L} =$ 260×10^{-4}	20	100	32	15,2	40	41
	67	100	42	21	50	51
	357	100	64	32	66	65
	100	200	114	58	120	110*
	122	200	136	73	135	120*
2A $C_H = 15,0 \times 10^{-4}$ n, $S = 2,00 \text{ g/L} =$ 625×10^{-4}	42	100	72	38,4	80	77
	358	100	88	47	98	96
	120	320	112	58	110	100*
3 $C_H = 12,5 \times 10^{-4}$ n, $S = 3,25 \text{ g/L} =$ 1015×10^{-4}	43	100	73	41,8	90	93
	359	100	82	48	103	100
	120	360	136	65	120	90*

Diese Werte sprechen dafür, dass bei relativ geringen Laugenzusätzen Natriumthiosulfat (s. theoretischer Teil) entsteht, während bei grösseren Zusätzen auch Natriumsulfid gebildet wird, worauf der beim Ansäuern auftretende Schwefelwasserstoff, sowie

auch der gegenüber dem Ag⁺-Verbrauch ohne Ausnahme erheblich zurückbleibende H⁺-Zuwachs in den mit * bezeichneten Fällen hinweist.

h) Wirkung von Temperaturerhöhung. Kurzes Kochen (2 Minuten) ändert die spezifische Leitfähigkeit der Sole nicht. Das Aussehen in der Hitze war besonders schön gelb und ganz klar. Nach dem Abkühlen kommt das ursprüngliche Aussehen wieder. Eindampfen: 50 cm³ mit Natronlauge genau neutralisiertes Sol 1 wurden bei 45—50° C durch Eintropfen in ein unter Vakuum stehendes VII A-Stahlgefäß zur Trockne eingengt. Nach dem Öffnen deutlicher Schwefeldioxyd-Geruch. Der Trockenrückstand war, entsprechend dem Verhalten der amorphen Modifikation S_μ, in Schwefelkohlenstoff auch nach einer Woche unlöslich, zerteilte sich aber in destilliertem Wasser leicht zu einem stark milchigen Sol, das nach Absetzen eines ungelösten S-Anteiles gutes Aussehen bot.

i) Frieren: Konzentrierte Sole vertrugen 3maliges Ausfrieren ohne ihr Aussehen zu ändern. Doch trat dabei ein geringer Bodensatz auf. Die spezifische Leitfähigkeit sank merklich, z. B. bei Sol 1 von $\kappa = 1,75 \times 10^{-3}$ auf $1,36 \times 10^{-3}$ r. O. Neutralisierte Sole (mit NaOH) zeigen gefroren Flocken mit Schlierenbildung, die überstehende Flüssigkeit wird etwas trüber, die Leitfähigkeit sinkt. Verdünnte Sole sind gegen Frieren nicht so beständig wie die konzentrierten. Doch gab das 50fach verdünnte Sol 2 auch nach 5maligem Ausfrieren den Tyndall-Effekt in der überstehenden Flüssigkeit, wiewohl die Hauptmenge des Schwefels in Flocken abgesetzt war. Ebenso zeigten die 10fach verdünnten Sole 2A und 3 selbst nach 7maligem Ausfrieren keine Tyndall-Freiheit der abgetrennten Gefrierflüssigkeit. Wie die folgende Tabelle 8 lehrt, gibt die Prüfung der Gefrierflüssigkeiten der verdünnten Sole ein der Verdünnung ungefähr entsprechendes Verhalten gegen J und AgNO₃. Gegenüber dem Ausgangssol zeigt die Gefrierflüssigkeit eine Verminderung der Leitfähigkeit und des titrierbaren H⁺.

Tabelle 8.
Analyse der Gefrierflüssigkeiten*).

	50fach verd. Sol 2	10fach verd. Sol 2A	10fach verd. Sol 3
Ungefrorenes Sol:			
κ	3,7	3,5	3,2
n. H ⁺ titr.	14,2	14,0	12,0
Gefrierflüssigkeit:			
κ	3,0	2,9	2,6
n. H ⁺ titr.	9,2	8,5	7,5
Jodverbrauch	ist in allen Fällen zu gering zur genauen Feststellung		
nachher H ⁺ titr.**)	16	18	15
n. Ag-Verbrauch***).	40	30	50
nachher H ⁺ titr. . . .	77	60	90

*) Sämtliche Zahlen mit 10^{-5} zu multiplizieren.

**) Der Überschuss an Jod der Jodtitration wurde vor der Laugentitration durch 0,01-n. Na₂S₂O₃ beseitigt.

***) In allen Fällen erfolgte ein Zusatz von 1×10^{-3} -n. AgNO₃ (Endkonzentration) und die Rücktitration wurde nach 24stündigem Stehenlassen vorgenommen. Anschliessend an die Rücktitration mit KCl-Lösung wurde die H⁺-Titration mit Natronlauge vorgenommen.

Ausfrieren mit Salzzusatz. Schon eine Zugabe von $1-2 \times 10^{-3}$ -n. KCl oder KNO₃ führt beim Ausfrieren zur vollständigen Koagulation. Tabelle 9 gibt die Daten

für die Sole und Gefrierflüssigkeiten beim Ausfrieren mit 2×10^{-3} -n. KNO_3 , wobei auch der Ag-Verbrauch festgestellt wurde.

Tabelle 9*).
Ausfrieren der Sole mit KNO_3 -Zusatz.

	10fach verd. Sol 1	10fach verd. Sol 2	Sol 2 A	Sol 3
Sole ungefroren:				
κ	3,45	1,8	3,4	3,1
n. H^+ titr.	16,0	7,1	14,4	12,4
+ 0,002-n. KNO_3 :				
κ gef.	7,0	5,1	7,35	6,3
κ ber.**)	6,45	4,8	6,4	6,1
n. H^+ titr.	16,0	7,2	15,6	13,2
3mal gefroren:				
κ	7,1	4,9	5,5	3,7
n. H^+ titr.	16,0	7,3	10,8	7,2
n. Ag-Verbr.***)	8,0	4,0	6,0	7,0
n. H^+ titr.	28,0	16,0	22,0	21,5

*) Sämtliche Werte mit 10^{-4} zu multiplizieren.

**) κ berechnet mit $\kappa(\text{KNO}_3) \sim 3 \times 10^{-4}$ r. O.

***) Nach Zusatz von 20×10^{-4} -n. AgNO_3 , 24stündigem Stehenlassen, Rücktitration mit KCl , mit NaOH titriert.

Die Daten des Ag-Verbrauches und der dabei gebildeten Säure in der Gefrierflüssigkeit geben, zusammengehalten mit denen des Sols, beachtenswerte Hinweise (s. theoret. Teil).

k) Elektrolytkoagulation. Für die Bestimmung der Flockungswerte wurden je $0,5 \text{ cm}^3$ der Schwefelsole (1 und 2 zehnfach verdünnt, 2 A und 3) mit $0,5 \text{ cm}^3$ der Elektrolytlösung in Jenaer Röhrchen gut gemischt, so dass die Endkonzentration der Sole die Hälfte betrug. Tabelle 10 enthält die Endkonzentrationen der Elektrolyte. 24 Stunden nach der Mischung wurde der Flockungsgrad abgelesen. Mit Natriumsulfit kam es in den höheren Konzentrationen zu völliger Auflösung des Sols zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit (durch Lösen des Schwefels zu Thiosulfat).

Tabelle 10.

Normalität Elektrolyt	Schwellenwerte			
	Sol 1	Sol 2	Sol 2 A	Sol 3
H_2SO_4 . .	1,4	1,4	1,4	1,4
HCl . . .	0,6	0,8	0,6	0,6
$\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$. .	0,2	0,2	0,2	0,2
NaCl . . .	0,2	0,2	0,2	0,2
K_2SO_4 . .	0,08	0,08	0,06	0,04
KCl . . .	0,06	0,04	0,04	0,04
Na_2SO_3 . .	0,04	0,04	0,04	0,04
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. .	0,008	0,008	0,01	0,01
NaOH . .	0,008	0,006	0,008	0,008
BaCl_2 . .	0,002	0,002	0,002	0,002
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$.	0,0008	0,0006	0,001	0,001
AgNO_3 . .	0,0002	0,0001	0,0002	0,0004

Theoretischer Teil.

I.

Die Gruppe der hydrophilen Schwefelsole, zu der das von uns untersuchte *Raffo*-Sol¹⁾, sowie das *Selmi*-Sol²⁾, Umsetzung von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung, gehören, hat wegen ihrer Besonderheiten bei der Elektrolytkoagulation und wegen der Frage nach dem Ursprung des hydrophilen Charakters bis in die jüngste Zeit eine starke Anziehung auf die Kolloidforscher bewahrt. Dagegen schien das Problem des Aufbaues dieser Schwefelsole wenigstens grundsätzlich entschieden, seitdem *H. Freundlich*³⁾ nicht lange nach der Aufstellung der allgemeinen Theorie von den ionogenen, aufladenden Komplexen der Kolloide⁴⁾ angelagerte Pentathionsäure als die Quelle der Ladung der aus dem amorphen S_μ aufgebauten Teilchen bezeichnet hatte.

Seine Annahme einer aufladenden Polythionsäure stützt *Freundlich*⁵⁾ auf die mächtige Vermehrung Jod-reduzierender Stoffe, die beim Behandeln eines vom Schwefelsol abgetrennten Gels mit Ammoniak an die Waschflüssigkeit abgegeben werden, was als Bildung von Thiosulfat aus Pentathionsäure angesehen wird. *Basset* und *Durrant*⁶⁾ bestimmen das beim Kochen ihrer *Raffo*-Sole mit stark angesäuertem (0,13—0,2-n. HNO_3) Silbernitrat gebildete Silbersulfid und berechnen daraus das Polythionat als $S_3O_8^{2-}$. *Verstraete*⁷⁾ verwendet für seine Versuche ein *Selmi*-Sol, das als Acidoid gewonnen, nach kurzer Elektrodialyse mittels Ultrafiltration konzentriert und dann mit Wasser peptisiert wurde. Bestimmt er die titrierbare Säure im rein acidoiden *Selmi*-Sol und in seinem Ultrafiltrat, dann gibt ihm die Differenz, die im Sol selbst gefundene Säurenormalität, welche als Polythionsäure eingesetzt wird.

Freundlich's indirekter Beweisgang beruht auf der stillschweigenden Annahme, dass nur eine einzige Möglichkeit besteht für den Ursprung des auf Alkalieinwirkung nachweisbaren Thiosulfates, nämlich dieses als Umwandlungsprodukt von Polythionsäure zu betrachten. Ferner enthalten die von den späteren Autoren (l.c.) gewählten Verfahren zur Bestimmung der gesamten im Schwefelsol gebundenen Säureanionen die Voraussetzung, dass bei einer Säuretitration im Sol oder bei der Feststellung des Kaliums (als K_2SO_4) im mittels KNO_3 geflockten und darauf gewaschenen Koagel die Gegenionen sämtlicher am Schwefel angelagerten Anionen erfasst sind und so deren Menge angegeben werden kann. In Wirklichkeit vermag dieser Weg lediglich die Kenntnis der dabei reaktionszugäng-

¹⁾ *M. Raffo*, Koll. Z. **2**, 358 (1908).

²⁾ *Sobrero et Selmi*, Ann. chim. physique [3] **28**, 210 (1850).

³⁾ *H. Freundlich* und *P. Scholz*, Koll.-ch. Beih. **16**, 23, 4267 (1922); *H. Freundlich*, Kapillarchemie II, 1932, Leipzig.

⁴⁾ *Pauli*, Faraday, 25. Okt. 1920; Koll. Z. **28**, 49 (1921).

⁵⁾ *H. Freundlich* und *P. Scholz*, Koll.-ch. Beih. **16**, 234, 267 (1922); *H. Freundlich*, Kapillarchemie II, 1932, Leipzig.

⁶⁾ *H. Basset* und *R. G. Durrant*, Soc. **1934**, 2919.

⁷⁾ *E. O. K. Verstraete*, Koll. Z. **102**, 251; **103**, 25 (1943).

lichen Gegenionen¹⁾ und der Anzahl der zugehören, aufladenden Gruppen zu vermitteln.

Aus der bisherigen Anschauung von der Konstitution der Schwefelsole und deren Unterlagen ergeben sich ferner gewisse Schwierigkeiten oder Widersprüche, denen anscheinend zu wenig Beachtung geschenkt wurde. *Freundlich* und *Scholz* (l. c.) entnehmen ihren Versuchen einen Gehalt von 0,47—0,67 mMol Pentathionsäure je 1 g Schwefel, also etwa 1,5—2 mMol $S_5O_8^{--}$ je 100 mMol S. *Basset* und *Durrant* (l. c.) finden für die Relation $S/S_5O_8^{--}$ bei ihren *Raffo*'schen Solen Werte von 55—155 mMol und *Verstraete* (l. c.) errechnet aus seinen Bestimmungen an einem *Raffo*-Sol 2 mMol $S_5O_8^{--}$ auf 100 mMol Schwefel. Nun sind das Mengenbeziehungen der aufladenden Gruppen, wie wir sie analog bei so hochempfindlichen, hydrophoben Kolloiden, wie den Edelmetallsolen, gefunden haben. Für die Erklärung des hydrophilen Charakters unseres Schwefelsols reicht jedoch das derart bestimmte Mengenverhältnis der Polythionsäure keinesfalls aus.

Eine weitere Schwierigkeit für die Annahme von Polythionsäure im Sol ergibt sich aus der wichtigen Feststellung von *Basset* und *Durrant* (l. c. p. 2942), dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Zersetzung von Polythionaten (0,02-n.) durch Natronlauge (0,32-n.) sich 24mal kleiner erwies als die am Schwefelsol scheinbar beobachtete.

Unsere Versuche haben jedoch eine Reihe bisher nicht beachtete Umstände in den Vordergrund gerückt, welche ein völlig abweichendes Bild von Entstehung und Aufbau eines hydrophilen Schwefelsols zulassen würden. Zwecks Erleichterung der Darstellung sei zunächst eine knappe Wiedergabe dieser Auffassung vorausgeschickt, welche an Hand der Ergebnisse im einzelnen belegt und geprüft werden soll.

Es liegen eine Anzahl Erfahrungen²⁾ vor, nach denen für sich unbeständige Säuren, z. B. bei den Solen von Gold $H[AuCl_2]$, von Silber $H[AgCl_2]$, ferner bei As_2S_3 und Sb_2S_3 die frei nicht haltbare Thioarsenit- oder Thioantimonitsäure, an der Kolloidoberfläche angelagert genügend stabil sind, um Aufladung und Stabilität der Sole zu vermitteln. So muss auch die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass wohl am Anfang eine starke Zersetzung der freigesetzten Thioschwefelsäure erfolgt, sobald jedoch eine gewisse Menge feindispersen, amorphen Schwefels entstanden ist, dieser unter Anlagerung von Thiosulfationen dieselben zugleich der weiteren Zersetzung entzieht. Treten solche Teilchen zusammen, so können sie einen beträchtlichen Anteil der Thioschwefelsäure einschliessen und reaktionsunzugänglich machen. Die aus dem ursprünglichen Zerfall der molekulardispersen Thioschwefelsäure hervorgegangenen Polythionsäuren würden überwiegend frei in der intermicellaren Flüssigkeit enthalten

¹⁾ Diese Grösse hat ihre bestimmte Bedeutung für die Kenntnis der Aktivitätsverhältnisse der Gegenionen an der Teilchenoberfläche, sowie für die freie Teilchenladung und die Leitfähigkeit. Es gibt Fälle, wie das Aluminiumhydroxyd-Sol, in denen das titrierbare Gegenion (Cl^-) zugleich vollständig übereinstimmt mit den gesamten analytischen Gegenionen des zerstörten Sols (*Pauli* und *E. Schmidt*, Z. physikal. Ch. **129**, 194 (1927)), das trifft aber in anderen Fällen, wie beim Eisenoxysol nicht mehr zu. (*Pauli* und *F. Rogan*, Koll. Z. **35**, 131 (1924); *H. Neurath* und *Pauli*, Z. physikal. Ch. [A] **163**, 351 (1933)).

²⁾ *Pauli*, Naturw. **23**, 89 (1935), das. Literatur.

sein. Nur der oberflächlichste, unvollkommener stabilisierte Anteil der am Sol haftenden Thioschwefelsäuregruppen würde sich an einem Zerfallsgleichgewicht mit gelöstem Polythionat beteiligen. Die im Sol samt ihren Gegenionen eingeschlossenen Säureionen würden erst mit fortschreitendem Abbau der Solteilchen selbst freigemacht werden.

II.

Gegen Elektrodialyse zeigten sich unsere *Raffo*-Sole sehr wenig empfindlich. Eine auch durch Monate fortgesetzte ED und EDek liess keinen weiteren Abbau der Sole erkennen. Als die schönsten, klarsten Sole erwiesen sich die besonders ausgiebig durch ED gereinigten (Sol 2 A und 3), sie enthalten auch am wenigsten freie Polythionsäure in der Intermicellarflüssigkeit¹). Das günstigste Verhältnis der Polythionsäure zur unmittelbar reaktionszugänglichen Thioschwefelsäure betrug hier etwa 1 : 15 (s. u.), ohne dass damit die mögliche Grenze erreicht sein müsste.

Sehr bemerkenswert sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen, die zusammengehalten mit den Daten der konduktometrischen H^+ -Titration die mittleren Leitfähigkeitskoeffizienten (Tabelle 3) $f_A = H\kappa/c_H$ einer Säure liefern, welche sich nach der Übereinstimmung der Koeffizienten mit denen des Natriumsalzes (bei voller Neutralisation) als starker Elektrolyt erweist.

Von Interesse ist hier zunächst ein zeitlicher Anstieg der Leitfähigkeit der — bei unverändertem Wert des titrierbaren H^+ — den Ausdruck steigender H^+ -Aktivität bzw. einer Zunahme des Leitfähigkeitskoeffizienten darstellt. Dieser Anstieg ist relativ am geringsten bei den bestgereinigten Solen 2A und 3, indem sich hier in 39 Tagen f_A von 0,51 auf 0,58 und von 0,54 auf 0,61 erhebt. Bei den (10fach verdünnten) Solen 1 und 2, die weniger weitgehend elektrodialysiert wurden, ist der zeitliche Anstieg merklich stärker, z. B. bei Sol 1 in 80 Tagen von 0,29 auf 0,54 und bei Sol 2 in 74 Tagen von 0,39 auf 0,58. Ein zeitlicher Anstieg der Abweichungskoeffizienten ist noch kein sicherer Beweis für eine Abspaltung molekulardisperser Elektrolyte seitens der Solteilchen. Er findet sich z. B. beim hoch-

¹) Die indessen erfolgte Vervollkommnung und Abkürzung der EDek (l. c. Helv. 25, 137 (1942)) würde hier grosse Vorteile bringen. Im besonderen Falle des Schwefelsols ist die Durchgängigkeit des höher molekularen Polythionats durch die negative Membran so weit herabgesetzt, dass nur ein Teil derselben durch ED, und zwar nur bei höherer Elektrodenspannung entfernt wird und der andere Teil mit dem Sol schichtet. Das ist der Grund dafür, dass lediglich die ausreichend bei 220 V dekantierten Sole genügend von Polythionsäure befreit sind. Die Kontrollversuche mit Schichtung von reiner Schwefelsäure (Helv. 25, l. c.) geben wohl für unseren Fall ein zu günstiges Bild. Die Anwendung einer in ihrer Eigenladung elektropositiven oder in Säure positivierbaren Membran würde hier einen Weg bieten, der zugleich die EDek durch einen elektro-osmotischen Effekt steigern könnte.

gereinigten Kongoblausol, dessen aufladende Sulfogruppen durch Hauptvalenzkräfte festgelegt sind. Hier handelt es sich um allmählichen Übergang von einer bei der Elektroschichtung eingetretenen Zusammenballung zu Sekundäraggregaten in eine feiner disperse Zerteilung mit der zugehörigen Zunahme der Aktivität der aufladenden Gruppen. In unseren Schwefelsolen könnte allerdings diese feinere Zerteilung, indem sie die zugänglichen Thioschwefelsäuregruppen an der Teilchenoberfläche vermehrt, zugleich auch einen Anteil derselben in das Zerfallsgleichgewicht einbeziehen und damit die Menge der freien Polythionationen erhöhen. Das dürfte namentlich für die nicht so weitgehend gereinigten Sole gelten. Dass die f_A -Werte mit der Verdünnung des Sols stark anwachsen, ist auch für die Kolloidelektrolyte typisch.

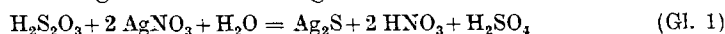
Die konduktometrische Titration mit Bariumhydroxyd lieferte dasselbe titrierbare $H^+(c_H)$ wie die mit Natronlauge. Die tiefere Lage des Leitfähigkeitsminimums und geringe Abweichungen im Kurvenbild (s. exp. T.) hängen mit der stärkeren Inaktivierung des Ba^{++} -Ions zusammen. Durch Zusatz von Bariumchlorid, Kupfersulfat oder Lanthannitrat werden sämtliche zugänglichen H^+ -Gegenionen verdrängt, so dass die nachträgliche Laugentitration die gleichen Werte liefert, wie die ursprüngliche im Sol. Der durch diese Kationen bewirkte Leitfähigkeitsanstieg ohne Vermehrung des titrierbaren H^+ entspricht der beträchtlichen Steigerung des Aktivitätskoeffizienten der aus der Gegenionenwolke des Kolloidions in die intermicellare Flüssigkeit verdrängten H^+ -Ionen. Die Erscheinung ist ebenso wie die trotz der hohen Verdünnungen (10^{-3} bis 10^{-4} -n.) der Gegenionen relative Kleinheit der Abweichungskoeffizienten (f_A) ein Ausdruck des stärkeren elektrischen Feldes, also der erheblichen Ladungsdichte der Kolloidionen.

In die gleiche Richtung weisen auch Schätzungen des Kolloidäquivalentes K^* , der auf eine freie Ladung der Gegenionen entfallenden Molekel im Solteilchen. Für eine solche stehen uns die Daten für den Gesamtschwefel des Sols und für dessen Leitfähigkeits-aktive Gegenionen zur Verfügung, wobei sich Relationen von 80—130 ergeben. Um daraus zu den Werten K^* , bezogen auf aktive Gegenionen a_H , zu gelangen, ist zu berücksichtigen, dass hier erfahrungsgemäss f_a^H um ca. 10—20% höher liegt als f_A ¹⁾. Ferner liegen im Sol ca. $\frac{1}{4}$ an Molekeln vor, auf welche S_2 entfällt, wodurch sich die Werte von K^* um etwa 35% verkleinern. Sie würden sich somit etwa zwischen 50 bis 90 bewegen, was wiederum kugelförmigen Kolloidionen von erheblicher Ladungsdichte entspricht.

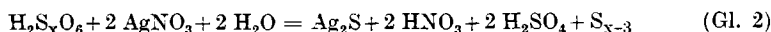
Unsere „konduktometrische Kettentitration“, welche in laufendem Verfahren das bei Zusatz von Silber- oder Quecksilber (I)-nitrat verbrauchte Silberion (oder Hg_2^{++}) und die dabei produzierte Säuremenge zu bestimmen gestattet, liefert wichtige Hinweise betreffend die das Schwefelsol aufladenden Gruppen. Der Silbernitrat-Verbrauch bzw. das gebildete Silbersulfid schwankte hier ungefähr

¹⁾ Pauli, Helv. 24, 1253 (1941).

zwischen $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{3}$ der anschliessend titrierten Säuremenge (Tabelle 4). Nun werden bei der Reaktion der Thioschwefelsäure mit AgNO_3 für jedes Ag^+ zwei H^+ frei, bei der Reaktion mit Polythionsäure jedoch drei H^+ nach den folgenden Gleichungen:



und



oder in Äquivalenten:

a $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	verbrauchen	a	AgNO_3 und liefern	2a	H^+
b $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$	„	b	AgNO_3 „ „	3b	H^+
<hr/>					
a $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + b $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$	verbrauchen	(a + b)	AgNO_3 und liefern	(2a + 3b)	H^+

Aus dem Ag^+ -Verbrauch der Schwefelsole (Tabelle 4) und der entstandenen Säuremenge lassen sich so unter der erfahrungsgemäss begründeten Voraussetzung, dass der Schwefel in der relativ kurzen Zeit der Titrationsdauer (1 Stunde) von Silbernitrat nicht merklich angegriffen wird, die Normalitäten von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ des Sols berechnen (Tabelle 11).

Tabelle 11*).

Sol 1 10fach verdünnt	$a + b = 23\text{-n. Ag}^+$ $2a + 3b = 55\text{-n. H}^+$ $b = 9 \quad a = 14$	14-n. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 9-n. $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$
Sol 2 10fach verdünnt	$a + b = 12\text{-n. Ag}^+$ $2a + 3b = 28\text{-n. H}^+$ $b = 4 \quad a = 8$	8-n. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 4-n. $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$
Sol 2A	$a + b = 31\text{-n. Ag}^+$ $2a + 3b = 64\text{-n. H}^+$ $b = 2 \quad a = 29$	29-n. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 2-n. $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$
Sol 3	$a + b = 35\text{-n. Ag}^+$ $2a + 3b = 75\text{-n. H}^+$ $b = 5 \quad a = 30$	30-n. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5-n. $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$
Sol 3A	$a + b = 6\text{-n. Ag}^+$ $2a + 3b = 17\text{-n. H}^+$ $b = 5 \quad a = 1$	1-n. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5-n. $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$

*) Sämtliche Werte mit 10^{-4} zu multiplizieren.

Die aus Tabelle 11 ersichtlichen, mengenmässigen Beziehungen der zweierlei Säuren und das Vorliegen von Polythionsäure als molekulardisperse Beimengung, während die Thioschwefelsäure am Solschwefel fest angelagert ist, werden auf ganz unabhängigem Wege durch gewisse Erfahrungen beim Ausfrieren unserer Sole gestützt, welche des Zusammenhanges wegen an dieser Stelle vorweg besprochen werden sollen.

Friert man Schwefelsole unter Zugabe kleiner Mengen von Neutralsalz, z. B. 0,002-n. KNO_3 aus, so kommt es zu einer vollständigen Abscheidung als Koagel. Die Analyse zeigt nun, dass die gesamte, im gefrorenen Sol bestimmte Polythionsäure sich in der abgetrennten Gefrierflüssigkeit wiederfindet, hingegen der weit grössere auf Thio-schwefelsäure entfallende Säureanteil des Sols mit dem Frierkoagel abgeschieden wird. Zugleich verschwindet in der Gefrierflüssigkeit jede merkliche Jodreduktion zu Jodion, wie sie im Sol in sehr ausgiebigem Masse bei zeitlicher Jodeinwirkung erfolgt (s. u.). In Tabelle 12 sind diese Verhältnisse an ungefrorenem (mit 0,002-n. KNO_3 versetzten) Sol und der Gefrierflüssigkeit für die bestgereinigten dreimal gefrorenen Proben 2A und 3 zusammengestellt.

Tabelle 12*).

	α	H-titr.	n. Ag- Verbr.	n. Säure nach Ag-Zus.	n. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	n. $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$		n. $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$
Sol 2A (2 g S/L)	7,35	15,6	31	64,0	29,0	2,0	Sol 1 10fach verd. (1,9 g S/L)	8,0
Gefrier- flüssigkeit	5,5	10,8	6,0	22,0	—	6,0	Gefrier- flüssigkeit	9,0
Sol 3 (3,2 g S/L)	6,3	13,2	35,0	75,0	30,0	5,0	Sol 2 10fach verd. (0,83 g S/L)	4,0
Gefrier- flüssigkeit	3,7	7,2	7,0	21,5	—	7,0	Gefrier- flüssigkeit	4,0

*) Sämtliche Werte sind mit 10^{-4} zu multiplizieren.

Zunächst ist der Umstand zu beachten, dass bei Gleichbleiben des titrierbaren H^+ durch den Zusatz von 0,002-n. KNO_3 eine Steigerung der Leitfähigkeit des Sols über den theoretischen Summenwert erfolgt (Tabelle 9, exp. Teil), was mit einer merklichen Verdrängung von H^+ aus der Gegenionenwolke des Kolloidions in die Intermicellarflüssigkeit zusammenhängt, die mit einer Erhöhung des zugehörigen Aktivitätskoeffizienten einhergeht. Zum Unterschiede von der vollständigen Verdrängung aller substituierbaren H^+ -Ionen im Falle einer genügenden Steigerung des Salzzusatzes erfolgt jedoch keine so weitgehende bei der mächtigen Einengung unserer Mischung infolge von Ausfrieren des Lösungsmittels, weil hier im gleichen Masse auch ein Konzentrationsanstieg der H^+ -Gegenionen stattfindet, so dass sich die Relation der H^+ - und K^+ -Ionen dabei praktisch nicht erheblich verschiebt.

Wie Tabelle 12 zeigt, kommt es bei unseren bestgereinigten Solen 2A und 3 zu einer beträchtlichen Abnahme von α und titrierbarem H^+ in der Gefrierflüssigkeit, verglichen mit dem Sol. Hier wird ein bedeutender Teil des H^+ inaktiviert und ins Gel mitgenommen, so dass das titrierte und das in Bezug auf Leitfähigkeit aktive H^+ eine starke Reduktion erfährt.

Eine weitere wichtige Differenz von Sol und Gefrierflüssigkeit besteht darin, dass im Sol der Ag⁺-Verbrauch weit höher liegt als das titrierte H⁺, während in der Gefrierflüssigkeit der Wert des verbrauchten Silberions sich sogar etwas unterhalb des titrierten H⁺ hält. Dieses Verhalten wird im Zusammenhang mit dem folgenden Unterschied von Sol und Gefrierflüssigkeit verständlich. In unserer Gefrierflüssigkeit ist die Relation Ag⁺-Verbrauch zu gebildeter Säure 1 : 3, wie sie der Polythionsäure entspricht (s. Gl. 1 oben), während sich aus der entsprechenden zwischen 1 : 2 und 1 : 3 gelegenen Relation beim Sol die Anwesenheit von Thiosulfat — neben Polythionation in bestimmbar Verhältnissen (Tabelle 11) ableiten liess. Wie weit beim Sol die Thioschwefelsäure überwiegt, zeigen die Mittelwerte der 4 Sole (ohne 3A) bezogen auf 1 g S/L, welche für Ag⁺-Verbrauch 13,33.-, für gebildete Säure $29,425 \times 10^{-4}$ -n. ergeben, entsprechend einem Verhältnis 1 : 2,2.

In unserer Gefrierflüssigkeit ist nur Polythionsäure für eine Reaktion mit Ag⁺ verfügbar. Daneben besteht eine kleine Menge einer mit Ag⁺ nicht reagierenden Säure, vor allem ein Anteil HNO₃, der dem Austausch des in die Gegenionenwolke eingetretenen K⁺ unseres zugesetzten KNO₃ entspricht. Diese Beimengung ermittelt sich als Differenz der nach Ag⁺-Zusatz bestimmbar Säure und den dem 3fachen Ag⁺-Verbrauch entsprechenden, der Polythionsäure entstammenden Wasserstoffionen.

In der Tat liegen auch die Werte, die sich für Polythionsäure in unserer Gefrierflüssigkeit aus dem Ag⁺-Verbrauch ergeben, sehr nahe den ursprünglich im Sol neben Thioschwefelsäure bestimmten Mengen freier Polythionsäure.

Ferner fallen die in der Gefrierflüssigkeit vorher direkt titrierten Säuremengen mit den aus dem Ag⁺-Verbrauch ermittelten Werten von Polythionsäure + Salpetersäure befriedigend zusammen. So fand sich für die beiden letzteren mittels Ag⁺ (Tabelle 12):

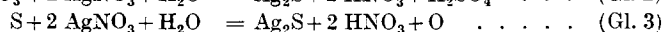
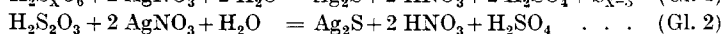
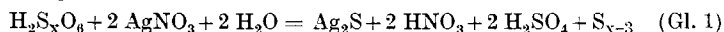
in Gefrierflüssigkeit 2A... 6+4 = 10, gegen direkt titriert $10,8 \times 10^{-4}$ -n. H⁺
 „ „ 3 ... 7+0,5 = 7,5, „ „ „ $7,2 \times 10^{-4}$ -n. H⁺

Die angeführten Erfahrungen stehen in bestem Einklang mit der Annahme einer freien, molekulardispersen Polythionsäure, welche als sekundäres Produkt der Thioschwefelsäure einen Bestandteil der Intermicellarflüssigkeit und damit den wesentlichen Säureanteil der Gefrierflüssigkeit bildet. Hingegen erscheint die Thioschwefelsäure an die Solteilchen gebunden und wird zur Gänze in das Gefrierkoagel mitgenommen. In die gleiche Richtung weisen die folgenden Ergebnisse bei zeitlichen Einwirkungen unter Abbau der Solteilchen.

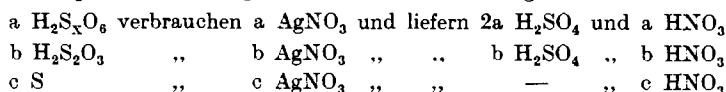
III.

Zeitliche Reaktion von Schwefelsol mit Silbernitrat.

Silbernitrat reagiert mit Polythionsäuren, Thioschwefelsäure oder Schwefel nach den Gleichungen:



Daraus ergeben sich in Äquivalenten die Beziehungen:



Aus diesen Verhältnissen sowie den gefundenen Werten für den Silberverbrauch und die entstandenen Säuremengen lassen sich die vom Silbernitrat zersetzten Mengen an Polythionsäure, Thioschwefelsäure, Schwefel unter den folgenden, erfahrungsgemäss zu begründenden Voraussetzungen berechnen:

1. Mit dem Einsetzen der Reaktion von Silbernitrat mit Polythionsäure und Thioschwefelsäure fallen alle weiteren Wechselbeziehungen dieser Säuren miteinander fort.

2. Das mit den Solteilchen verbundene Anion ist das der Thioschwefelsäure oder ein dieser in Ag-Verbrauch und Säurebildung analoges Derivat derselben.

3. Während der kurzen Zeit einer Titration wird der Schwefel vom Silbernitrat nicht merklich angegriffen, so dass die Anfangstitation sofort nach Silbernitrat-Zusatz nur durch die Ag-Reaktion mit Polythion- und Thioschwefelsäure bestimmt wird.

Unter diesen Voraussetzungen ergeben sich dann die folgenden Gleichungen:

$\text{a} + \text{b} + \text{c} = \text{n Ag}$ (Silberverbrauch), $3\text{a} + 2\text{b} + \text{c} = \text{n H}^+$ (Entstandene Säurenormalität), welche zu berechnen gestatten:

a = Normalität Polythionsäure. Sie ist konstant und nach Tabelle 11 gewonnen.

b = Normalität Thioschwefelsäure und

c = atomarer, vom Silbernitrat angegriffener Schwefel.

Die so errechneten Daten sind bereits in Tabelle 6 angeführt, die Zunahme der erfassten Thioschwefelsäure und des Schwefels mit der fortschreitenden Einwirkung geben die Fig. 8a und 8b wieder.

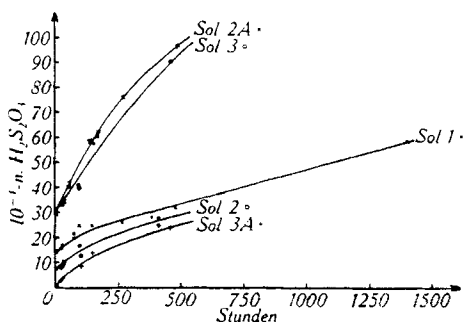


Fig. 8a.

Anstieg der berechneten $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mit der Zeit.

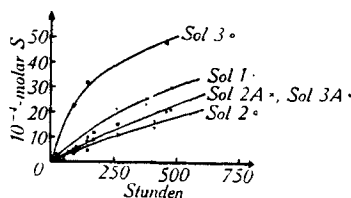


Fig. 8b.

Anstieg des durch AgNO_3 angegriffenen, berechn. Schwefels mit der Zeit.

Die Kurven zeigen, dass die zeitliche Reaktion mit AgNO_3 noch nicht abgeschlossen ist, auch nicht nach 2monatlicher Dauer bei dem mit genügenden Mengen Silbernitrat versetzten Sol 1.

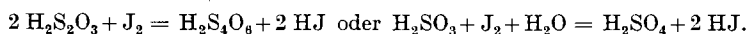
Aus den früher angeführten Beziehungen in Äquivalenten ergibt sich für die mit AgNO_3 -Zusatz gebildete Salpetersäure die Summe $a+b+c$, für die entstandene Schwefelsäure der Wert $2a+b$, worin a die reagierende Polythionsäure, b die Thioschwefelsäure in Normalitäten bedeutet. Für die Richtigkeit unserer, der obigen Berechnung zugrundegelegten Voraussetzungen sprechen Schwefelsäurebestimmungen, welche im Falle der Sole 1, 2, 2A und 3 nach 1389, 1390, 1391 und 1392 Stunden seit dem Zusatz der Silbernitratlösung (Tab. 6) durchgeführt wurden (Tab. 13).

Tabelle 13.

Sol	g BaSO_4 gef. in 10 cm^3	g H_2SO_4 gef. in 10 cm^3	g H_2SO_4 ber. in 10 cm^3
1 10fach verd.	0,0090	0,0038	0,0037
2 10fach verd.	0,0040	0,0017	0,0016
2A	0,0108	0,0045	0,0046
3	0,0112	0,0047	0,0046

Nicht minder bedeutungsvoll wie die hier eingeführte Bestimmung des Ag-Verbrauchs mit anschliessender Feststellung der freigesetzten Säure erwies sich auch die bisher nicht beachtete zeitliche Jodreaktion mit dem Schwefelsol. Es handelt sich um einen sehr ausgiebigen Effekt, der ohne eine vorausgehende Alkalieinwirkung auf das Sol zustandekommt, also keineswegs auf einer vorherigen Umwandlung von Polythionsäure in Thioschwefelsäure beruht. Diese Jodreaktion führt gleichfalls, wie die Wechselwirkung mit Silbersalz, sehr rasch zur irreversiblen Abscheidung und Zerstörung des Sols. Auch hier wurde (s. exp. T.) die dabei freigesetzte Säure bestimmt.

In sämtlichen Oxydationsreaktionen der in Betracht kommenden Säuren mit Jod stellt sich die Relation von Jodverbrauch zur gebildeten Säure wie 1:2, z. B.



Wir fanden jedoch einen Jodverbrauch, der stets, z. B. bei Sol 3 und 2A um etwa 25 % höher lag als jenem Quotienten entspricht. Bei fein pulverisiertem, krystallisiertem Schwefel und 2-wöchentlichem Stehen mit einer 0,002-n. Jodlösung konnten wir selbst keine merkliche Änderung ihres Titors nachweisen. Dennoch erscheint die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass unser Mehrverbrauch von Jod mit der Bildung einer Anlagerungsverbindung an unseren amorphen, kolloiddispersen Schwefel zusammenhängt.

Dem würde es entsprechen, dass die mehrverbrauchte Jodmenge zum Schwefel (nach Abzug der Thioschwefelsäure s. Tab. 14) in wechselnden atomaren Verhältnissen steht bei grossem Überschuss des Schwefels z. B. für Sol 3 gleich 1 J : 16,4 S und für

Sol 2 A gleich 1 J : 8,75 S. Nach K. H. Meyer's aufschlussreichen Untersuchungen¹⁾ ist der plastische Schwefel aus Zickzackketten aufgebaut, welche durch Aufbrechen der Achterringe des rhombischen Schwefels²⁾ unter Zusammenschluss zu langen Ketten entstanden sind und die ausserordentlich hohe Viskosität der Schmelze bedingen. Aus der beträchtlichen Herabsetzung der Viskosität durch kleine Mengen Halogen — auf $\frac{1}{10}$ des Wertes durch 0,02% J_2 , d. i. durch 1 Mol Jod auf 40000 Atome Schwefel³⁾ — schliesst Meyer auf eine dabei erfolgende Spaltung der Ketten in kleinere Bruchstücke, deren Enden mit Halogen besetzt sind in der Art J.S.S.S.....S.S.S.J. Nach der Bildungsweise ist in unserem kolloiden Schwefel ein Wachstum zu so langen Ketten nicht zu erwarten, doch ist bei seinem Aufbau aus in Schwefelkohlenstoff unlöslichem S_μ anzunehmen, dass auch hier freie Kettenenden für die Verknüpfung von J verfügbar sind. In diesem Sinne würde für Jod wie für das Silberion eine zweifache Angriffsmöglichkeit an den Solkomponenten bestehen.

In unseren Berechnungen der Thioschwefelsäure aus der anschliessend titrierten Säure wurde bei der völligen Eindeutigkeit dieser Beziehung als der zugehörige Jodverbrauch die halbe freigesetzte Säurenormalität angenommen.

Nach den entsprechenden Reaktionsgleichungen verbraucht:

1 Mol $H_2S_2O_3$ 2 Äquiv. $AgNO_3$ und liefert 4 Äquiv. Säure und
1 Mol $H_2S_2O_3$ 1 „ J „ „ 2 „ Säure.

Die Normalität des nach Jodzusatz freigesetzten H⁺ in Fig. 7 gibt zugleich praktisch die der reagierenden Thioschwefelsäure an (Tab. 14). Dieselbe kann mit der durch die zeitliche Ag⁺-Reaktion angezeigten (Fig. 8a) unmittelbar verglichen werden.

Der Vergleich lehrt zunächst, dass die Silbereinwirkung in unseren Versuchen auch nach längerer Zeit nicht zum Abschluss gekommen ist, während die Einwirkung der Jodlösung nach 250 Stunden praktisch vollendet ist. Dem entspricht es auch, dass die mit Silbersalz angezeigten Mengen von Thioschwefelsäure nur einen Bruchteil des mittels Jod erreichbaren Maximums betragen, z. B. bei Sol 1 nach 1500 Stunden, also der 6fachen Zeitdauer, ungefähr $\frac{1}{3}$ des mit J erzielten Endwertes. Die Unvollständigkeit und zeitliche Ausdehnung der Reaktion unseres Schwefelsols mit Silbersalz könnte wohl schon in der Behinderung der Diffusion und des Zusammentreffens der reagierenden Gruppen durch die Bildung des unlöslichen Silbersulfids eine Erklärung finden.

Die unmittelbare jodometrische Bestimmbarkeit der Thioschwefelsäure im Schwefelsol darf als eine weitere Stütze ihrer Annahme als wesentlichen, aufladenden ionogenen Komplex unseres Sols gelten. Zugleich gestattet die zeitliche Jodeinwirkung einen erreichbaren Grenzwert derselben im Sol festzustellen. Dieser liegt entsprechend allen unseren bisherigen Ergebnissen und den hydrophilen Eigenschaften des Sols recht hoch, im Mittel bei etwa 1 Mol

¹⁾ K. H. Meyer und Y. Go, *Helv.* **17**, 1081 (1934); K. H. Meyer in Meyer und Mark, *Hochpolymere Chemie*, 2. Aufl., Bd. II, 1944, p. 59.

²⁾ B. E. Warren und J. D. Burwell, *J. chem. Phys.* **3**, 6 (1935).

³⁾ L. Rotinjan, *Z. physikal. Ch.* **62**, 609 (1908).

Thioschwefelsäure auf 4,2 Atome Schwefel, wie die Aufstellung in Tabelle 14 erkennen lässt.

Tabelle 14.

Sol	n. Säure*) nach J-Zus.	m. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3^*$) ber.	Gesamt-S*) atomare Konz.	$\Delta\text{S}^*) = \text{Gesamt S} -$ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Schwefel}$	m. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{S}$
1	185	92	594	409	1 : 4,4
2	96	48	260	164	1 : 3,4
2A	240	120	625	385	1 : 3,2
3	260	130	1015	755	1 : 5,8

*) Werte mit 10^{-4} zu multiplizieren.

Der durch diese Erfahrungen angezeigte sehr hohe Gehalt des kolloiden Schwefels an komplexen Anionen, wie er bisher für keines der typischen, zweiteilig gebauten hydrophoben Kolloide¹⁾ gilt, indem er höchstens bei gewissen hydrophilen, organischen Solen erreicht wird, kommt beim Schwefelsol dem mittleren Gewichtsverhältnis 1 Schwefel: 1 Säure ganz nahe und muss die Eigenschaften des Sols in hohem Masse bestimmen. So wird eine von *The Svedberg*²⁾ vor Jahren gefundene Besonderheit des *Raffo'schen* Sols verständlich, dass bei Anwesenheit von „gefälltem Bodenkörper“ der S-Gehalt des darüberstehenden Sols mit der Temperatur ausserordentlich wächst. Hier findet sich z. B. mit 0,2-n. Natriumchlorid bei Anstieg von 0,8° bis 25° C ein Gehalt von 0,16 % bis 29,4 % S oder mit 0,2-n. Natriumsulfat und 10,2° bis 23,9° C eine Zunahme von 0,21 bis 18,9 % S. Darin verhält sich das Sol durchaus eigenartig wie ein Salz mit beträchtlichem, positivem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit. In der Tat steht auch das Schwefelsol nach der gefundenen Zusammensetzung einem höheren Komplexsalz sehr nahe.

Unserer bisherigen Darstellung der Ergebnisse war schon zwecks Vereinfachung und Vereinheitlichung derselben die Thioschwefelsäure als alleinige, ionogere Solkomponente zugrunde gelegt worden, doch wäre ein analoges Verhalten auch z. B. mit der von *Foerster* und *Vogel*³⁾ durch die Bereitung des Kalium- und Rubidiumsalses sichergestellten koordinativen Additionsverbindung $\text{H}_2[\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_2]$ vereinbar, deren Auftreten in schwach sauren Lösungen von Thioschwefelsäure sich als Gelbfärbung bemerkbar macht. Auch die Möglichkeit, dass die Verbindung $\text{H}_2[\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_2]$ für die schöne, orangefarbene Färbung unserer Schwefelsole von Bedeutung ist, kann zurzeit nicht abgewiesen werden. Da ein Ersatz der Thioschwefelsäure durch den obigen Additionskomplex das Verhältnis S : Säure nur auf 1 : 4,9 erhöhen würde, bleiben unsere Betrachtungen im wesentlichen auch für den Fall einer Beimengung dieser Verbindung gültig.

Das Bestehen eines Mengenverhältnisses von nahe 1 : 4 der ionogenen zur neutralen Komponente unseres Schwefelsols muss sich als tiefgehender Unterschied im Aufbau der Solteilchen auswirken. Wäh-

¹⁾ Die konstitutiv einheitlichen Seifen- und gewisse Farbsole bilden da eine besondere Gruppe mit dem Bautypus von *Mc.Bain's* ionischer Micelle.

²⁾ *The Svedberg*, Koll. Z. **4**, 49 (1909).

³⁾ *F. Foerster* und *R. Vogel*, Z. anorg. Ch. **155**, 161 (1926); *F. Foerster*, B. **57**, 253 (1924).

rend für Sole vom Typus der Edelmetalle mit einem der Masse nach 100- und mehrfach überlegenen neutralen Anteil über den ionogenen das Bild zutrifft, dass ein mächtiger, ungeladener Teilchenkern die vereinzelt mehr oder minder filmartig zusammenhängenden, aufladenden Gruppen an seiner Oberfläche trägt, kann bei unserem Schwefelsol die grosse Masse der letzteren nur bei einer durchgehenden, mehr mosaikartig abwechselnden Anordnung der beiden Solbausteine unterbracht werden, wobei notwendig die Hauptmenge der ionogenen Komplexe auf das Teilcheninnere entfielen, während ein weit geringerer Anteil derselben an der Teilchenoberfläche Platz finden und damit unmittelbar reaktionszugänglich bleiben würde. Diese Auffassung erscheint mit allen unseren Erfahrungen bestens vereinbar.

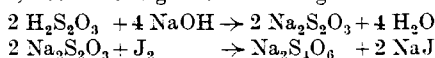
In den Rahmen derselben lassen sich auch unsere Beobachtungen über zeitliche Einwirkung von Natronlauge auf das Schwefelsol leicht einfügen (Tabelle 7 exp. Teil). Hier haben sich in analoger Weise wie oben die Beziehungen zwischen Laugenverbrauch und Jodreaktion, sowie Einwirkung von Silbernitrat und Säure-Freisetzung überaus aufklärend erwiesen.

Die Bestimmung des Laugenverbrauches erfolgte durch Titration nach einer bestimmten Zeit, worauf anschliessend in den vorher neutralisierten Proben J- und Ag-Verbrauch, sowie freigesetzte Säure ermittelt wurden. Dabei liessen sich zwei Fälle auseinanderhalten:

1. Der Effekt der einfachen Neutralisation durch die Lauge, der sich noch bei einem Überschuss von $\frac{1}{3}$ des gesamten Laugenzusatzes — der Hälfte des zur Neutralisation erforderlichen — nicht weiter änderte.

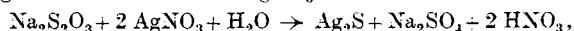
2. Der Effekt des stärkeren Laugenüberschusses, der bereits bei $\frac{2}{3}$ des gesamten Zusatzes deutlich war.

Bei der reinen Neutralisation, entsprechend einer Überführung der Thioschwefelsäure in das Thiosulfat, bestehen folgende Beziehungen:



Es werden somit halb soviel Äquivalente von J als von neutralisierender Lauge verbraucht, das zeigt auch Tabelle 15.

Ferner ergibt die Reaktion von AgNO_3 mit dem neutralisierten Sol:



dass hier dem verbrauchten Ag äquivalente Mengen Säure freigesetzt werden, was sich gleichfalls der Tabelle 15 entnehmen lässt.

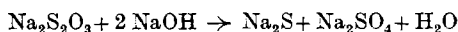
Tabelle 15*).

Sol	NaOH-Zusatz (100)				
	Stunden nach: Lauge-Zusatz	n. OH'- Verbrauch	J-Ver- brauch	n. Ag'- Verbrauch	n. Säure nach Ag'
1	19	64	31	68	67
2	20	32	15,2	40	42
Ohne Laugenzusatz					
1	22	—	24**)	32	66
2	19	—	12**)	17	33

*) Beide Sole 10fach verdünnt. Alle Werte mit 10^{-4} zu multiplizieren.

**) Graphisch aus den J-Zeitkurven interpoliert.

Sobald jedoch mit einem stärkeren Überschuss an Lauge über die zur Neutralisation erforderliche Menge versetzt wird, kommt es in einem entsprechenden Anteil zu der weiteren, wohl über die Sulfit-Zwischenstufe verlaufenden Reaktion:



Diese Natriumsulfidbildung macht sich erkennbar als Auftreten von Schwefelwasserstoff bei leichtem Ansäuern. Ferner wird, soweit das Sulfid vorliegt, bei Umsetzung mit AgNO_3 keine Säure, sondern Natriumnitrat entstehen und um diesen Anteil müsste die vom Silber freigesetzte Säure unterhalb der Äquivalenz mit dessen Verbrauch gelegen sein. Solche Fälle sind in der Tabelle 7 mit Sternchen bezeichnet. Sie finden sich ausnahmslos bei genügendem Laugenüberschuss und gestatten ohne weiteres die Berechnung jenes Bruchteiles des Thiosulfates, der durch die Lauge eine tiefer greifende Zersetzung erfahren hat.

Die Analyse der durch die Lauge bewirkten Solveränderungen lehrt somit eindeutig, dass dieselben mit der Annahme der Thioschwefelsäure als Baugruppe des Sols¹⁾ in völligem Einklang stehen.

Bezüglich der Elektrolytkoagulation der *Raffo*-Sole liegt schon eine Reihe von Beobachtungen²⁾ vor, welche trotz Abweichung in der Bereitung und vor allem Reinigung unserer Sole in vieler Hinsicht allgemeine Übereinstimmung in der Reihenfolge der Kationen und Anionen nach ihrem Fällungsvermögen mit unseren Ergebnissen (Tab. 10) aufweisen. Eine sichere Erklärung mancher beim Schwefelsol neben sonstiger Gültigkeit der *Schulze-Hardy*'schen Wertigkeitsregel stark hervortretenden Besonderheiten steht jedoch bisher aus.

Verständlich erscheint die Ausnahmestellung von Silbernitrat, dessen Schwellenwert (KoW in milli-Äquiv.) 0,2 noch unter dem des Lanthannitrates 0,8 gelegen ist. Es greift wie schliesslich Natronlauge beide Solbestandteile direkt an. Der KoW der Lauge beträgt 8 gegenüber 200 des Natriumchlorids. Nun fand sich überraschenderweise ein gleich niedriger Schwellenwert (8) auch beim Natriumthiosulfat, wodurch auch für dieses der Gedanke nahegelegt wird, dass es zugleich an einer Solkomponente angreift. Beachtenswert erscheint ferner in diesem Zusammenhange die Feststellung, dass das Fällungsvermögen von Natriumtetrathionat (KoW = 200) mit dem des Natriumchlorids zusammenfällt. Hingegen ist dasjenige des Natriumsulfits (KoW = 40) ein 5faches der beiden letzteren, was mit dessen Fähigkeit den Schwefel anzugreifen, zusammenhängen dürfte. Neben diesen neuen Beobachtungen fanden sich die schon bekannten, wie das stärkere Fällungsvermögen von Kaliumsalz gegenüber dem Natrium- oder Lithiumsalz, z. B. beim Chlorid KoW = 60 gegen 200 für Natriumsalz oder das von Chlorid gegenüber Sulfat KoW 60 gegen 80 beim Kaliumsalz auch bei unseren Solen wieder. In diesen Fällen sind es die stärker hydratisierten Ionen, welche das geringere Fällungsvermögen besitzen.

¹⁾ Dieser stehen auch in keiner Weise die jodometrischen Bestimmungen des Thiosulfates nach Behandlung der Schwefelsole oder Gele mit heissem Ammoniak entgegen, wie sie zuerst von *Freundlich* (l. c.) ausgeführt wurden und bis in die neueste Zeit zu Rückschlüssen auf ursprünglich vorhandene Polythionsäure und zur Bestimmung von deren Menge dienten. Denn diese Methode setzt natürlich voraus, dass das gebildete Thiosulfat dabei keine Zerstörung erfährt, was dann auch für eine in unserem Sinne von vorneherein vorhandene Thioschwefelsäure gelten muss, die nur zum Salz neutralisiert würde.

²⁾ *H. Freundlich* und *P. Scholz*, Koll.-ch. Beih. **14**, 234 (1922); *H. G. Basset* und *R. G. Durrant*, Soc. **1931**, 2919; *A. Charin*, Act. physicochim. U.S.S.R. **12**, 703; **12**, 722; **13**, 715 (1940), ref. C. **1940**, II, 2726; *E. O. K. Verstraete*, Koll. Z. **102**, 251; **103**, 25 (1943).

Sämtlichen bisherigen Untersuchern ist die geringe Empfindlichkeit gegen flockende Säuren aufgefallen, die auch bei den acidoiden *Selmi*-Solen von *Verstraete* (l. c.) konstatiert wurde, der sich daher mit Recht gegen die Zurückführung dieses Verhaltens (*Freundlich*, l. c.) auf den vorherigen Abtausch der Na^+ -Gegenionen gegen H^+ -ionen wendet. Doch erscheint auch die von *Verstraete* zur Diskussion gestellte Begründung, dass sich beim Schwefelsol darin die Stärke der Polythionsäure bemerkbar macht, deren Dissoziations-Zurückdrängung einer grösseren Konzentration Wasserstoffionen bedarf, nicht ausreichend, wie schon die ausserordentliche Säureempfindlichkeit von Kongoblausol¹⁾ mit seiner starken aufladenden Sulfosäure anzeigt.

Wir fanden bei unseren acidoiden *Raffo*-Solen die gewaltige Abnahme des Fällungsvermögens beim Übergang von KCl zu HCl auf $\frac{1}{15}$ (von $\text{KoW} = 40$ zu $\text{KoW} = 600$), und nimmt man H_2SO_4 statt HCl , so bedarf es sogar $\text{KoW} = 1400$ für die gleiche Koagulationswirkung. Hier muss es sich wohl um einen auch bei gesteigerter H^+ -Assoziation wirksamen, stabilisierenden Faktor handeln.

Die angeführten Beobachtungen über Elektrolytkoagulation zeigen mannigfache Beziehungen zu den Erscheinungen beim Ausfrieren der Schwefelsole. Beim Ausfrieren kommt es durch die feste Abscheidung des Lösungsmittels zu einer starken Einengung des Sols unter Überschneidung der Gegenionenwolken und Verminderung ihres Aktivitätskoeffizienten, die schliesslich bei einem gewissen Grenzwert, ähnlich wie bei Elektrolytzusatz, zur Anlagerung der Gegenionen unter Entladung und Flockung der Solteilchen, zu einer Art „Auto-Elektrolytkoagulation“ führt. Damit wird auch der Schwellenwert des betreffenden Gegenions für den Eintritt der Frierkoagulation bestimmend. In der Tat zeigt sich, dass konzentrierte, acidoides Schwefelsol wiederholtes Ausfrieren vertragen, ohne ihr Aussehen zu ändern, während sie neutralisiert, also mit Alkali-Gegenionen, gefroren Flocken bilden und daneben infolge Sammelkrystallisation schöne Schlierenbildung zeigen.

Stark verdünnte, acidoides Schwefelsol koagulieren bei wiederholtem Ausfrieren nur teilweise unter Abscheidung ihres grobdispersen Anteiles, während das feindisperse Restsol in der Gefrierflüssigkeit verbleibt, die auch nach 7maligem Ausfrieren den *Tyndall*-Effekt gibt. Ihre Analyse (Tab. 8) mittels J_2 - und Ag^+ -Einwirkung unter Bestimmung der freigesetzten Säure erscheint besonders lehrreich beim Vergleiche mit der Gefrierflüssigkeit von unter KNO_3 -Zusatz vollständig ausgefrorenem Sol (Tab. 9).

Die in den Versuchen an den verdünnten Solen (Tab. 8) erkennbare, mässige Abnahme von α und des titrierbaren H^+ in der Gefrierflüssigkeit entspricht der Abscheidung eines Solanteiles, während der Rest in feindisperser Form der Gefrierflüssigkeit angehört. Das wesentlichste Ergebnis ist jedoch, dass diese ein Verhältnis des Ag^+ -Verbrauches zur freigesetzten Säure 1 : 2 aufweist, wie es der Thioschwefelsäure entspricht. So fand sich für die 10fach verdünnten Sole 2 A (0,2 g S/L) und 3 (0,325 g S/L)

¹⁾ *Pauli* und *E. Weiss*, *Bioch. Z.* **203**, 103 (1928).

30 : 60 bzw. 50 : 90 und für das 50fach verdünnte Sol 2 (0,415 g S/L) 40 Ag : 77 H⁺ mit einer für die Verdünnung sehr befriedigenden Genauigkeit.

Hingegen gaben alle Sole (2 A und 3 unverdünnt) beim vollständigen Ausfrieren unter Zusatz von 0,002-n. KNO₃ eine Gefrierflüssigkeit, deren Ag⁺-Verbrauch das Verhältnis 1 : 3 zur freigesetzten Säure aufwies, wie es einer Polythionsäure zukommt, während die Thioschwefelsäure mit dem Koagel verbunden abgeschieden wird. Demnach besteht keinerlei Widerspruch der beiden Reihen von Gefrierversuchen, sie sind vielmehr in völligem Einklang mit der entwickelten Vorstellung vom Aufbau unserer Schwefelsole.

Die günstige Wirkung von kurzem Kochen auf das Aussehen der Schwefelsole erscheint sowohl aus der starken Steigerung ihrer Löslichkeit mit Erhöhung der Temperatur (*The Svedberg* l. c.) wie auch aus der erhöhten Fluidität des amorphen Schwefels verständlich. Hingegen wird durch Einengen im Vakuum bei 45—50° C ein Teil des Sols instabil, wobei, unter Schwefeldioxyd-Abgabe, das Gleichgewicht in Richtung eines Zerfalles der Thioschwefelsäure über Sulfitbildung verschoben wird.

* * *

Durch die angeführten Beobachtungen wird die Auffassung nahegelegt, dass in unserem Schwefelsol nach *Raffo* nicht eine Polythionsäure, sondern die Thioschwefelsäure den wesentlichen Bestandteil des aufladenden ionogenen Komplexes darstellt, während Polythionsäure als molekulardisperse Beimengung der Intermicellarflüssigkeit angehört. Diese Anschauung beseitigt alle Schwierigkeiten und Widersprüche in den bisherigen Annahmen und gibt zugleich eine Erklärung scheinbarer Anomalien in den Eigenschaften der hydrophilen Schwefelsole.

Die durch die Zeitumstände bedingte Unterlassung der geplanten Weiterführung unserer Versuche macht gewisse einschränkende Bemerkungen notwendig. Die nach unseren Beobachtungen in den Vordergrund tretende Rolle der Thioschwefelsäure für Bildung und Aufbau der *Raffo*-Sole kann vorerst nur für solche Geltung beanspruchen, die mittels ausgiebiger ED und EDek möglichst weit von allen molekulardispersen Beimengungen befreit sind und damit ein relativ stabiles Gleichgewicht erlangt haben. Diese werden nicht identisch sein mit den Ausgangssolen, welche nach ihren zeitlichen Änderungen, neben den fester eingefügten ionogenen Komponenten, reichliche Mengen locker angeschlossener oder beigemischter, mit der Zeit sich ganz ablösender Gruppen (Polythionsäure) enthalten. Dieser Ablösungsvorgang, wie er sich auch in den sorgfältigen Analysen der Relation Sol zu Ultrafiltrat (*Verstraete* l. c.) widerspiegelt, wird eben durch entsprechende ED und EDek beschleunigt.

Von der Anwendung der vervollkommenen EDek (s. o.) und einer Vermehrung der Erfahrungen — durch das Studium der zeit-

lichen Veränderungen und der Lichteinwirkung sowie der *Selmi-Sole*¹⁾ mittels der in dieser Arbeit eingeführten Methoden und eine nähere chemische Analyse der Schwefelkoagele — darf wohl die notwendige, kritische Prüfung und Ergänzung des hier versuchten Bildes vom Aufbau der hydrophilen Schwefelsole erwartet werden.

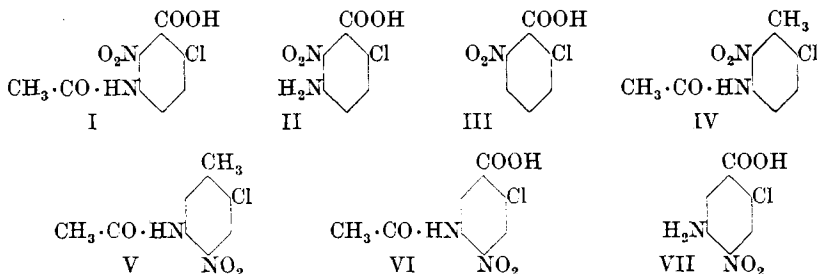
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

70. Contribution à l'étude des dérivés nitrés et nitro-aminés de l'acide o-chloro-benzoïque

par Henri Goldstein et Gaston Preitner.

(18 III 44)

Dans une précédente communication²⁾, nous avons montré que la nitration de l'acide 5-acétylamino-2-chloro-benzoïque conduit à l'acide 6-nitro-5-acétylamino-2-chloro-benzoïque (I), qui donne par saponification l'acide 6-nitro-5-amino-2-chloro-benzoïque (II). Afin de déterminer la position du groupe nitro, nous avons eu recours à une méthode indirecte, car nous n'avions pas réussi à éliminer le groupe amino chez l'acide II.



Récemment, nous avons réalisé cette élimination; elle nous a conduit à l'acide 6-nitro-2-chloro-benzoïque (III), identique au composé obtenu par oxydation du 6-nitro-2-chloro-toluène³⁾; de cette façon, la position admise pour le groupe nitro se trouve confirmée.

¹⁾ Bei deren Erzeugung kommt es nach den neueren eingehenden Untersuchungen von F. Foerster und Mitarbeitern (F. Foerster und R. Vogel, Z. anorg. Ch. **155**, 161 (1926)) und H. Stamm und Mitarbeitern (H. Stamm und M. Wintzer, B. **71**, 2212 (1938); H. Stamm und M. Goehring, Z. anorg. Ch. **242**, 413 (1939); H. Stamm, O. Seipold, M. Goehring, ebenda **247**, 277 (1941)) über die Vorgänge in der Wackenroder'schen Flüssigkeit (Reaktion von SO₂ und H₂S) zur Bildung von Thioschwefliger Säure als unbeständiger Zwischenstufe, die dann unter Entstehen von Polythionsäure und reichlich Thioschwefelsäure weiter reagiert. Darnach erscheint ein dem *Raffo-Sol* im wesentlichen analoger Bau des *Selmi-Sols* durchaus möglich. ²⁾ Helv. **21**, 51 (1938).

³⁾ Green et Lawson, Soc. **59**, 1019 (1891); Lehmsstedt et Schrader, B. **70**, 1536 (1937).