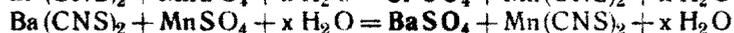
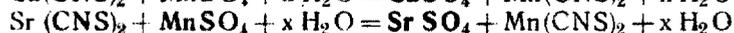


dazu fast gesättigte Lösung, so erhalten wir wasserklare grobzellige Gallerten:



Bei Vornahme dieser Operationen taucht man die Probiergläschen schnell in ein Gemisch von Aether mit festem CO_2 (oder noch besser in flüssige Luft); nach einigen Minuten bemerken wir, daß die Lösung in den Zellen und außerhalb derselben zu klaren festen Gläsern erstarrt ist. Die Bedingungen für die Bildung der erwähnten zusammengesetzten dispersen Systeme habe ich theoretisch schon zu Anfang des Jahres 1906 vorhergesagt²⁾ und bezeichnete diese Systeme als „typische feste Gallerten“; ich halte es auch augenblicklich für zweckmäßig, die Bezeichnung beizubehalten.

Die Ursache der Bildung grobzelliger Gallerte von BaSO_4 , CaSO_4 usw. und der Bildung von glasartigen festen Lösungen von MnSO_4 , $\text{Ca}(\text{CNS})_2$, $\text{Mn}(\text{CNS})_2$ usw. ist die gleiche, nämlich die große Geschwindigkeit der Kondensation der Moleküle zu Kristallen. Infolge dieser Geschwindigkeit tritt die Kristallisation in unzähligen Punkten zu gleicher Zeit ein, woei sich in diesen Punkten winzigste Kriställchen bilden, die für mikroskopische (in einigen Fällen sogar für ultramikroskopische) Untersuchungen zu klein sind, aber zu groß, um durch Zusammenstöße und Berührungen sich zu größeren Kristallen auszuwachsen. Wie ich schon früher schrieb³⁾, üben auf den

²⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 38, 469 (1906).

Kristallisationsprozeß bei der Bildung der Gläser einen wesentlichen Einfluß die Eigentümlichkeiten der Körper aus, in vielen Hydratformen zu erscheinen oder sich in verschiedenen polymorphen Kristallen auszubilden. Dieser Einfluß äußert sich darin, daß die dispersen Teilchen verschiedener Kristallform einander hindern zu größeren Kristallen zusammenzuwachsen.

Durch Variierung der Kondensationsgeschwindigkeit (W) kann die Lösung in den Zellen, z. B. in den Sphärolithen, kristallisieren (bei langsamer Erwärmung der erhaltenen Gläser tritt auch die Kristallisation in den Zellen ein), wodurch dann die Form der Zellen mit unbewaffnetem Auge deutlich zu sehen ist.

Zum Schluß möchte ich als Resultat meiner vierjährigen Arbeit (1906—1910) auf dem Gebiet der dispersen Systeme das folgende allgemeine Gesetz aufstellen: Durch Variierung der Kondensationsgeschwindigkeit (W) kann ein beliebiger Körper, unabhängig von seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften (wie z. B. chemische Zusammensetzung, Löslichkeit usw.), als Kristall beliebigen Dispersitätsgrades erhalten werden.

St. Petersburg, 27. Jan. (9. Febr.) 1910.

³⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 40, 1787 (1908); Koll.-Zeitschr. 5, 122 (1909).

Ueber die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen kolloidem Schwefel und Silbersulfat.

Von M. Raffo und A. Pieroni.

(Eingegangen am 15. Juli 1910)

Der eine von uns hat kolloiden Schwefel erhalten, indem er unter günstigen Verhältnissen Natriumhyposulfit auf Schwefelsäure wirken ließ. Die Details der Methode, sowie die Eigenschaften des Produkts wurden bereits mitgeteilt¹⁾. Das Studium dieses Kolloides fortsetzend, haben wir beobachtet, daß beim Hinzufügen von kolloidem Schwefel zu einer Silbernitrat- oder sulfatlösung sich zunächst ein gelber Nieder-

¹⁾ Ueber kolloiden Schwefel, Koll.-Zeitschr. 2, 358 (1908).

schlag bildet, welcher dann rot und endlich schwarz wird. Dieser Niederschlag wurde von uns analysiert und als Schwefelsilber erkannt. Der Uebergang der verschiedenen Farben ist nur dann sichtbar, wenn die Lösungen der Silbersalze genügend verdünnt sind, indem bei Anwendung konzentrierter Lösungen gleich der schwarze Niederschlag von Schwefelsilber entsteht. Die Reaktion verläuft quantitativ und um so rascher, je konzentrierter die Lösungen sind.

Der auf die genannte Art erhaltene kolloide Schwefel enthält außer Schwefel noch Schwefelsäure, Natriumsulfat, und Anhydride der Sulfosäuren. Diese werden durch langewährendes Einleiten eines Luftstromes in die Lösung der Kolloide entfernt. Die kolloide Lösung ist wie bekannt in schwefelsaurer Lösung stabil, trübt sich aber um so leichter, je reiner die betreffenden Lösungen sind²⁾.

Bei der Reaktion zwischen den Silbersalzen und dem Schwefel verhält sich dieser als ein energisches Reduktionsmittel, während der nicht kolloide, auch der durch Präzipitation der Polysulfide gewonnene feinst zerteilte Schwefel nicht imstande ist, in der Kälte Schwefelsilber zu bilden, was erst nach längerem Sieden und dann nur teilweise der Fall ist.

Da die Reaktion in genügend verdünnten Silberlösungen langsam verläuft, haben wir uns zur Aufgabe gemacht, die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem kolloiden Schwefel und dem Silbersulfat zu untersuchen.

Die Silbersulfatlösung war 0,032 normal. Der Versuch wurde auf folgende Weise ausgeführt:

Zu 40 ccm der Silbersalzlösung wurden in einem zylindrischen Gefäß rasch 60 ccm der schwefelsauren anhydridfreien Lösung des kolloiden Schwefels hinzugefügt. In dem Zylinder befand sich ein Thermometer, welches die konstante Temperatur von 6° anzeigte, und der auch als Rührer zur raschen gleichmäßigen Vermischung der Flüssigkeiten diente.

Nach jedem in der nachstehenden Tabelle mit t bezeichneten Zeitintervall wurden 20 ccm dem Zylinder entnommen, durch einen Gooch'schen Tiegel filtriert und das überschüssige Silbersulfat nach der Volhard'schen Methode festgestellt.

Tabelle.

t	n	Konzentration der Silbersulfatlösung 0,0128 N	Konzentration d. Schwefellösung 0,0035 N	Wert von K = 0,4343
0	20	0,0128	0,0035	—
850	14,73	a x = 0,009427	—	0,00001563
950	14,14	• 0,009049	—	0,00001584
2100	8,78	• 0,005606	—	0,0000177
2350	7,42	• 0,004749	—	0,00001832
3800	3,75	• 0,002400	—	0,00001912

In der vorstehenden Tabelle bedeutet t die Zeit in dreihundertstel Minuten und n die Anzahl ccm Sulfocyanats vom gleichen Titer wie

²⁾ l. c.

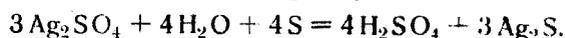
das Silbersalz, die nach jedem Zeitintervall verwendet wurden und die Menge des noch nicht in Reaktion getretenen Silbers bestimmten. Die Werte von t und n bezeichnen den Durchschnitt der in einer langen Reihe von Versuchen erhaltenen Zahlen. Wir fanden dabei, daß n konstant ist, bei wahrnehmbarer Aenderung der Konzentration des kolloiden Schwefels.

Wenn man in der Formel $K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$,

an Stelle der gefundenen Werte von a — x und t, die unvermeidlichen Fehler, die bei derartigen Versuchen, wo sich das Kolloid in unlöslicher Gelform abzuscheiden sucht, vorkommen, berücksichtigt, $\frac{a}{a-x}$ setzt, so erhält man für

K konstante Werte und man kann sagen, daß es sich hier um eine monomolekulare Reaktion handelt.

Der Schwefel würde dann wie im festen Zustand wirken und der Reaktion sich nach der folgenden Gleichung abspielen:



Die Reaktion schreitet stufenweise vor und die verschiedenen Färbungen des sich bildenden Niederschlages sind auf die Entstehung von Zwischenprodukten zurückzuführen.

Wir haben versucht, diese letzteren zu sammeln und zu analysieren, aber sie verwandeln sich so rasch in Schwefelsilber, daß es unmöglich ist, sichere Resultate zu erzielen.

Die kolloiden Lösungen des Schwefels verhielten sich auch zu Zinnchlorür in besonderer Weise, indem dasselbe in der Wärme unter gleichzeitiger Entstehung von Schwefelwasserstoff in Zinnsulfür verwandelt wird; diese Reaktion ist bei Anwendung von anderen Schwefelarten nicht beobachtet worden.

Wenn man einer Jodsäurelösung kolloiden Schwefel hinzufügt, so tritt eine Rotfärbung auf, die dem freiwerdenden Jod zuzuschreiben ist, welches sich nach längerem Stehen absetzt, nach einigen Tagen zeigt sich die obere Flüssigkeit klar, während sich am Boden eine ziegelrote, elastische Substanz angesammelt hat, die nach dem Trocknen zwischen Filtrierpapier zerbröckelbar wird und einen starken Geruch nach Jod abgibt.

Wir haben diese Substanz analysiert, um zu erfahren, ob es sich um eine bestimmte Verbindung oder um ein Gemisch handelt. Da jedoch die Substanz bedeutende Mengen von Jod verliert, und sich überdies der Jod- und Schwefelgehalt derselben, wie bei allen

Mischungen, von Präparat zu Präparat ändert, so wird hier wohl ein Gemisch vorliegen.

Wenn man die Substanz mit Natriumthio-sulfat, Kohlenmonosulfid und Chloroform behandelt, so wird der Schwefel gänzlich vom Jod befreit und erhält seine frühere gelbe Farbe wieder zurück.

Ferner entwickeln die kolloiden Schwefel-lösungen mit naszierenden Wasserstoff eine bedeutende Menge Schwefelwasserstoff, während bei Anwendung anderer Schwefelarten nur Spuren hiervon entstehen.

Wir setzen unsere Untersuchungen fort.

Chemisch-pharmazeutisches Institut zu Bologna.

Zur Theorie der Heißvulkanisation.

Von B. Bysow.

(Eingegangen am 3. August 1910)

(Mittellung aus dem Laboratorium der Russian-American India Rubber Co., St. Petersburg.)

Die Gesetzmäßigkeiten, welche bei der Kaltvulkanisation nach meinen Untersuchungen auftreten, ließen mich auch nach dem Vorhandensein ähnlicher Beziehungen bei der Heißvulkanisation suchen und es seien hiermit einige Resultate mitgeteilt.

Bei zahlreichen Vorversuchen stellte es sich heraus, daß zwischen dem zugesetzten und dem freien Schwefel unabhängig von der Menge des ersteren, so lange nur die Vulkanisationsbedingungen (Zeit, Temperatur und Art der Vulkanisation) konstant waren, ein nahezu konstantes Verhältnis besteht.

Tabelle I.

	Gesamt S	fr. S	ges. S fr. S
Vulkanisationsbedingung a	4,34 9,27	3,65 7,67	1,18 1,20
Vulkanisationsbedingung b	4,32 9,35	2,24 4,69	1,92 1,99
Vulkanisationsbedingung c	4,31 9,28	3,00 6,08	1,43 1,52
Vulkanisationsbedingung d	4,40 9,17	3,84 7,44	1,14 1,23

Bei anderen Versuchen, bei denen der Gehalt an zugesetztem Schwefel kleiner war, bemerkte man, daß dieses Verhältnis bei abnehmenden Gesamtschwefel zunimmt.

Tabelle II.

Gesamt S	fr. S	ges. S fr. S
2,7	0,74	3,65
4,4	1,75	2,51
6,1	2,81	2,17

Daher war es von Interesse, diese Aenderung genauer zu verfolgen.

Zunächst handelte es sich darum, festzustellen, welche Vulkanisationsstufen zum Vergleich herangezogen werden sollten. Der Gehalt am freien Schwefel fällt nämlich asymptotisch gegen die Abszissenaxe bei verlängerter Vulkanisationsdauer.

Ein Muster mit 3,5 Proz. zugesetztem Schwefel im Dampf von 50 Pfd. vulkanisiert, hatte freien Schwefel:

nach 40'	fr. S	— 1,90 Proz.
50'	"	— 1,69 "
60'	"	— 1,33 "
80'	"	— 0,82 "
90'	"	— 0,72 "
105'	"	— 0,53 "
120'	"	— 0,39 "
150'	"	— 0,19 "

Auf dem Koordinatensystem gestaltet sich die Kurve folgendermaßen:

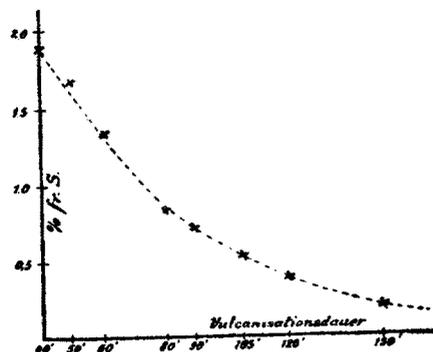


Fig. 1

Der freie Schwefel wird also mehr oder weniger konstant, wenn das Optimum des Vulkanisationseffekts schon überschritten ist, demzufolge müßte man die Proben stark überheizen, um ihren freien Schwefel vergleichen zu können.