

Zur Kenntnis der komplexen Metall-Thioharnstoffsalze III

Leitfähigkeits- und Viskositätsmessungen an Trithioharnstoffcuprochlorid-Formaldehyd-Lösungen

Von

GEORG WALTER und ERNST STORFER

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Mit 5 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1934)

Bereits in der vorhergehenden Mitteilung dieser Reihe (in dieser Zeitschrift) konnte ein Einfluß eines Formaldehydzusatzes zur Lösung des Cuprotrithioharnstoffchlorids auf die zwischen Mono-, Di- und Trithioharnstoffcuprochlorid bestehenden Gleichgewichte durch die Erscheinungen bei der Flockung mit Chlorkalium nachgewiesen werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun das System Cuprotrithioharnstoffchlorid-Formaldehyd-Wasser (ohne einen Zusatz von Fremdelektrolyten) einer Untersuchung mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen (und auch Viskositätsmessungen) unterzogen. Während mittels der Chlorkaliumflockung nachgewiesen werden konnte, daß durch Abbindung des in der Lösung vorhandenen *freien* Thioharnstoffes durch Formaldehyd Monothioharnstoffcuprochlorid gefällt wird, u. zw. unter Bedingungen, unter denen — in Abwesenheit von Formaldehyd — Dithioharnstoffcuprochlorid geflockt würde, wurde in der vorliegenden Untersuchung auch der Eintritt des Formaldehyds in den *komplex gebundenen* Thioharnstoff wahrscheinlich gemacht. Ein solcher, der bekannten Reaktion des Thioharnstoffes mit Formaldehyd offenbar analoger Eintritt des letzteren in die Komplexverbindung führt vermutlich zu ähnlichen Produkten, wie sie von G. WALTER und K. OESTERREICH¹ auf dem umgekehrten Wege, nämlich durch Einwirkung von Cuprochlorid auf Dimethylolthioharnstoff gewonnen werden konnten. Es wurde jedoch bereits von diesen Autoren festgestellt, daß man sowohl auf die oben angegebene Weise als

¹ Kolloidchem. Beih. 34, 1931, S. 115—162.

auch durch bloßen Zusatz von Formaldehyd zu einer Cuprotrithioharnstoffchloridlösung beim Eindunsten zu einem gelblichen Harz gelangt. Dabei konnte beim Arbeiten mit Dimethylolthioharnstoff festgestellt werden, daß das Kupferbindungsvermögen des letzteren mit wachsendem Kondensationsgrad abnimmt und Anhaltspunkte für die Konstitution der (auch in diesem Falle mit Chlorkalium geflockten) amorphen bzw. harzigen Komplexe liefert, die dann auch auf die Erforschung der Harnstoff-Formaldehyd-Harze angewendet wurden.

In der vorliegenden Untersuchung wird gezeigt, daß der Eintritt des Formaldehyds in die Cuprothioharnstoffkomplexe in einer Leitfähigkeitserniedrigung und Viskositätserhöhung der Lösungen des Cuprotrithioharnstoffchlorids zum Ausdruck kommt; der Viskositätseffekt weist vermutlich auf eine Molekülverknüpfung (unter Ausbildung von Methylengruppen) hin.

1. Ein Leitfähigkeitseffekt bei Formaldehyd- z u s a t z.

Ein Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit einer wässrigen *Trithioharnstoffcuprochloridlösung* mit einer Lösung derselben Verbindung in wässrigem (40%igem) *Formaldehyd* (unter Beibehaltung der gleichen Konzentration der gelösten Komplexverbindung) zeigt, daß dieser Wert bedeutend niedriger liegt als jener (vgl. die entsprechenden Werte der Tabelle 1). Weiter lehrt ein Vergleich der Leitfähigkeitswerte von gleich starken Lösungen von *Kochsalz* in Wasser und in Formaldehyd, daß auch hier ein wesentlich kleinerer Wert beim Experiment mit Formaldehyd zu beobachten ist. Der Hauptteil der Diskrepanz in beiden Fällen — beim Komplexsalz wie beim Natriumchlorid — ist wohl der durch Formaldehyd veränderten Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zuzuschreiben. Eine genauere Prüfung der Verhältnisse zeigt jedoch, daß bei den Trithioharnstoffcuprochloridlösungen darüber hinaus ein besonderer Leitfähigkeitseffekt zu beobachten ist. Dieser kommt in einer (auch an frischen Lösungen festzustellenden) *größeren* (relativen) Differenz $\frac{\lambda_W - \lambda_F}{\lambda_W}$ (s. w. u.) zwischen der Wasser- und der Formaldehydreihe, als sie beim Natriumchlorid beobachtet wurde, insbesondere aber in einem weiteren Absinken der Leitfähigkeit beim *Altern* der Trithioharnstoffcuprochlorid-Formaldehyd-Lösung zum Ausdruck.

Tabelle 1.

Lösung	Verd.	ν	κ_{gef}	κ_{korr}	λ_{korr}	$\lambda_{13.3} - \lambda_{3.3}$	$\frac{\lambda_{13.3}}{\lambda_{3.3}}$	$\frac{\lambda_W - \lambda_F}{\lambda_F}$	$\frac{\lambda_W - \lambda_F}{\lambda_W} \cdot 100$
[CuThi ₃]Cl in Wasser	1	3.33	$1.9129 \cdot 10^{-2}$	$1.9126 \cdot 10^{-2}$	63.75	} 14.69	1.230	47.17	73.99
	1/4	13.33	$5.8857 \cdot 10^{-3}$	$5.8829 \cdot 10^{-3}$	78.44				
[CuThi ₃]Cl in CH ₂ O	1	3.33	$5.0238 \cdot 10^{-3}$	$4.9758 \cdot 10^{-3}$	16.58	} 3.22	1.194		
	1/4	13.33	$1.5327 \cdot 10^{-3}$	$1.4847 \cdot 10^{-3}$	19.80				
NaCl in Wasser	1	3.33	$2.8204 \cdot 10^{-2}$	$2.8201 \cdot 10^{-2}$	94.00	} 12.02	1.128	62.82	66.83
	1/4	13.33	$7.9550 \cdot 10^{-3}$	$7.9520 \cdot 10^{-3}$	106.03				
NaCl in CH ₂ O	1	3.33	$9.4030 \cdot 10^{-3}$	$9.3550 \cdot 10^{-3}$	31.18	} 6.058	1.194		64.88
	1/4	13.33	$2.8414 \cdot 10^{-3}$	$2.7934 \cdot 10^{-3}$	37.24				

Die λ_{korr} -Werte der in der Tabelle angeführten Lösungen sind in der Fig. 1 graphisch dargestellt (Kurven Tri-W-W, Tri-F-F, NaCl-W-W, NaCl-F-F, wobei Tri-W-W und Tri-F-F die Verdünnungen der wässrigen Trithioharnstoffcuprochloridlösungen mit Wasser bzw. der formaldehydhaltigen Lösungen mit Formaldehyd bedeuten).

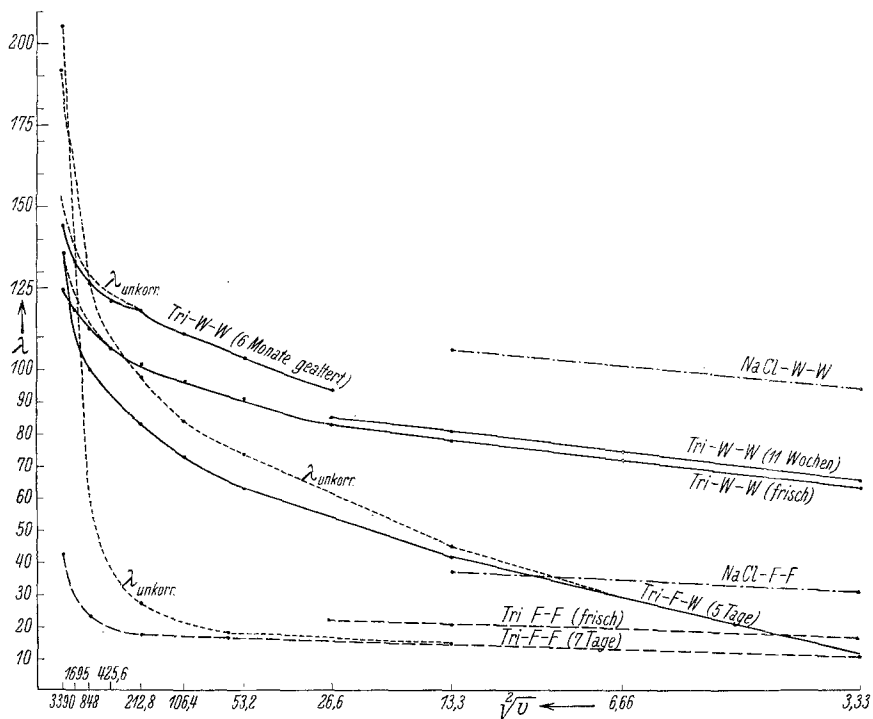


Fig. 1.

Tabelle 1 enthält die Leitfähigkeitswerte für je zwei gleiche Konzentrationen von Trithioharnstoffcuprochlorid in Wasser bzw. in 40%igem, wässerigem Formaldehyd sowie für die analogen zwei Lösungspaare von Kochsalz in diesen beiden Lösungsmitteln, u. zw. außer der gefundenen spezifischen Leitfähigkeit (κ_{gef}) die durch Subtraktion der Lösungsmittelleitfähigkeit (Wasser bzw. 40%iger, wässriger Formaldehyd, vgl. Tabelle 3c) von dieser erhaltenen κ_{korr} -Werte; außerdem sind noch die entsprechenden Werte für die Äquivalentleitfähigkeit λ_{korr} in der Tabelle angegeben. Der absolute Leitfähigkeitsanstieg der beiden untersuchten Verdünnungen wurde durch die Differenzen $\lambda_{13.3} - \lambda_{3.3}$ zum Ausdruck gebracht, ferner sind auch die Quotienten der korrespondierenden λ -Werte angeführt. Die Kolonne $\lambda_{\text{W}} - \lambda_{\text{F}}$ ² zeigt die absolute, die Kolonne $\frac{\lambda_{\text{W}} - \lambda_{\text{F}}}{\lambda_{\text{W}}}$.100 die relative Leitfähigkeitsabnahme (letztere in Prozenten) der Lösungen in Formaldehyd gegenüber den Lösungen in Wasser.

Der spezifische Einfluß des Formaldehyds auf die Komplexverbindung tritt jedoch, wie zu erwarten, deutlicher bei *kleinen* Formaldehydzusätzen zu den Lösungen von Trithioharnstoffcuprochlorid bzw. von Natriumchlorid in Erscheinung.

Tabelle 1a.

Zugesetzte Mole CuThi_3O	$\kappa_{\text{gef}} \cdot 10^2$		$\kappa_{\text{korr}} \cdot 10^2$		$\kappa_0 - \kappa_{\text{korr}}$		$\frac{\kappa_0 - \kappa_{\text{korr}} \cdot 100}{\kappa_0}$		Q
	[CuThi ₃]Cl	NaCl	[CuThi ₃]Cl	NaCl	[CuThi ₃]Cl	NaCl	[CuThi ₃]Cl	NaCl	
0	1.9129	2.8204	1.9126	2.8201	—	—	—	—	—
1	1.8374	2.7775	1.8316	2.7717	0.0810	0.0484	4.235	1.716	2.469
2	1.7784	2.708 ³	1.7694	2.699	0.1432	0.121	7.487	4.291	1.745
3	1.7287	2.6474	1.7178	2.6365	0.1948	0.1836	10.19	6.510	1.566
4	1.6884	2.580 ³	1.6761	2.568	0.2355	0.232	12.37	8.936	1.384
5	1.6480	2.520 ³	1.6345	2.506	0.2781	0.314	14.54	11.13	1.306
6	1.5949	2.4720	1.5805	2.4577	0.3321	0.3624	17.36	12.85	1.350
40	0.50238	0.9403	0.49785	0.9355	1.4150	1.8846	73.99	66.82	1.107

In Tabelle 1a sind die Leitfähigkeitswerte κ_{gef} der an Trithioharnstoffcuprochlorid bzw. Kochsalz 0.3 n Lösungen bei gleichzeitig wachsendem Formaldehydgehalte angegeben. κ_{korr} bedeutet die durch Abzug der Lösungsmittelleitfähigkeit (Wasser beziehungsweise 0.3 molare bis 40%ige Formaldehydlösung) erhaltenen Werte. Der erste Versuch bezieht sich auf die reinen wässrigen (formaldehydfreien) Lösungen; im zweiten Versuch wurde auf ein Molekül des gelösten Komplexsalzes ein Molekül Formal-

² Die in rein wässrigem Medium erhaltenen Werte für λ_{korr} wurden als λ_{W} , die entsprechenden in Formaldehydlösung erhaltenen als λ_{F} bezeichnet.

³ Graphisch interpoliert.

dehyd zugesetzt, in den folgenden Versuchen (bis zum siebenten Versuch) wurde die Formaldehydmenge stets um ein Molekül gesteigert. In der letzten Horizontalreihe ist zum Vergleich der in Tabelle 1 bereits angeführte Versuch in 40%iger Formaldehydlösung, der einem Zusatz von 40 Molekeln Formaldehyd auf eine Molekel Trithioharnstoffcuprochlorid bzw. Kochsalz entspricht, angefügt. α_0^4 gibt nach Abzug des jeweils für die betreffende Formaldehydkonzentration geltenden α_{korrr} die (absolute) Leitfähigkeitsabnahme gegenüber der formaldehydfreien Lösung,

$(\alpha_0 - \alpha_{\text{korrr}}) \cdot \frac{\alpha_0 - \alpha_{\text{korrr}}}{\alpha_0} \cdot 100$ bedeutet die (relative) Abnahme in Prozenten, Q die Quotienten dieser relativen Abnahmen für das Komplex-

salz und Natriumchlorid: $Q = \frac{(\alpha_0 - \alpha_{\text{korrr}})_{\text{Cu Thi}_3\text{Cl}}}{(\alpha_0 - \alpha_{\text{korrr}})_{\text{Na Cl}}}$.

Der für den Zusatz *eines* Moleküls Formaldehyd geltende Q -Wert übersteigt den für die 40%ige Formaldehydlösung geltenden um mehr als das Zweifache; mit wachsendem Formaldehydzusatz sinken die Q -Werte erst rasch und dann immer langsamer ab. Diese Verhältnisse sind in Fig. 2 graphisch

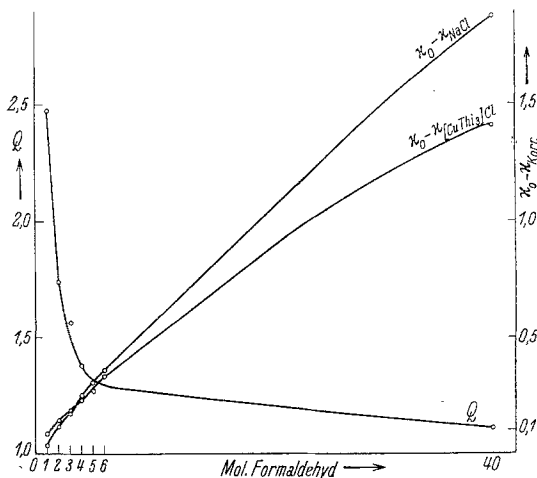


Fig. 2.

dargestellt; auf der Ordinate sind die Q -Werte, auf der Abszisse die zugefügten Molekeln Formaldehyd aufgetragen. In derselben graphischen Darstellung sind auch die $\alpha_0 - \alpha_{\text{korrr}}$ -Werte der Trithioharnstoffcuprochlorid- bzw. auch der Kochsalzlösung eingezeichnet. Aus den zwei zugehörigen Kurven ist zu ersehen, daß im Gebiet *kleiner* Formaldehydzusätze die NaCl-Werte *unter* den $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ -Werten liegen, diese jedoch bei zirka 4 Molekeln

⁴ Der α_{korrr} -Wert für 0 Mol. CH_2O (wässrige Lösung) ist α_0 .

übersteigen. Daraus geht besonders deutlich die *spezifische* Formaldehydwirkung auf das Komplexsalz (Bindung an die Amidogruppen) hervor, die bei kleinen Formaldehydzusätzen von dem Einfluß des Formaldehyds als *Lösungsmittel* (Veränderung der Dielektrizitätskonstante) noch nicht überlagert wird. Erst bei größeren Formaldehydzusätzen dominiert dieser letztere Einfluß, $\kappa_0 - \kappa_{\text{korr}}$ wird entsprechend dem größeren κ -Anfangswert für NaCl größer, Q dagegen nähert sich 1, um diesen Wert in 40%iger Formaldehydlösung fast zu erreichen.

Am schärfsten macht sich, wie erwähnt, die Sonderstellung des Trithioharnstoffcuprochlorides hinsichtlich der Veränderung seiner elektrischen Leitfähigkeit in wässrigem Formaldehyd beim *Altern* der Lösungen bemerkbar; in Tabelle 2 ist der Alterungseinfluß auf die Leitfähigkeit der 0.3 n Trithioharnstoffcuprochloridlösung bei Zusatz von einem bis sechs Molekeln Formaldehyd dargestellt.

Tabelle 2.

0.3 n [CuThi ₃]Cl + 1 Mol. CH ₂ O					+ 2 Mol. CH ₂ O			
Nach Tagen	$\kappa_{\text{gef}} \cdot 10^2$	$\kappa_{\text{korr}} \cdot 10^2$	λ_{korr}	$\Delta\lambda$	$\kappa_{\text{gef}} \cdot 10^2$	$\kappa_{\text{korr}} \cdot 10^2$	λ_{korr}	$\Delta\lambda$
0	1.8374	1.8316	61.053	1.339	1.7784	1.7694	58.98	1.25
3	1.7972	1.7914	59.714		1.7408	1.7318	57.73	
6	1.7913	1.7855	59.517	0.197	1.7185	1.7095	56.98	0.75
12	1.7913	1.7855	59.517	$\Sigma\Delta\lambda$ 1.536	1.7185	1.7095	56.98	$\Sigma\Delta\lambda$ 2.00
+ 3 Mol. CH ₂ O					+ 4 Mol. CH ₂ O			
0	1.7287	1.7178	57.26	1.02	1.6884	1.6761	55.87	1.35
2	1.6980	1.6871	56.24		1.6480	1.6357	54.52	
5	1.6590	1.6481	54.94	1.30				2.90
6	1.6349	1.6240	54.13	0.81				
9	1.6329	1.6220	54.07	0.06	1.5610	1.5487	51.62	0.85
11	1.6074	1.5965	53.21	0.86	1.5354	1.5231	50.77	
14	1.6074	1.5965	53.21	— $\Sigma\Delta\lambda$ 4.05	1.5354	1.5231	50.77	— $\Sigma\Delta\lambda$ 5.10

Fortsetzung zu Tabelle 2.

Nach Tagen	+ 5 Mol. CH ₂ O				+ 6 Mol. CH ₂ O			
	$\kappa_{\text{gef}} \cdot 10^2$	$\kappa_{\text{kor}} \cdot 10^2$	λ_{kor}	$\Delta\lambda$	$\kappa_{\text{gef}} \cdot 10^2$	$\kappa_{\text{kor}} \cdot 10^2$	λ_{kor}	$\Delta\lambda$
0	1·6480	1·6345	54·48		1·5949	1·5805	52·68	
3	1·5320	1·5176	50·59	3·89	1·5227	1·5092	50·31	2·37
5	1·5073	1·4938	49·79	0·80	1·4922	1·4778	49·26	1·05
8	1·4802	1·4667	48·89	0·90	1·3888	1·3744	45·81	3·45
14	1·4802	1·4667	48·98	—	1·3027	1·2883	42·94	2·87
18	1·4802	1·4667	48·98	$\frac{\Sigma\Delta\lambda}{5\cdot59}$	1·3027	1·2883	42·94	$\frac{\Sigma\Delta\lambda}{9\cdot74}$

Tabelle 2 a.

Formaldehyd- zusätze:	1 Mol. F	2 Mol. F	3 Mol. F	4 Mol. F	5 Mol. F	6 Mol. F
$\frac{\Sigma\Delta\lambda}{\lambda_{\text{frisch}}}$	0·02513	0·03391	0·07073	0·09128	0·1026	0·1849

Die Tabelle 2 enthält für jede Lösung die κ - und λ -Werte, ferner die Differenzen $\Delta\lambda$ für je zwei zeitlich aufeinanderfolgende Messungen sowie die Gesamtdifferenz $\Sigma\Delta\lambda$ zwischen dem ersten Leitfähigkeitswert (der frischen Lösung) und dem Wert bei erreichter Konstanz, die Tabelle 2 a die Quotienten $\frac{\Sigma\Delta\lambda}{\lambda_{\text{frisch}}}$, die als „Alterungskoeffizienten“ die Alterung zahlenmäßig deutlich zum Ausdruck bringen. Der Alterungseffekt nimmt demnach, wie die Tabellen 2 und 2 a zeigen, mit wachsenden Formaldehydzusätzen zu; $\Sigma\Delta\lambda$ weist jedoch in seinem Kurvenverlauf ein Maximum auf; wo dieses Maximum liegt, wurde bis jetzt noch nicht festgestellt. Aus den vorliegenden Befunden ist nur zu ersehen, daß die Werte für $\Sigma\Delta\lambda$ von 1 F bis 6 F ansteigen (siehe Tabelle 2), bei der Lösung in 40%igem Formaldehyd aber bereits erheblich unter den Wert des Versuches mit 6 Molekeln Formaldehyd und in die Nähe des Versuches mit 4 Molekeln Formaldehyd gesunken sind (vgl. Tabelle 2 b). Daß die $\Sigma\Delta\lambda$ -Werte durch ein Maximum gehen, ist damit zu erklären, daß mit wachsenden Formaldehydzusätzen die λ -Anfangswerte (für die frischen Lösungen) sinken.

Eine 0·3 n, eine 0·15 n, ferner eine 0·075 n, an Formaldehyd 40%ige Trithioharnstoffcuprochlorid-Formaldehyd-Lösung gelangte in gleicher Weise zur Untersuchung (Tabelle 2 b).

Nach 8 Tagen wiesen die obigen 3 Lösungen konstante Leitfähigkeitswerte auf.

Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die jeweiligen *unkorrigierten* Daten.

Tabelle 2b.

Zeit	0·3 n Lösung			0·15 n Lösung			0·075 n Lösung		
	$\kappa \cdot 10^3$	λ	$\Delta\lambda$	$\kappa \cdot 10^3$	λ	$\Delta\lambda$	$\kappa \cdot 10^3$	λ	$\Delta\lambda$
frisch . . .	(5·0238)	(16·75)	4·80	(2·8134)	(18·76)	5·58	(1·5327)	(20·44)	3·97
	4·9758	16·58		2·7654	18·44		1·4847	19·80	
nach 5 T.	(3·581)	(11·94)	0·33	—	—	5·58	(1·235)	(16·47)	1·86
	3·533	11·78		1·187	15·83				
nach 7 T.	(3·482)	(11·88)	—	(1·9776)	(13·18)	—	(1·120)	(14·94)	—
	3·434	11·45		1·9296	12·86		1·072	13·97	
			$\Sigma\Delta\lambda$			$\Sigma\Delta\lambda$			$\Sigma\Delta\lambda$
			5·13			5·58			5·83

Tabelle 2c.

	0·3 n Lösung	0·15 n Lösung	0·075 n Lösung
$\frac{\Sigma\Delta\lambda}{\lambda_{\text{frisch}}}$	0·3093	0·3027	0·2945

Bei der *Verdünnung* der Tri-thioharnstoffcuprochlorid-Formaldehyd-Lösung mit *Formaldehyd* (Tabelle 2 b) ist ein geringfügiger Anstieg der $\Sigma\Delta\lambda$ -, jedoch eine kleine Abnahme der $\frac{\Sigma\Delta\lambda}{\lambda_{\text{frisch}}}$ -Werte (Tabelle 2 c) festzustellen.

Das bedeutet, daß der prozentische Anstieg der λ_{frisch} -Werte mit wachsender (Formaldehyd-) Verdünnung etwas größer ist als die prozentische Zunahme der $\Sigma\Delta\lambda$ -Werte bei dieser Verdünnung.

Es läßt sich an Hand der Fig. 3, welche die Abhängigkeit von α von der Alterungszeit darstellt, erkennen, daß die zwei Kurven für die Lösungen mit einer, bzw. zwei Molekeln Formaldehyd (das Kurvenpaar 1 F und 2 F) sowie die für drei bzw. vier Molekeln Formaldehyd (Kurvenpaar 3 F und 4 F) *benachbart* sind und einen ähnlichen Verlauf sowie die Beendigung des Alterungs-

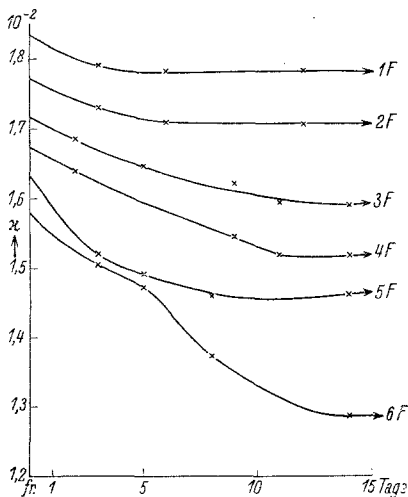


Fig. 3.

prozesses (Konstantwerden der Leitfähigkeit) zum *selben* Zeitpunkt zeigen. Für die zwei Kurven mit 5 bzw. 6 Molekeln Formaldehyd (5 *F* und 6 *F*) trifft dies nicht im gleichem Maße zu⁵.

Die Steigerung der zugesetzten Formaldehydmenge um ein Molekül ruft beim Übergang der Kurve 1 *F* zur Kurve 2 *F* (Fig. 3) im Konstanzpunkt annähernd die gleiche Leitfähigkeitsdifferenz hervor wie beim Übergang von der Kurve 3 *F* zur Kurve 4 *F*. Die Kurven 5 *F* und 6 *F* lassen, wie bemerkt, keinen so einfachen Vergleich zu.

Auch die Steilheit des Absinkens (Fig. 3), die durch die Größe $\Sigma\Delta\lambda$ zum Ausdruck kommt, hat für je zwei Kurven, nämlich für das Kurvenpaar 1 *F* und 2 *F* bzw. das Kurvenpaar 3 *F* und 4 *F* nahezu den gleichen Wert. Dies gilt nicht nur für die Werte $\Sigma\Delta\lambda$, sondern annähernd auch für die Einzelwerte $\Delta\lambda$, so daß je zwei Kurven fast parallel verlaufen. Beim Übergang vom ersten Kurvenpaar zum zweiten ist deutlich der sprunghafte Anstieg von $\Sigma\Delta\lambda$ zu erkennen. —

Der abnorm hohe relative Leitfähigkeitsanstieg bei der Verdünnung einer wässrigen Trithioharnstoffcuprochloridlösung wurde von KOHL-SCHÜTTER mit der Abspaltung von Thioharnstoff, der Entstehung von Aquokomplexen und der dadurch bewirkten Bildung von neuen Ionenarten erklärt.

Zwecks Feststellung, wie sich die Leitfähigkeit beim *Verdünnen* einer *formaldehydhaltigen* Lösung verändert, wurden Verdünnungsserien einer Trithioharnstoffcuprochloridlösung mit *Formaldehyd* bzw. mit *Wasser* als Verdünnungsmittel hergestellt. In Tabelle 3 sind neben den Verdünnungen und den ν -Werten ($\nu = 3.3$ bis 3390) die κ - und λ -Werte für eine wässrige Trithioharnstoffcuprochloridlösung, für eine Trithioharnstoffcuprochloridlösung in Formaldehyd mit Formaldehyd als Verdünnungsmittel und für eine Trithioharnstoffcuprochloridlösung in Formaldehyd mit Wasser als Verdünnungsmittel angegeben. Diese drei Serien sollen im folgenden mit *Tri-W-W* bzw. *Tri-F-F* bzw. *Tri-F-W* bezeichnet werden. Aus den zugehörigen Kurven in der Fig. 1 sowie aus Differenzen $\lambda_{1024} - \lambda_{32}$ und den Quotienten $\frac{\lambda_{1024}}{\lambda_{32}}$ (Tabelle 3 b) für die Verdünnungsserien *Tri-F-F* und *Tri-W-W* ist zu ersehen, daß der absolute Anstieg der Äquivalentfähigkeit beim Verdünnen der Formaldehydlösung mit Formaldehyd bedeutend kleiner, der Quotient jedoch größer ist als bei der Verdünnung der wässrigen Lösung mit Wasser. Auch bei der Kochsalzlösung (Tabelle 1) ist eine Zunahme des entsprechenden Quotienten der Leitfähigkeit $\frac{\lambda_{13.3}}{\lambda_{3.33}}$ im System NaCl-*F-F* gegenüber dem System NaCl-*W-W* beim Verdünnen von $\nu = 3.33$ auf

⁵ Der Versuch 5 *F* nähert sich den Reihen 3 *F* und 4 *F*, was vielleicht darin seine Erklärung findet, daß *sechs* Molekeln Formaldehyd (die kleinste Menge, die *alle* vorhandenen Aminogruppen des Thioharnstoffes abzubinden vermag) ein neues System entstehen lassen, das sich von den formaldehydärmeren Lösungen schärfer unterscheidet.

$v = 13.3$ festzustellen, während in diesem Gebiete höchster Konzentrationen, wie bei der Besprechung der Tabelle 1 ausgeführt worden ist, für die Trithioharnstoffcuprochloridlösung dieser Quotient beim Übergang von Wasser zu Formaldehyd eine Abnahme aufweist.

Die der Untersuchung unterworfenene Ausgangslösung der Tri-*W-W*-Reihe war frisch, die der Tri-*F-F*-Reihe 7 Tage und schließlich die der Tri-*F-W*-Reihe 5 Tage alt. Die Ausgangslösung der Tri-*W-W*-Reihe hat natürlich als formaldehydfreie Lösung den weitaus größten α -Wert; die Ausgangslösung der Tri-*F-W*-Reihe zeigte, da sie in weniger gealtertem Zustande zur Untersuchung gelangte als die ansonsten gleiche Ausgangslösung der Tri-*F-F*-Reihe, ein etwas höheres α als letztere. Diese Unterschiede im Alter machen sich aber im Kurvenverlauf der Leitfähigkeitswerte kaum geltend. Dies ist z. B. beim Vergleich einer Verdünnungsreihe der frischen mit der der 7 Tage alten Tri-*F-F*-Lösung (Tabelle 3 a, Fig. 1) zu ersehen. Die Kurve der frischen Lösung verläuft über der gealterten und nahezu parallel zu ihr. In Tabelle 3 a sind die der Kurve zugrunde liegenden Werte der frischen sowie jene der gealterten Tri-*F-F*-Lösung und zum Vergleich auch jene der frischen Tri-*W-W*-Lösung wiedergegeben.

Tabelle 3.

Verd.	v	Tri- <i>W-W</i> (frisch)		Tri- <i>F-F</i> (7 Tage alt)		Tri- <i>F-W</i> (5 Tage alt)	
		α	λ	α	λ	α	λ
1	3.333	$(1.9129 \cdot 10^{-2})$	(63.76)	$(3.482 \cdot 10^{-3})$	(11.88)	$(3.581 \cdot 10^{-3})$	(11.94)
		$1.9126 \cdot 10^{-2}$	63.75	$3.434 \cdot 10^{-3}$	11.45	$3.533 \cdot 10^{-3}$	11.78
		$(1.0791 \cdot 10^{-2})$	(71.94)	—	—	—	—
$1/2$	6.667	$1.0788 \cdot 10^{-2}$	71.92	—	—	—	—
		$(5.8857 \cdot 10^{-3})$	(78.48)	$(1.120 \cdot 10^{-3})$	(14.94)	$(3.383 \cdot 10^{-3})$	(45.11)
$1/4$	13.33	$5.8829 \cdot 10^{-3}$	78.44	$1.072 \cdot 10^{-3}$	13.97	$3.122 \cdot 10^{-3}$	41.63
		$(3.1273 \cdot 10^{-3})$	(83.40)	—	—	—	—
$1/8$	26.67	$3.1245 \cdot 10^{-3}$	83.32	—	—	—	—
		$(1.7205 \cdot 10^{-3})$	(91.52)	$(3.566 \cdot 10^{-4})$	(18.97)	$(1.387 \cdot 10^{-3})$	(73.78)
$1/16$	53.19	$1.7177 \cdot 10^{-3}$	91.37	$3.086 \cdot 10^{-4}$	16.42	$1.187 \cdot 10^{-3}$	63.14
		$(9.083 \cdot 10^{-4})$	(96.63)	—	—	$(7.848 \cdot 10^{-4})$	(83.49)
$1/32$	106.4	$9.055 \cdot 10^{-4}$	96.33	—	—	$6.848 \cdot 10^{-4}$	72.86
		$(4.8095 \cdot 10^{-4})$	(102.33)	$(1.309 \cdot 10^{-4})$	(27.85)	$(4.605 \cdot 10^{-4})$	(97.97)
$1/64$	212.8	$4.7817 \cdot 10^{-4}$	101.74	$8.29 \cdot 10^{-5}$	17.64	$3.902 \cdot 10^{-4}$	83.02
		$(2.5274 \cdot 10^{-4})$	(107.55)	—	—	—	—
$1/128$	425.6	$2.4996 \cdot 10^{-4}$	106.36	—	—	—	—
		$(1.358 \cdot 10^{-4})$	(115.09)	$(7.570 \cdot 10^{-5})$	(64.16)	$(1.510 \cdot 10^{-4})$	(127.96)
$1/256$	847.5	$1.330 \cdot 10^{-4}$	112.70	$2.77 \cdot 10^{-5}$	23.48	$1.184 \cdot 10^{-4}$	100.34
		$(7.243 \cdot 10^{-5})$	(122.77)	—	—	—	—
$1/512$	1695.0	$6.965 \cdot 10^{-5}$	118.05	—	—	—	—
		$(3.951 \cdot 10^{-5})$	(133.93)	$(6.064 \cdot 10^{-5})$	(205.56)	$(5.669 \cdot 10^{-5})$	(192.15)
$1/1024$	3390.0	$3.673 \cdot 10^{-5}$	124.50	$1.261 \cdot 10^{-5}$	42.73	$4.026 \cdot 10^{-5}$	136.47

Erläuterungen zur Tabelle 3: Tri-*W-W* war eine in allen Konzentrationen frische Lösung; bei den Reihen Tri-*F-F* und Tri-*F-W* gelangten bloß

frische Verdünnungen einer ein wenig gealterten 0.3 n [CuThi₃]Cl-Lösung, deren Alter jeweils angegeben ist, zur Untersuchung.

Die eingeklammerten Werte bedeuten die gefundenen Daten, zum Vergleich mit den durch Abzug der Lösungsmittelleitfähigkeit korrigierten.

Tabelle 3a.

Verd.	v	Tri- <i>W-W</i> (frisch)		Tri- <i>F-F</i> (frisch)		Tri- <i>F-F</i> (7 Tage alt)	
		κ	λ	κ	λ	κ	λ
1	3.333	(1.9129.10 ⁻²)	(63.76)	(5.0238.10 ⁻³)	(16.75)	(3.482 .10 ⁻³)	(11.88)
		1.9126.10 ⁻²	63.75	4.9758.10 ⁻³	16.58	3.434 .10 ⁻³	11.45
1/2	6.667	(1.0791.10 ⁻²)	(71.94)	(2.8134.10 ⁻³)	(18.76)	(1.9776.10 ⁻³)	(13.18)
		1.0788.10 ⁻²	71.92	2.7654.10 ⁻³	18.44	1.9296.10 ⁻³	12.86
1/4	13.33	(5.8857.10 ⁻³)	(78.48)	(1.5327.10 ⁻³)	(20.44)	(1.120 .10 ⁻³)	(14.94)
		5.8829.10 ⁻³	78.44	1.4847.10 ⁻³	19.80	1.072 .10 ⁻³	13.97
1/8	26.67	(3.1273.10 ⁻³)	(83.40)	(8.2400.10 ⁻⁴)	(21.97)	—	—
		3.1245.10 ⁻³	83.32	7.7597.10 ⁻⁴	20.69	—	—

Tabelle 3b.

System	$\lambda_{1024} - \lambda_{32}$	$\lambda_{32} - \lambda_{3.3}$	$\frac{\lambda_{1024}}{\lambda_{32}}$	$\frac{\lambda_{32}}{\lambda_{3.3}}$	λ_{1024} (graph. interpol.)	λ_{32} (graph. interpol.)	$\lambda_{3.3}$
Tri- <i>W-W</i> . .	28	21	1.33	1.328	113	85	64
Tri- <i>F-F</i> . .	9.0	4.0	1.58	1.348	24.5	15.5	11.5
Tri- <i>F-W</i> . .	47	44	1.84	4.66	103	56	12

Der Berechnung wurden die korrigierten Werte zugrunde gelegt.

Den *größten* Quotienten $\frac{\lambda_{1024}}{\lambda_{32}}$ weist die Serie Tri-*F-W* auf, da sich bei fortschreitender Verdünnung das Lösungsmittel immer mehr dem reinen Wasser nähert, in welchem die Dissoziation des gelösten Salzes eine bedeutend größere ist und demnach die λ -Werte wesentlich höher liegen; dann folgen die Tri-*F-F*- und Tri-*W-W*-Reihe in nahezu gleichen Abständen (Tabelle 3b).

In der Fig. 1 sowie in den Tabellen 1—3 a sind außer den gefundenen auch die korrigierten κ - und λ -Werte enthalten, die durch Subtraktion der Eigenleitfähigkeit des jeweils verwendeten Lösungsmittels erhalten wurden. Diese Lösungsmittelleitfähigkeiten (für Wasser, 40%igen Formaldehyd, ferner für den Zusatz von 1—6 Molekeln Formaldehyd — berechnet auf 1 Molekel Trithioharnstoffcuprochlorid in 0.3 n wässriger Lösung — und der entsprechenden Verdünnungen mit Wasser) sind in Tabelle 3 c zusammengestellt. Der Anstieg der *unkorrigierten* λ -Werte (Fig. 1) für die Verdünnungsserien Tri-*F-F* und Tri-*F-W* ist noch größer als jener der

korrigierten; bei ersterer erklärt sich dies mit der verhältnismäßig großen Eigenleitfähigkeit des Formaldehydes, beim *F-W*-System hängt dies damit zusammen, daß die α -Kurve des Lösungsmittelgemisches bei der Verdünnung steil zu einem Maximum (bei der Verdünnung $1/8$) ansteigt und dann abfällt⁶.

Tabelle 3c.
 α - W e r t e

W a s s e r			F o r m a l d e h y d		
2·78·10 ⁻⁶			4·8035·10 ⁻⁵		
0·3 molare bis 1·8 molare wässrige Formaldehydlösungen (1 <i>F</i> bis 6 <i>F</i>)					
1 <i>F</i>	2 <i>F</i> ⁷	3 <i>F</i>	4 <i>F</i> ⁷	5 <i>F</i> ⁷	6 <i>F</i>
5·834·10 ⁻⁵	9·010·10 ⁻⁵	1·0865·10 ⁻⁴	1·23·10 ⁻⁴	1·35·10 ⁻⁴	1·437·10 ⁻⁴
1 Teil 40%ige Formaldehydlösung + <i>x</i> Teile Wasser (<i>F</i> + <i>xW</i>):					
<i>F</i> + 1 <i>W</i>	<i>F</i> + 3 <i>W</i>	<i>F</i> + 15 <i>W</i>	<i>F</i> + 63 <i>W</i>	<i>F</i> + 255 <i>W</i>	<i>F</i> + 1023 <i>W</i>
($1/2$)	($1/4$)	($1/16$)	($1/64$)	($1/256$)	($1/1024$)
1·958·10 ⁻⁴	2·6075·10 ⁻⁴	1·99·10 ⁻⁴	7·029·10 ⁻⁵	3·257·10 ⁻⁵	1·6428·10 ⁻⁵

Der durch Formaldehyd zutage tretende Leitfähigkeitseffekt liegt in entgegengesetzter Richtung wie die (durch Aquokomplexbildung und Hydrolyse bedingte) Erscheinung beim Verdünnen bzw. beim Altern der *wässrigen* Trithioharnstoffcuprochloridlösung.

Wie bereits ausgeführt wurde (vgl. die vorangehende Mitteilung in dieser Zeitschrift), ist eine Reaktion des Formaldehyds sowohl mit dem abgespaltenen als auch mit dem im Komplex gebundenen Thioharnstoff zu erwarten. Beide Arten der Formaldehydabbinding kommen als Ursache für die Leitfähigkeitsabnahme in Betracht, da durch die Abbinding im ersten Falle dissoziiertes Trithioharnstoffcuprochlorid in die undissoziierte Di-Verbindung übergeführt wird und im zweiten Falle eine Molekülvergrößerung und Herabsetzung der Wanderungsgeschwindigkeit stattfinden können.

Daß auch di- und höhermolekulare Komplexe durch Ausbildung von Methylenbrücken entstehen dürften, wird sowohl durch die Viskositätserhöhung bei Formaldehydzusatz (s. w. u.) als auch insbesondere durch frühere Beobachtungen⁸ einer Harzbildung beim Eindunsten einer wässrigen Trithioharnstoffcuprochlorid-Formaldehyd-Lösung wahrscheinlich gemacht.

⁶ Die Leitfähigkeit der Formaldehydlösung ist im wesentlichen der vorhandenen Ameisensäure zuzuschreiben; der abnorme absolute Anstieg beim Verdünnen mit Wasser wird durch die Veränderung der Dielektrizitätskonstante des Mediums bewirkt.

⁷ Graphisch interpoliert.

⁸ G. WALTER und K. OESTERREICH, I. c.

Durch das Zusammentreten mehrerer Grundmoleküle und die dadurch stattfindende Erhöhung der Ladungsdichte könnte es in diesem Falle zu einer wachsenden Ioneninaktivierung und einer dadurch bewirkten Leitfähigkeitsabnahme kommen. Eine quantitative Auswertung des Leitfähigkeitseffektes in diesem Sinne zur Größenbestimmung der Komplexe — falls obige Annahme zutreffen sollte, müßte ein analoger Effekt auch bei der Polymerisation anderer heteropolarer polymerisier- oder kondensierbarer Stoffe, wie z. B. des akrylsauren Natriums, beobachtet werden können — ist vorläufig nicht möglich.

2. Viskositätsmessungen in formaldehydhaltigen Trithioharnstoffcuprochloridlösungen.

Die Messung der inneren Reibung⁹ einer 0.3 *n* Trithioharnstoffcuprochloridlösung zeigte ein Ansteigen sowohl mit wachsendem Formaldehydzusatz als auch mit der *Zeit*; der zeitliche Viskositätsanstieg wächst mit der Menge des zugefügten Formaldehyds. Die mit 1—4 Molekeln Formaldehyd (berechnet auf 1 Molekel Trithioharnstoffcuprochlorid in 0.3 *n* Lösung) versetzten Lösungen (1 *F* bis 4 *F*) weisen nach 6 Tagen, die mit 5 bzw. 6 Molekeln Formaldehyd versetzten Lösungen (5 *F* und 6 *F*) erst nach 7 Tagen konstante, beim weiteren Altern sich nicht mehr verändernde Ausflußzeiten auf. Es zeigt sich (Tabelle 4 b), daß die Viskosität der *frischen* Lösungen bei Zusatz von je einem Molekül Formaldehyd um annähernd den gleichen Wert (Differenz in der Ausflußzeit etwa 2 Sekunden) zunimmt. Weiterhin kann aus der Tabelle 4b entnommen werden, daß hier ebenfalls, ähnlich wie auch schon bei der Leitfähigkeitsabnahme beschrieben, zwei *Wertepaare* auftreten, indem die Lösungen mit einer bzw. zwei Molekeln Formaldehyd (1 *F* und 2 *F*) sowie die Lösungen mit drei bzw. vier Molekeln Formaldehyd (3 *F* und 4 *F*) sich sowohl während des ganzen Alterungsprozesses als auch nach erreichter Konstanz stets um den gleichen Wert (etwa *zwei* Sekunden) unterscheiden; für das Paar mit fünf bzw. sechs Molekeln Formaldehyd (5 *F* und 6 *F*) jedoch trifft auch hier dieses gleichartige Verhalten nicht zu.

Die Differenzen in den *Vertikalreihen* sind in der Tabelle 4b mit $\Delta_{1,2}, \Delta_{2,3} \dots$, die Differenzen in den *Horizontalreihen* mit $\Delta_1, \Delta_2 \dots$ bezeichnet und in der Tabelle *kursiv* geschrieben.

Die gleiche Differenz von zwei Sekunden in der Ausflußzeit tritt bemerkenswerter Weise auch auf, wenn man dieselben Versuche in Ab-

⁹ Im OSTWALD-Viskosimeter, bei 25° C.

wesenheit von Trithioharnstoffcuprochlorid durchführt, d. h. die Ausflußzeiten t_0^{10} von entsprechenden (0,3, 0,6, 0,9, 1,2, 1,5 und 1,8 molaren) wässrigen *Formaldehydlösungen* (1F bis 6F) mißt. (Vgl. Tabelle 4a, in der auch außerdem die Ausflußzeiten für reines Wasser, reine 0,3 *n* Trithioharnstoffcuprochloridlösung und reinen 40%igen Formaldehyd enthalten sind.) Daraus könnte man schließen, daß der Viskositätsanstieg in der *frischen* Trithioharnstoffcuprochloridlösung durchwegs nur durch die Zunahme der Formaldehydkonzentration bedingt ist, während dies (wie weiter unten näher ausgeführt) bei den alternden und bei den bereits konstanten Lösungen nur für die Differenzen $\Delta_{1,2}$ und $\Delta_{3,4}$ zutrifft.

Tabelle 4 b enthält die Ausflußzeiten der frisch bereiteten Trithioharnstoffcuprochlorid-Formaldehyd-Lösungen ($t^{(1F)}$, $t^{(2F)}$. . .) sowie die in Abständen von je 24 Stunden nach Herstellung der Lösung bis zur erreichten Konstanz ermittelten Werte. Die

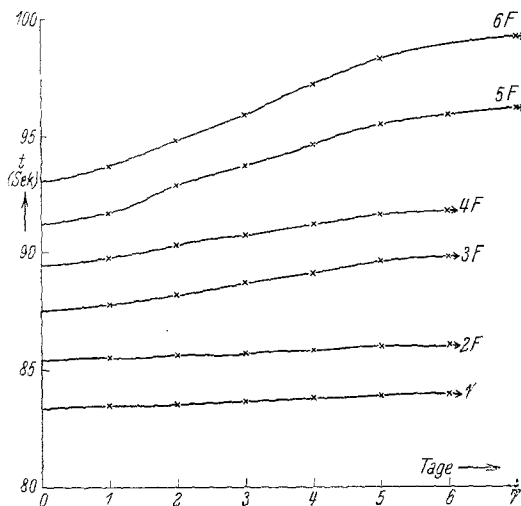


Fig. 4.

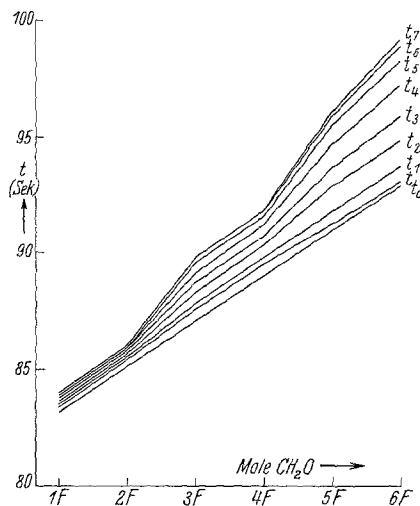


Fig. 4a.

diesen Werten zugehörigen Kurven zeigt Fig. 4, worin auf der Ordinate die Ausflußzeiten, auf der Abszisse die Alterungszeiten aufgetragen sind. Deutlich lassen sich die bereits erwähnten drei

¹⁰ t_0 bedeutet (in Sekunden) die gemessene Ausflußzeit für die salzfreien, t (dessen unterer Index das Alter der Lösung bedeutet: t = frisch, t_1 = einen Tag alt usw.) die Ausflußzeit der Trithioharnstoffcuprochloridlösung. Der obere (eingeklammerte) Index von t gibt den Gehalt der Lösung an zugesetzten Molekeln Formaldehyd an (z. B. $t_{(3F)}^{(2F)}$ = die Ausflußzeit einer drei Tage alten, zwei Molekeln Formaldehyd enthaltenden Lösung).

Kurvenpaare erkennen (1 F und 2 F bzw. 3 F und 4 F sowie 5 F und 6 F); das erste Kurvenpaar zeigt einen geringen und völlig linearen Anstieg, der beim zweiten Wertepaar steiler wird; die größte Viskositätszunahme weist das dritte Paar (5 F und 6 F) auf.

In der Fig. 4 a ist die Abhängigkeit der Werte für t_0 und t bis t_6 (t_7) von der zugesetzten Formaldehydmenge (1 bis 6 Molekeln Formaldehyd) für die verschiedenen Alterungszeiten in einer Kurvenschar dargestellt. Während die t_0 - und auch noch die t_1 -Kurve (der frischen bzw. einen Tag alten Lösung) im wesentlichen kontinuierlich und annähernd parallel verlaufen, ist von der t_2 -Kurve an ein diskontinuierlicher Verlauf und im ganzen eine größere Steilheit zu beobachten.

Die Diskontinuität, in der die sprungweise Veränderung beim Übergang von einem Kurvenpaar auf das nächste zum Ausdruck kommt, wird mit dem Altern der Lösung immer deutlicher, indem die entsprechenden Differenzen $\Delta_{2,3}$ und $\Delta_{4,5}$ (Tabelle 4 b) stärker anwachsen, jedoch jedes den zusammengehörigen Wertepaaren (1 F, 2 F bzw. 3 F, 4 F) entsprechende Kurvenstück annähernd parallel zur t_0 -Linie verläuft. Demgegenüber entfernt sich innerhalb des dritten Wertepaares mit wachsendem Alter der Lösung der $t^{(6 F)}$ -Punkt immer weiter vom korrespondierenden $t^{(5 F)}$ -Punkt.

Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß der Alterungsvorgang (Viskositätsanstieg) für die Reihen 1 F und 2 F einerseits, 3 F und 4 F andererseits *gleichmäßig* erfolgt (Konstanz von $\Delta_{1,2}$ und $\Delta_{3,4}$ beim Altern), während die $\Delta_{5,6}$ -Werte mit der Zeit wachsen.

In der Tabelle 4 c sind in der Kolonne Δt_0 die zeitlichen Unterschiede zwischen den Ausflußzeiten der verschiedene Formaldehydmengen (1—6 Molekeln) enthaltenden trithioharnstoffcuprochloridfreien Lösungen (aus Tabelle 4 a berechnet), in der Rubrik t_{konst} die konstanten Endwerte der sechs untersuchten Trithioharnstoffcuprochloridlösungen (aus Tabelle 4 b entnommen) zusammengestellt; in der vierten Kolonne der Tabelle 4 c sind die Differenzen $t_{\text{konst}} - \Sigma \Delta t_0$ angegeben, worin $\Sigma \Delta t_0$ die Differenzen zwischen der Ausflußzeit der betreffenden trithioharnstoffcuprochloridfreien, 2—6 Molekeln Formaldehyd und der nur ein Molekül Formaldehyd enthaltenden Lösung bedeutet ($\Sigma \Delta t_0 = t_0^{(x F)} - t_0^{(1 F)}$). Auch hier läßt sich sofort die paarweise Gruppierung der Versuche mit 1 und 2 bzw. mit 3 und 4 Molekeln Formaldehyd erkennen.

Tabelle 4 a.

Ausflußzeiten in Sekunden:

$t_0^{(1 F)}$	$t_0^{(2 F)}$	$t_0^{(3 F)}$	$t_0^{(4 F)}$	$t_0^{(5 F)}$	$t_0^{(6 F)}$	H ₂ O	40 % iger CH ₂ O	0·3 n [CuThi ₃]Cl
83·2	85·2	87·2	89·1	91·0	93·0	82·0	188·4	82·5

Tabelle 4 b.

Lösung	frisch		nach 1 Tg.		nach 2 Tg.		nach 3 Tg.		nach 4 Tg.		nach 5 Tg.		nach 6 Tg.		nach 7 Tg.		nach 14 Tg.	
	t	Δ_1	t_1	Δ_2	t_2	Δ_3	t_3	Δ_4	t_4	Δ_5	t_5	Δ_6	t_6	Δ_7	t_7			
1F	83·40	0·1	83·50	0·1	83·60	0·1	83·70	0·1	83·80	0·1	83·90	0·1	84·00		konst	konst		
$\Delta_{1,2}$	2·0		2·0		2·0		2·0		2·0		2·0		2·0					
2F	85·40	0·1	85·50	0·1	85·60	0·1	85·70	0·1	85·80	0·1	85·90	0·1	86·00		konst	konst		
$\Delta_{2,3}$	2·1		2·3		2·6		3·0		3·3		3·7		3·8					
3F	87·50	0·3	87·80	0·4	88·20	0·5	88·70	0·4	89·10	0·5	89·60	0·2	89·80		konst	konst		
$\Delta_{3,4}$	2·0		2·0		2·1		2·0		2·1		2·0		2·0					
4F	89·50	0·3	89·80	0·5	90·30	0·4	90·70	0·5	91·20	0·4	91·60	0·2	91·80		konst	konst		
$\Delta_{4,5}$	1·7		2·0		2·6		3·0		3·5		3·9		4·1					
5F	91·20	0·6	91·81	1·1	92·90	0·8	93·71	1·0	94·70	0·8	95·50	0·4	95·90	0·2	96·10	konst		
$\Delta_{5,6}$	1·9		2·0		2·0		2·2		2·5		2·8		3·0		3·1			
6F	93·10	0·7	93·81	1·1	94·90	1·0	95·91	1·3	97·21	1·1	98·30	0·6	98·90	0·3	99·20	konst		

Tabelle 4 c.

Lsg.	Δt_0	t_{konst}	$t_{\text{konst}} - \Sigma \Delta t_0$
1F		84·0	84·0
2F	2·0	86·0	84·0
3F	2·0	89·8	85·8
4F	1·9	91·8	85·9
5F	1·9	96·1	88·3
6F	2·0	99·2	89·4

Es soll noch erwähnt werden, daß alle Lösungen (1F bis 6F) nach langem Stehen gelb werden (zuerst ändert die Lösung 6F ihre Farbe und als letzte 1F) und immer deutlich nach Formaldehyd riechen (ebenfalls 6F am stärksten).

Im *Ultramikroskop* erwies sich die Lösung des Trithioharnstoffcupchlorides in reinem Formaldehyd als *optisch leer*.

Die beobachtete, durch Formaldehyd bewirkte Viskositäts-erhöhung steht mit der Leitfähigkeitserniedrigung insofern im Einklang, als beide Erscheinungen auf die Tendenz zur Komplexvergrößerung (Harzbildung) hinweisen könnten. Worauf der *paarweise* Verlauf der Leitfähigkeits- und Viskositätszeitkurven zurückzuführen ist, läßt sich nach den vorliegenden Daten noch nicht eindeutig erklären; er weist darauf hin, daß die Besetzung der sechs Aminogruppen der drei Thioharnstoffe eines Komplexmoleküls bzw. der zwei Amidogruppen eines abgespaltenen Thio-

harnstoffmoleküls *stufenweise* erfolgt. Ist einmal eine Amidogruppe eines Thioharnstoffes besetzt, so ruft vielleicht die Besetzung der zweiten Amidogruppe desselben Thioharnstoffmoleküls keine so einschneidende Änderung mehr hervor wie die Besetzung der ersten Amidogruppe des nächsten Thioharnstoffes.

Zusammenfassung.

1. Der Zusatz von CH_2O zur Lösung des $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ bewirkt eine Leitfähigkeitsabnahme, die den analogen Effekt bei einem gewöhnlichen, nicht mit CH_2O reagierenden Elektrolyten (NaCl) übersteigt. Im Verlauf des Alterungsprozesses wächst der Betrag der Leitfähigkeitsabnahme bis zum Erreichen eines konstanten Wertes.

2. Die Viskosität der mit CH_2O versetzten $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ -Lösung nimmt mit der Zeit zu und ist ebenfalls ein Maß für die Alterung der Lösung.

3. Sowohl der Verlauf der Leitfähigkeitszeitkurven als auch der Viskositätszeitkurven für die mit 1—6 Mol CH_2O versetzten $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ -Lösung läßt erkennen, daß je zwei Lösungen, besonders die Lösungen mit 1 und 2 bzw. mit 3 und 4 Molekeln CH_2O , sich ähnlich verhalten.

Aus den Beobachtungen wird gefolgert, daß der komplex gebundene Thioharnstoff mit CH_2O in Reaktion tritt, wobei offenbar — entsprechend dem paarweisen Verlauf der Leitfähigkeitsabnahme und der Viskositätszunahme — die Reaktion mit den drei im Komplex vorhandenen Thioharnstoffmolekeln *stufenweise* erfolgt.

Die mit der Leitfähigkeitsabnahme einhergehende Viskositäts-erhöhung ist vermutlich auf Verkettung der Komplexe durch Methylenbrücken zurückzuführen, die schließlich zu Harzbildung führt.