

so werden die beiden zu vergleichenden Gasgemische durch Fraktionierung über Holzkohle auf genau dieselbe Weise an Krypton und Xenon angereichert, und dann erst spektral untersucht. In einem Vortrag von Moureu¹⁰⁾ vor der Londoner Chemischen Gesellschaft findet sich eine Zusammenstellung der Konzentrationen der Edelgase in der Luft, welche für Krypton und Xenon folgende Zahlen enthält:

$$\begin{aligned} 1 \cdot 10^{-4} \text{ Vol.\%} & \text{ Krypton und} \\ & 1 \cdot 10^{-5} \text{ Vol.\%} \text{ Xenon.} \end{aligned} \quad (3)$$

Die Messungen von Moureu und Lepape, welche diesen Zahlen zugrunde liegen, sind bis jetzt unveröffentlicht geblieben. Es ist aber wohl sicher, daß sie sich der oben erwähnten spektroskopischen Methode bedient haben.

Auch in einem Patent der Société d'éclairage et d'applications électriques¹¹⁾, welches sich mit der Darstellung von Krypton und Xenon mit Hilfe von Adsorptionskohle beschäftigt, findet sich die Angabe, daß der Gehalt der Luft an diesen Gasen etwa zwanzigmal höher ist, als ihn Ramsay angegeben hatte. Daher schlägt die Patentschrift vor, nicht nur die Reste von der Verdampfung des flüssigen Sauerstoffs, sondern auch die verdampften Anteile auf Krypton und Xenon zu verarbeiten.

Nach allem Gesagten kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, daß die Zahlen (1) von Ramsay falsch sind, und aus der Literatur verschwinden müssen. Bis keine genaueren direkten Messungen vorliegen, wird man die Zahlen (3) von Moureu als zu mindestens der Größenordnung nach richtig annehmen müssen¹²⁾. Der Unterschied im Gehalt der Luft an Helium und Neon einerseits und an Krypton und Xenon anderseits ist also nicht so groß, wie man früher annahm; denn die zur Zeit wahrscheinlichsten Werte (s. Moureu, l. c.) sind:

$$\begin{aligned} 0,0018 \% & \text{ Neon,} \\ 0,0005 \% & \text{ Helium,} \\ 0,0001 \% & \text{ Krypton,} \\ 0,00001 \% & \text{ Xenon,} \end{aligned} \quad (4)$$

so daß die Luft nur etwa fünfmal mehr Helium enthält als Krypton.

Wir haben oben drei mögliche Verlustquellen bei der üblichen Darstellungsmethode des Kryptons und Xenons erwähnt. Praktisch spielen wahrscheinlich die beiden ersten Ursachen eine ausschlaggebende Rolle. Reines Krypton hat, nach einer Extrapolation von Ramsay (l. c.), sogar bei — 195° noch einen Dampfdruck von 2,8 mm, reines Xenon einen solchen von 0,02 mm. Diese Drucke sind viel höher, als die Partialdrucke des Kryptons und Xenons in der Luft; die Mitverflüssigung von Krypton und Xenon bei der Darstellung des flüssigen Sauerstoffs beruht also nur auf ihrer Löslichkeit im letzteren. Von dieser Löslichkeit wissen wir nichts Genaues; allerdings können wir mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die Verteilung des Kryptons und Xenons zwischen der Gasphase und dem flüssigen Sauerstoff im Gleichgewicht so sei, daß praktisch alles Krypton und Xenon sich in der flüssigen

¹⁰⁾ Ch. Moureu, J. chem. Soc. 123, 1305 [1923].

¹¹⁾ Soc. anon. d'éclairage et d'applications électriques, D. R. P. 415 305 (1924); zitiert nach Gmelins Handbuch, Bd. I: „Edelgase“, S. 170 Fußnote.

¹²⁾ Anm. bei der Korrektur: Herr Moureu hat die Liebenswürdigkeit gehabt — für die ich ihm auch an dieser Stelle bestens danken möchte — auf eine briefliche Anfrage die Richtigkeit der von ihm 1922 angegebenen Werte zu bestätigen, und eine baldige Veröffentlichung der Einzelheiten der Bestimmung in Aussicht zu stellen.

Phase befindet. Es scheint mir aber sehr fraglich, ob bei dem stürmischen Luftverflüssigungsvorgang, bei welchem nur 6% der hindurchströmenden Luft verflüssigt werden, ein solches Gleichgewicht sich tatsächlich einstellen kann. Es ist von Interesse, festzustellen, daß die Zahlen (1) von Ramsay mit denjenigen (3) von Moureu ganz gut versöhnt werden können, wenn man die Annahme macht, die von Ramsay dargestellte Krypton- und Xenonmenge entspreche nicht der Gesamtmenge Luft, sondern nur ihrem tatsächlich verflüssigten Anteil.

Was die Verluste beim Eindampfen des Sauerstoffs betrifft, so hat v. Antropoff (l. c.) eine Rechnung angestellt, nach welcher z. B. beim Eindampfen von 1000 l flüssigem Sauerstoff, welche 1000 l Krypton- oder Xenongas gelöst enthalten, bis auf 1 l nur 15% Krypton oder 1,6% Xenon verlorengehen können. Aus den Ergebnissen von Aston (l. c.) sowie der Société d'éclairage et d'applications électriques (l. c.) scheint aber zu folgen, daß praktisch auch bei dieser Operation außerordentlich hohe Verluste an Krypton und Xenon eintreten.

Zusammenfassend, kann man also sagen:

1. Die Luft enthält wahrscheinlich:

$$\begin{aligned} 0,0001 \% & \text{ Krypton und} \\ 0,00001 \% & \text{ Xenon} \end{aligned} \quad \text{und}$$

2. Die bis jetzt zur Darstellung des Kryptons und Xenons ausschließlich angewandte Fraktionierungsmethode führt zu Verlusten von mindestens 90%, beim Krypton sogar manchmal von 99% des in der verarbeiteten Luftmenge vorhandenen Gases. [A. 92.]

Über Sorptionserscheinungen und den Übergang von Sorptionsverbindungen in chemische Verbindungen..

Von E. WEDEKIND, Hann.-Minden.

Chemisches Institut der Forstlichen Hochschule.

Nach einem im Bezirksverein Sachsen und Anhalt im Chem. Institut der Universität Halle gehaltenen Vortrage^{1).}

(Eingeg. 16. April 1926.)

Die Anreicherung eines Stoffes an irgend einer Oberfläche oder Grenzfläche zwischen verschiedenen Aggregatzuständen faßt man unter dem Namen Adsorption²⁾ zusammen. Eine der ältesten und bekanntesten Erscheinungen auf dem Adsorptionsgebiete ist die Adsorption von Gasen an festen Stoffen, besonders an Kohle, deren Adsorptionsvermögen von keinem andern Stoffe übertroffen wird und deswegen auch eine erhebliche praktische Bedeutung erlangt hat. Es stellt sich allgemein ein bestimmtes Adsorptionsgleichgewicht ein, indem das Adsorbens (auch Substrat genannt) pro Gramm bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck (Konzentration) eine bestimmte Menge Adsorptiv (Adsorbendum) aufnimmt. Der Verlauf einer Adsorption wird sehr anschaulich durch ein Diagramm dargestellt, wenn man in einem Koordinatensystem die vom Adsorbens absorbierten Mengen des Adsorptivs (die y-Werte) auf der Ordinate abträgt und ebenso die Konzentrationen des Adsorptivs (die x-Werte) auf der Abszisse. Verbindet man die erhaltenen Schnittpunkte, so erhält

¹⁾ Vgl. Z. ang. Ch. 38, 1711 [1925].

²⁾ Unter Adsorption, ein Name, der von van Beemelen herrührt, versteht man hingegen die Aufnahme eines Gases durch die ganze Masse, z. B. bei der Absorption von Halogen-Wasserstoff durch Wasser, also überall, wo es sich — unabhängig von der Natur des betreffenden Vorganges — nicht um eine Verdichtung an einer Oberfläche handelt.

man eine gegen die Abszissenachse konkave Kurve (vgl. Abb. 1!), welche sich allmählich einem konstanten Endwert nähert und zwar zuerst schnell, dann immer langsamer. Die adsorbierte Menge nimmt zwar mit steigendem Druck (Konzentration) zu, aber weit weniger als bei kleinen Drucken. Die Adsorption verläuft also quantitativ durchaus anders, als bei der Absorption von Gasen in Flüssigkeiten, die durch das Henrysche Gesetz ($y = k \cdot x$) be-

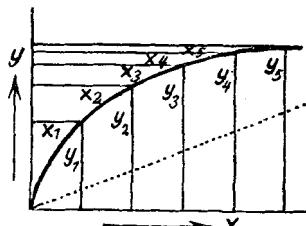


Fig. 1.

herrscht wird, und im Diagramm durch den linearen Verlauf (schräge gerade Linien) gekennzeichnet ist. Die Adsorptionskurve — meistens nicht sehr zweckmäßig Adsorptionsisotherme genannt — verlangt also eine andere mathematische Formulierung, welche in den meisten Fällen mit beträchtlicher Annäherung durch die sogenannte allgemeine Adsorptionsgleichung: $y = K \cdot x^b$ dargestellt werden kann (worin K und b Konstanten bedeuten; K kann sehr verschiedene Werte besitzen, während b in der Regel zwischen 0,1—0,8 liegt). Wird $b = 1$, so liegt Absorption (Lösung), das heißt bei festem Adsorbens feste Lösung vor.

Bei der Adsorption von Gasen (namentlich an differenten Stoffen wie Kohle), können nur physikalische Kräfte in Betracht kommen, wie besonders aus der Adsorption des reaktionslosen Argons durch Kohle hervorgeht. Im Allgemeinen erscheint in solchen Fällen das Adsorptionsvermögen als eine Funktion der Oberflächenentwicklung d. h. je größer die Oberfläche des Adsorbens, umso stärker ist die Verdichtung des Adsorptivs auf ihr. In Lösungen, d. h. bei der Adsorption von gelösten Stoffen an festen Substraten, treffen wir im allgemeinen ähnliche Verhältnisse an: man kann das Adsorbierte mit dem benutzten reinen Lösungsmittel auswaschen; zu einer bestimmten Konzentration in der Lösung gehört eine bestimmte Menge des an dem festen Substrat adsorbierten Stoffes, einerlei, ob man von vornherein in einer verdünnten Lösung adsorbieren ließ, oder ob man erst in einer konzentrierten Lösung arbeitete und nachher durch Zugabe von Lösungsmitteln verdünnte. Das Gleichgewicht wird meist sehr schnell erreicht. Eine besondere Gruppe von Adsorptionserscheinungen sind solche, bei denen Oberflächenverdichtung nicht ausschließlich oder überhaupt nicht in Betracht kommt. Das ist u. a. der Fall bei der sogenannten „Austauschadsorption“; benutzt man z. B. Kaolin als Adsorbens und Elektrolyte als Adsorptive, so beobachtet man — am besten bei Anwendung von Farbstoffsalzen — daß nur ein Ion, und zwar das Farbstoffkation verschluckt wird. Das Anion (in diesem Fall durchweg das Chlorion) bleibt in fast unveränderter Konzentration zurück, während das erforderliche äquivalente Kation aus dem Adsorbens durch „Austausch“ entnommen wird (bei Verwendung von Kaolin in erster Linie Ca⁺). Hier ist also der chemische oder elektrochemische Faktor bereits erheblich beteiligt, freilich in etwas anderer Art als bei den jetzt zu besprechenden Adsorptionen an typischen Gele.

Eingeschoben sei hier, daß es sich empfiehlt, bei Vorgängen, in denen die physikalische Oberflächenwirkung zurücktritt, von Sorptionen zu reden im Gegensatz zu den reinen Adsorptionen, bei welchen das physikalische

Moment mehr oder weniger allein ausschlaggebend ist. Bei der Sorption von gelösten Stoffen durch Gele kann zunächst ein ungünstiges Verhältnis zwischen der Porenweite des Substrates und der Molgröße oder der Teilchengröße des Gelösten vorkommen: sehr große Moleküle oder Kolloidteilchen können mitunter nicht in das Innere eines sehr feinporigen Gels eindringen; sie werden dann fast ausschließlich an der äußeren Oberfläche des Substrates festgehalten. Die Sorption von kolloid gelösten Stoffen ist häufig sehr stark. Als Beispiel für die Sorption von Nichtkolloiden sei erwähnt, daß Zirkonoxyhydratpaste aus verdünntem Ammoniakwasser fast die Hälfte des vorhandenen Ammoniaks festhält; Borsäure wird sogar noch stärker sorbiert³⁾. Besonders merkwürdig ist Jod als Sorptiv: allgemein bekannt ist die Blaufärbung der Stärke, welche mit Sorptionsvorgängen zusammenhängt. Jod bildet aber außerdem mit verschiedenen andern anorganischen und organischen Stoffen, die z. T. keinerlei Ähnlichkeit miteinander haben, charakteristisch gefärbte reversible Sorptionsverbindungen. Manche ältere Beobachtungen haben sich bei der Nachprüfung vom kolloidchemischen Standpunkt, im besonderen mit Hilfe der Theorie und Praxis der Sorptionserscheinungen, als Sorptionsvorgänge entpuppt. So hatte Bunsen die Bindung von arseniger Säure an Eisenhydroxyd festgestellt und letzteres als Antidotum bei Arsenikvergiftungen erkannt; er hielt ebenso wie seine Nachfolger auf diesem Arbeitsgebiete das Reaktionsprodukt für ein Salz, d. h. für ein wasserhaltiges Ferriarsenit. Einigen Beobachtern war indessen schon aufgefallen, daß trockenes Eisenoxyhydrat nicht wirksam ist, dieses vielmehr in feuchtem, gelatinösen Zustande vorliegen muß. W. Biltz⁴⁾ konnte nun später feststellen, daß frisch gefälltes Eisenhydroxyd lediglich als Sorbens auf die gelöste arsenige Säure wirkt, und daß der Vorgang dem allgemeinen Adsorptionsgesetz gehorcht. Die Sorptionsverbindung erwies sich auch als durchaus reversibel. Wichtig ist in diesem Falle auch die Erkenntnis, daß Ferrioxyhydrat insofern kein Spezifikum gegen Arsenvergiftungen ist, als andere Gele ähnliche Sorptionswirkungen besitzen, z. B. Aluminiumoxyhydrat etwas weniger, Zirkonoxyhydrat merklich stärker, Kieselsäuregel wirkt dagegen fast gar nicht. Hier macht sich, wie in vielen andern Fällen, bereits ein neuer Umstand bemerkbar der für derartige „chemische Sorptionen“⁵⁾ von Bedeutung ist, und aus dem sich ergibt, daß es nicht immer allein auf die stark entwickelte Oberfläche ankommt. Das zeigt sich zunächst bei dem Studium der Bindung organischer Farbstoffe durch anorganische Substrate. Hier handelt es sich allerdings um irreversible Vorgänge (nicht auswaschbare Anfärbungen). Man kann ganz scharf zwei Klassen von Substraten unterscheiden, solche die von basischen Farbstoffen waschbar gefärbt werden, dagegen saure Farbstoffe nicht binden, und solche, die sich umgekehrt verhalten. Das einzige Substrat, das beide Farbstoffklassen bindet, ist Kohle. Bemerkenswert ist die fast vollkommene Übereinstimmung mit den kataphoretischen Erscheinungen der Kolloide, auf denen die gegenseitige Ausfällung der Kolloide beruht. Unter der Annahme, daß die Gele die

³⁾ Vgl. E. Wedekind und H. Rheinboldt, B. 47, 2145 [1914].

⁴⁾ Vgl. B. 37, 3145 [1914].

⁵⁾ Diese Bezeichnung ist meines Wissens von H. v. Euler und seiner Schule eingeführt worden, vgl. z. B. H. Morawek, Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi 8, 20 [1924]. Neuerdings beginnt S. Liepät off mit einer Reihe von Veröffentlichungen „Über Chemische Sorption“; vgl. Z. anorg. Ch. 152, 73ff. [1926]. Zsigmondy bedient sich neuerdings des Namens Chemosorption“ (vgl. Kolloidchemie, 5. Aufl., S. 82 u. 95).

selbe Ladung besitzen, welche sie als Sole bei der Elektrokataphorese zeigen, kommt man zu der Deutung, daß sich nur solche Substrate und Farbstoffe vereinigen, welche entgegengesetzte elektrische Ladungen tragen. Dasselbe zeigt sich, wenn man statt der Farbstoffe anorganische Hydrosole verwendet; Kohle bindet sowohl positiv wie negativ geladene Suspensionskolloide. Für die Sonderstellung des Kohlenstoffs, die schon oben hervorgehoben wurde, kann man eine Erklärung finden in seiner zentralen Stellung im periodischen System der Elemente und seiner damit bedingten Fähigkeit, sowohl positive wie negative Valenzen zu betätigen, so daß von ihm saure und basische Farbstoffe sorbiert werden.

Im übrigen bietet sich für die eben geschilderte Erscheinung folgende Erklärung: Schließt man sich einer Anschauung H a b e r s an, der die an der Oberfläche nicht abgesättigten Valenzkräfte des Kristallgitters für die Sorption verantwortlich macht, so wird die beobachtete Übereinstimmung mit dem chemischen Charakter der Substrate verständlich; bedenkt man andererseits, daß diese 'Valenzen' elektrostatischer Natur sind, so findet auch die oben angeführte Parallele zu den Erscheinungen der elektrischen Ladung ihre Deutung. Der Gesamtvorgang ist danach von Rheinboldt und Wedekind⁶⁾ als „Elektroaffine Sorption“ bezeichnet worden. Es braucht hier kaum hervorgehoben zu werden, daß die Sorption durch Gele beim Färben, Gerben und verwandten Vorgängen von Bedeutung ist, denn die pflanzlichen und tierischen Fasern haben deutlich den Charakter von Gelen. Tatsächlich werden z. B. von Baumwolle die sogenannten substantiven Farbstoffe, welche überwiegend kolloider Natur sind, nach der allgemeinen Sorptionsformel aufgenommen. Seide und Wolle mit ihren stärkeren Sorptionsvermögen binden auch kristalloid gelöste Stoffe, und zwar nicht nur Farbstoffe, sondern auch gewisse Salze, Alkaloide usw. Jedenfalls darf man annehmen, daß die erste Stufe jedes Färbevorganges eine Sorption im obigen Sinne ist, welcher dann Übergänge in chemische Verbindungen oder sonstige Änderungen, welche die Echtheit der Färbung bedingen, folgen. Ähnlich ist es beim Gerben; hier ist die Haut das Sorbens und der Gerbstoff das Sorptiv. Die Eigenschaften des Leders werden aber nicht durch die primäre Sorptionsbindung bedingt; es folgt ein langsamer irreversibler Vorgang, von dem man noch nicht sagen kann, ob er rein chemischer Art, oder mehr ein Koagulationsprozeß ist. Hier zeigt sich bereits, daß die Sorption die Vorstufe zu irreversiblen chemischen Verbindungen sein kann. Van Bemmelen⁷⁾ hatte bereits beobachtet, daß die Sorption von Bariumhydroxyd an Kieselsäuregel schließlich zu kieselsaurem Barium führt. Besonders anschaulich gestalten sich derartige Erscheinungen bei Verwendung gewisser Farbstoffe als Sorptive, wenn das zu beobachtende Phänomen mit einem Farbenumschlag verbunden ist: die blaue Kongosäure⁸⁾ z. B. wird sehr schnell von Zirkonoxyd, aber auch von Aluminiumoxydgel, sorbiert. Beim Erwärmen der blauen Sorptionsverbindungen tritt verhältnismäßig schnell Farbenumschlag nach rot ein, der als Umwandlung der ersten in die roten Salze der Kongosäure gedeutet wird⁹⁾. Ähnlich verhalten sich an-

dere Gele von basischem Charakter, während die Hydrogele von Siliciumdioxyd, Titandioxyd, Zinndioxyd usw., die Farbsäure nicht binden; auch macht sich, selbst bei längerem Erwärmen keine Farbänderung bemerkbar. Ein anderes Beispiel ist die Sorption der Säure des Eosins in ätherischer Lösung durch Kupferhydroxyd und die Umwandlung der primären amorphen Sorptionsverbindung in das kristallisierte Kupfereosinat¹⁰⁾. Schwieriger gestaltet sich der Nachweis für die Sorptionsvorstufe der Salzbildung, wenn es sich um ungarbte Stoffe handelt. Immerhin gelingt es¹¹⁾ z. B. mit dem Zirkonoxydhydrogel als Sorbens und mit Arsensäure oder Phosphorsäure als Sorptive bei kurzer Einwirkung zunächst das Entstehen der reversiblen Sorptionsverbindungen festzustellen. Bei längerer Versuchsdauer erhöht sich die Bindung der beiden Säuren und erreicht z. B. bei der Phosphorsäure ihr Maximum, wenn das Verhältnis $ZrO_3 : P_2O_5 = 1 : 1$ geworden ist, d. h. die Bildung des sekundären Zirkoniumorthophosphates $Zr(HPO_4)_2$ beendet ist; dieser Punkt wird als Salzpunkt bezeichnet und gibt sich in der graphischen Darstellung (vgl. Fig. 2) zu erkennen in dem

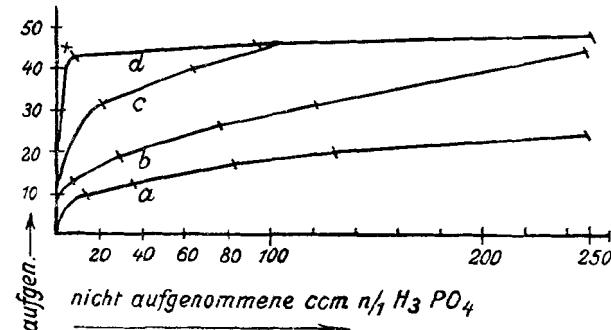


Fig. 2.

— theoretisch zu erwartenden — fast rechtwinkligen Knick der Sorptionskurve für die längste Versuchsdauer (13 Tage). Im übrigen zeigen die Kurven für kürzere Versuchszeiten — trotz der Überlagerung der Sorption durch die Salzbildung — einen ähnlichen Verlauf, wie die normale Sorptionskurve. Im Gegensatz zu den in wenigen Minuten und praktisch unbeeinflußt von einer Temperaturhöhung sich einstellenden reinen Sorptionsgleichgewichten macht sich also hier eine gleichzeitige oder anschließende Salzbildung in weiteren Fortschritten der Verarmung an Sorptiv bis zum Salzpunkt in einer gut verfolgbaren Zeitreaktion bemerkbar. Besonders charakteristisch ist die durch Temperaturhöhung erfolgende Beschleunigung dieses Vorganges. Die Neigung zum Übergang in die stärkere chemische Bindung hat unterhalb der Löslichkeitsgrenze des Gels nichts mit der Stärke der als Sorptive verwendeten Säuren zu tun, denn selbst Salzsäure und Perchlorsäure führen unter denselben Versuchsbedingungen nur zu reversiblen Sorptionsverbindungen. Bei denjenigen Fällen, in denen dem Sorptionsstadium chemische Bindung folgt, konnten z. T. durch röntgenographische Untersuchungen wertvolle Bestätigungen des Ergebnisses gewonnen werden; völlig reines und nicht gealtertes Zirkonoxydhydrat erwies sich

⁶⁾ Kolloidchemische Beihefte 17, 151 ff. [1922]; vgl. hierzu die Ansichten von Zsigmondy in der 5. Auflage seiner Kolloidchemie 1925, 94.

⁷⁾ Vgl. J. M. van Bemmelen: „Die Absorption“, herausgegeben von W. O. Ostwald, Dresden, 1910, S. 405.

⁸⁾ E. Wedekind und H. Rheinboldt, B. 47, 2150 [1914], 52, 1019 [1919]; vgl. auch W. M. Bayliss, C. 1911, II. 1095.

⁹⁾ Hierauf läßt sich ein sehr einfacher Vorlesungsversuch begründen; vgl. a. a. O. S. 1013.

¹⁰⁾ Vgl. Gilbert, J. Phys. Ch. 18, 586 [1914]. Ein von J. Thiele stammendes Beispiel ist wegen seiner Beziehung zum Färbevorgang von Interesse. p-Nitrobenzalamidoguanidin, in Lösung gelb gefärbt, färbt Wolle zunächst gelb; beim Erwärmen wird aber die Wolle farblos, weil deren Säuregruppen das farblose Salz der genannten Verbindung entstehen lassen. Beim Betupfen mit Ammoniakwasser kommt die Base mit ihrer gelben Farbe wieder zum Vorschein.

¹¹⁾ Vgl. E. Wedekind und H. Wilke, Koll.-Ztschr. 34, 83 ff., 283 ff. [1924]; 35, 23 ff. [1924].

als amorph, während das auf dem Sorptionswege gewonnene Phosphat oder Arseniat deutlich mikrokristallinische Struktur zeigten. Erwähnt sei noch, daß arsenige Säure von Zirkonoxydhydrat zwar stark sorbiert wird (das Gleichgewicht stellte sich schon in drei Minuten zu 91 % ein), daß ein Übergang zur Salzbildung hier aber ebensowenig zu beobachten ist, wie bei der oben erwähnten Einwirkung von arseniger Säure auf Eisenhydroxyd. Dagegen führt stark verdünntes Hydroperoxyd zu normaler chemischer Bindung zwischen den Komponenten, denn das vom Zirkonoxydhydrogel aufgenommene Hydroperoxyd reagiert nicht mehr augenblicklich mit Kaliumpermanganat, muß also mit dem Gel eine in Gegenwart von Schwefelsäure relativ beständige Verbindung — der Hauptsache nach das P i s h a r j e w s k i sche Zirkonsuperoxydhydrat $Zr(O_2H)OH$ — gebildet haben. Die bei der primären Sorption erfolgende Verdichtung des Hydroperoxydes an der Oberfläche des Gels führt zu der katalytischen Zersetzung des überschüssigen Hydroperoxydes; sie ist so stark, daß sich in der von dem Substrat befreiten Flüssigkeit kein Wasserstoffsuperoxyd mehr nachweisen läßt. Es war zu erwarten, daß nicht alle basischen Substrate sich so gut zu derartigen Beobachtungen und Messungen eignen würden, wie das Zirkonoxydhydrat, dessen Sorptionsvermögen an sich sehr beträchtlich ist, und dessen Basizität in Verbindung mit der Schwerlöslichkeit der in Betracht kommenden Salze gerade noch ausreicht, um in gut verfolgbaren Zeitreaktionen mit geeigneten Säuren Salze zu bilden. Das zeigte sich z. B. beim Aluminiumoxydhydrat, dessen verschiedene Modifikationen an sich interessante Ergebnisse erwarten ließen, namentlich gegenüber Phosphorsäure (s. o.). Das von Willstätter¹²⁾ als Sorte A bezeichnete Präparat hat schwach basische Eigenschaften und ist schwer löslich in Säuren, die Sorption der Phosphorsäure führt aber nach Versuchen von H. Probst¹³⁾ zu einer überwiegend reversiblen Sorptionsverbindung, selbst bei langer Versuchsdauer. Erst nach 14 tägigem Kochen mit n/50—n/60 Phosphorsäurelösung wird der Endpunkt, und damit das irreversible Phosphat erreicht. Eigenartig ist das Verhalten der Sorte C von Willstätter, welche das normale Aluminiumhydroxyd $Al(OH)_3$ darstellt und sich als entschieden basisches Adsorptionsmittel für gewisse Enzyme bewährt hat. Die Sorte C zeigte zwar auch gegen Phosphorsäure höheres Sorptionsvermögen als die Sorte A; merkwürdigerweise kommt man aber in der graphischen Darstellung stets zu einem linearen Verlauf; also ganz im Gegensatz zu dem Verhalten der Sorte A. Allerdings konnten wegen der relativ großen Löslichkeit der Sorte C in Phosphorsäure nicht so hohe Konzentrationen verwendet werden, wie bei der Sorte A. Ähnliche experimentelle Schwierigkeiten ergeben sich bei der Sorption von Phosphorsäure durch Eisenhydroxyd, da oberhalb n/80-Phosphorsäure Eisen in Lösung geht, so daß der Endpunkt nicht zu erreichen ist; immerhin waren bei längerer Versuchsdauer nur 2—9 % reversibel trotz des anscheinend normalen Verlaufes der Sorptionskurve. In der Hitze gelang auch die Isolierung des farblosen Phosphates. Ein spezielles Eisenoxydhydrat von bronzefarbenem Glanz aus der Technik, das mir von Dr. O. Jochum, Duisburg, zur Verfügung gestellt wurde, zeigte nicht das geringste Sorptionsvermögen (was auch für das technische Tonerdehydrat, namentlich gegenüber Phosphorsäure, gilt). Endlich seien noch zwei Grenzfälle angeführt: Oxalsäure wird von Zirkonoxyd-

¹²⁾ Vgl. B. 56, 149, 1117 [1923]; 57, 58, 63, 1082, 1491 [1924]; 58, 2448, 2458, 2462 [1925].

¹³⁾ Unveröffentlichte Versuche; vgl. Hermann Probst, Inaug.-Diss. Göttingen, 1924.

hydrat nach dem allgemeinen Sorptionsgesetz ziemlich weitgehend sorbiert, ohne daß es zur Salzbildung kommt, während Thoriumoxydhydrat direkt das Oxalat liefert, ohne daß sich das Sorptionsstadium fassen läßt.

Nachdem das Sorptionsstadium in einigen Fällen als Vorstufe der Salzbildung erkannt ist, liegt es nahe, auf die Analogie der Solvabildung bei gewissen organischen Vorgängen hinzuweisen. Hantzsch¹⁴⁾ hat bereits Solvatbildung als Vorstufe für verschiedene Reaktionen angenommen. Ein anschauliches Beispiel ist nach E. Wedekind und H. Uthe¹⁵⁾ die Rolle der Solvatbildung beim Zerfall asymmetrischer Aminammoniumnitrate in Anilinlösungen. Diese Nitrate sind in alkoholischen und chloroformischen Lösungen beständig. Es konnte gezeigt werden, daß in den Anilinlösungen dieser Salze Anilinate enthalten sind, die wesentlich unbeständiger sind als die ursprünglichen Nitrate, und den völligen Zerfall der Komplexe außerordentlich beschleunigen: bei Verwendung der aktiven Salze ergaben sich folgende Reaktionsstufen: 1. Solvatbildung (u. a. kenntlich an der Erhöhung der spezifischen Drehung) 2. Irreversibler Zerfall (u. a. kenntlich an der zeitlichen Abnahme der Drehung und des Leitvermögens) 3. Solvolyse (u. a. kenntlich am Wiederansteigen der elektrischen Leitfähigkeit durch Bildung einer neuen Salzart). Diese Untersuchungen haben inzwischen zu weiteren interessanten Beobachtungen geführt, deren Wiedergabe aber über den Rahmen dieses Vortrages hinausgehen würden. [A. 82.]

Über die Beziehungen von Teilchenzahl, Teilchengröße und Lichtabsorption bei Graphitsuspensionen.

Von Dr. FELIX HEBLER, Hannover.

(Eingeg. 15. März 1926.)

Eine Aufklärung der Beziehungen zwischen Korngröße und Deckkraft eines Pigmentes ist nur durch Versuche mit Systemen abgestufter Dispersität zu erwarten. Darüber hinaus müssen die einzelnen Systeme in sich homodispers sein, d. h. das dispergierte Pigment darf (in den Grenzen der praktischen Durchführbarkeit) nur Teilchen einer Korngröße enthalten. Es galt demnach zunächst derartige Systeme zu schaffen. Die größeren wurden durch fraktionierte Schlämmung, die feineren nach dem Vorgang von Perrin durch fraktionierte Zentrifugieren erhalten.

Praktisch wurde folgendermaßen verfahren: Eine Aufschämmung von Graphit wurde der Sedimentation unterworfen. Die Fallhöhe betrug 20 cm. Nach Entfernung der ganz groben Anteile, wurde der durch 10 Min. langes Sedimentieren erhaltene Bodensatz mit Wasser aufgeschlämmt, wiederum 10 Min. sich selbst überlassen und von der überstehenden Flüssigkeit getrennt. Nach fünfmaliger Wiederholung dieser Behandlung war die überstehende Flüssigkeit klar und farblos, es waren also die feineren Anteile entfernt. Die erstmalig abgegossene überstehende Suspension wurde dann 20 Min. sich selbst überlassen, und das erhaltene Sediment durch fünfmaliges Waschen gereinigt. Zur Erzielung feinerer Korngrößen wurde die freie Sedimentation durch Zentrifugieren ersetzt. Die Abstufung wurde dabei durch Steigerung der Tourenzahl erzielt¹⁶⁾. Die Reinigung erfolgte in der beschriebenen Weise, also durch Aufschämmen in Wasser und wiederholtes Zentrifugieren. Zur Erzielung klarer Zentrifugate genügte dreimalige Reinigung. Auf diese Weise wurden die mit A, B, C, D, E bezeichneten Fraktionen erhalten.

Die erhaltenen Sedimente wurden zur Vermeidung von Dispersitätsveränderungen mit wenig Wasser aufge-

¹⁴⁾ Z. Elektroch. 29, 221 [1923].

¹⁵⁾ B. 58, 1303 [1925].

¹⁶⁾ 1000 (C), 2000 (D), 3000 (E) Touren je 1 Min.