

zeigen, daß gereckter und belasteter Kautschuk sich zusammenzieht, sobald er in Benzin gelegt wird, und zwar um so weniger, je größer die Belastung ist. Geht man nun mit der Belastung noch weiter, spannt man z. B. den gereckten Kautschukstreifen fest ein, so daß eine Zusammenziehung unter allen Umständen verhindert wird, und legt ihn in diesen Zustand in Benzin, so tritt eine merkwürdige Erscheinung auf; der Kautschuk wird unlöslich und unquellbar. Feuchter führte den Versuch mit reinem, mit Hilfe von Petroläther aus Hevea Sheet durch mehrmalige Diffusion erhaltenen Kautschuk (Diffusionskautschuk, KD) aus. Ein Streifen von anisotropem KD mit einer Reckung von 2000 % wurde auf einer Leiste unter äußerer Zugspannung fest eingespannt und in dieser Form mit der Befestigungsvorrichtung in Benzin gelegt. Die Breite des Bandes betrug vor dem Einlegen 1,5 mm, nahm im Anfang des Versuchs um $\frac{1}{10}$ - $\frac{2}{10}$ mm zu und blieb dann konstant. Auch nach 6 Wochen wurde keine wesentliche Quellung mehr beobachtet, selbst die mechanische Spannung des Streifens blieb erhalten, während im Gegensatz dazu ungedehnter isotroper Diffusionskautschuk sich in etwa $\frac{3}{4}$ Stunden in Benzin vollständig auflöst.

Die wohl zuerst von W. O. Ostwald vertretene Ansicht, daß der Kautschuk ein zweiphasiges System darstellt, dessen Phasen sich nur in physikalischer Hinsicht unterscheiden, ist vor kurzem durch die Arbeiten

mehererer Forscher bestätigt worden. Über Hausers Untersuchungen einzelner Latexkügelchen mit Hilfe des Mikromanipulators ist bereits oben berichtet worden. H. Feuchter⁴³⁾ gelang es, den Kautschuk durch Diffusion in organischen Lösungsmitteln in seine beiden Phasen zu zerlegen, welche von ihm als Diffusionskautschuk und als Gelskelett bezeichnet wurden. Das Gelskelett stellt eine häutige, braune Masse von lederähnlichem Charakter dar, die nur geringe Elastizität, aber große Festigkeit besitzt. Der durch Diffusion mit Hilfe von Petroläther dargestellte Diffusionskautschuk ist durchsichtig, farblos, hochelastisch und sehr empfindlich gegen Licht.

R. Pummerer⁴⁴⁾ ging bei seinen Arbeiten über die Zerlegung des Kautschuks in Fraktionen von einem besonders sorgfältig gereinigten Kautschuk aus, der mit Äther bei Zimmertemperatur behandelt wurde. Durch wiederholte Extraktion konnten 65-75% des Kautschuks in Lösung gebracht werden. Aus den Ätherlösungen wurde eine durchscheinende, sehr elastische Fraktion gewonnen (Äther-Sol-Kautschuk). Der in Äther unlösliche Anteil (Äther-Gel-Kautschuk) verbleibt nach dem Verdunsten des Äthers als bräunliche, feste, nervige Masse. Die Analysen beider Fraktionen stimmen auf die Formel (C_6H_8). (Fortsetzung im nächsten Heft.)

[A. 345.]

⁴³⁾ Kolloidchem. Beih. 20, 30 u. ff.

⁴⁴⁾ Kautschuk, April 1926, 85-88.

Die aktiven Formen der Kieselsäure (das Silicagel) und deren Adsorptionsvermögen.

Von OTTO RUFF und PAUL MAUTNER.

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Breslau.

(Eingeg. 4. Nov. 1926.)

Das Ergebnis unserer Arbeit über die aktive Kohle bedurfte der Ergänzung durch einen Vergleich dieser Kohle mit den aktiven Formen der Kieselsäure, vor allem dem Silicagel und dessen Adsorptionsvermögen¹⁾. Dementsprechend haben wir das Studium des Gels vor Jahresfrist aufgenommen. Seitdem sind verschiedene Arbeiten zu diesem Gegenstand der Öffentlichkeit bekanntgegeben worden, welche die aufgeworfenen Fragen so erschöpfend behandeln, daß wir uns zur Einstellung der eigenen Versuche bis auf weiteres veranlaßt gesehen haben. Wir benützen nun unsere Erfahrung und Literaturstudien, um einer Anregung der Schriftleitung folgend über den Gegenstand im Zusammenhang zu berichten. Eine Sichtung und kritische Würdigung der umfangreichen Literatur über das Silicagel, ein Hinweis auf das Ähnliche und Verschiedene in den Eigenschaften der aktiven Formen der Kieselsäure und des Kohlenstoffes dürfte auch für weitere Kreise von Interesse sein.

Die aktiven Formen der Kieselsäure.

Das handelsübliche Silicagel ist ein amorphes, hydratisches Siliciumdioxyd, dessen Wassergehalt durch Trocknen bis auf rund 10-2 % verringert worden ist. Es ergaben z. B. zwei Gele des Handels folgende Werte:

I. 87,56% SiO_2 ; 10,67% Wasser; 1,77% mit HF nicht flüchtige

Oxyde.

II. 94,32% SiO_2 ; 4,46% Wasser; 1,22% mit HF nicht flüchtige

Oxyde.

Erst durch den Trocknungsprozeß hat das Gel die für die Adsorption von Gasen und Dämpfen nötige Capillar- bzw. Porenstruktur erhalten; es ist, wie einzelne Forscher

sich ausdrücken, „aktiviert“ worden. Das Gel kommt meist in farblosen oder durch einen Gehalt an Ferrihydroxyd gelb bis braun gefärbten, glasigen, mehr oder weniger durchscheinenden Stücken von etwa 2-4 mm Durchmesser in den Handel. Es ist spröde, läßt sich im Mörser leicht zerdrücken und auch zwischen den Zähnen zerbeißen. Seine Härte ist mit 4,5-5 bestimmt worden. (86, 24)²⁾.

Die bemerkenswerteste Eigenschaft des Gels ist sein außerordentlich starkes Adsorptionsvermögen für Wasser. Es ist deshalb stark hygroskopisch, größere Stücke zerspringen knisternd, wenn sie mit Wasser überschichtet werden (Bhatnagar-Mathur-Effekt) (6). Auf der Zunge fühlt man ein Saugen und zugleich eine Wärmeentwicklung. Der Wassergehalt der oben analysierten Proben nahm bei Lagerung in verkorkten Flaschen nach 6 Wochen auf 10,65 % ab, bzw. auf 5,30 % zu. Das Wasseraufnahmevermögen ist von Aarino (1), Guichard (25) und Berlin (4) für verschiedene Temperaturen, Drucke und Sättigungsgrade des Wasserdampfes bestimmt worden.

Im Gegensatz zu dem eben geschilderten getrockneten Gel hat das frische, wasserhaltige Gel praktisch kein Adsorptionsvermögen für Gase und Dämpfe; ebenso ist in nichtwässerigen Lösungen praktisch nur die scharf getrocknete Gelform als Adsorbens zu gebrauchen. Wässerige Lösungen gegenüber ist das Adsorptionsvermögen beider Gelformen prinzipiell nicht verschieden.

Ahnlich wirksam wie das aktive Silicagel sind auch manche der sogenannten „Porenkiesel“, welche als porös disperses Kieselsäuregerüst aus stark verkieselten Pflanzen durch die Zerstörung von deren organischer Substanz gewonnen werden können, aber hier und dort

¹⁾ Entspr. d. Ausführungen in dem Vortrag zu Nürnberg: „Aktive Kohle und ihr Adsorptionsvermögen“. Ztschr. angew. Chem. 1164 [1925].

²⁾ Die Zahlen entsprechen den Literaturangaben am Schluß.

bereits natürlich gebildet sich fertig vorfinden. Bei je niedrigerer Temperatur die Isolierung dieser Kiesel-säureformen erfolgt und je wasserärmer sie zugleich erhalten werden können, um so stärker ist ihr Adsorptions-vermögen, das prinzipiell von denjenigen des handelsüblichen Gels aber nicht verschieden ist.

Zu den Porenkieseln gehören als natürliche Produkte vor allem der sogenannte Tabaschir, aber auch der Kieselgur (Diatomeenerde). Wir werden den Porenkieseln am Schluß dieser Arbeit einen besonderen Abschnitt widmen.

Will man Parallelen zu den Kohlen ziehen, so entsprechen die Porenkiesel den von der graphitischen Haut befreiten, aktiven Holzkohlenformen, das handelsübliche Gel einer von vornherein nackt hergestellten aktiven Kohle, wie z. B. Carboraffin³⁾, der kristallisierte Quarz aber dem Graphit. Das Adsorptionsvermögen des Quarzes ist wie das des Graphits minimal im Vergleich mit dem der aktiven Formen. Viel größer ist auch dasjenige des amorphen Quarzglases nicht; seine dichte Beschaffenheit schließt ebenso wie beim Quarz die Entwicklung der für eine beträchtliche Gasadsorption erforderlichen, porigen Form der Oberfläche aus, und gestattet auch gelösten Stoffen gegenüber keine stärkere Entwicklung des selbst beim Silicagel immer nur verhältnismäßig bescheidenen Adsorptionsvermögens.

Das Silicagel.

Seine Herstellung.

Das wichtigste und technisch wohl meist angewandte Verfahren ist die Zersetzung gelöster Alkalisilicate. Andere Verfahren bedienen sich der Hydrolyse von SiCl_4 (15, 40, 50, 51, 68, 74), SiF_4 (68, 69) oder SiH_4 (68). Schließlich wird auch die Behandlung unlöslicher Silicate, z. B. von Schlackensand (18, 19) mit Säure diskutiert; das entstehende SiO_2 -Sol soll vom Ungelösten getrennt, gelatiniert, und das Gel, wie später beschrieben, behandelt werden.

Seiner überragenden Bedeutung entsprechend wird im folgenden nur die Herstellung des Gels aus Wasserglas ausführlicher behandelt werden.

Die Werte für die Dichte der anzuwendenden Wasserglaslösungen schwanken zwischen $d = 1,20$ bis $d = 1,35$ (27, 77, 79); es scheint demnach, als ob sie für die Qualität des Gels ohne Bedeutung wäre.

Die Wasserglaslösung wird unter Rühren langsam in Säure gegossen; die Bedingungen sind so zu wählen, daß zunächst ein SiO_2 -Sol entsteht, das langsam gelatiniert. Für die Gelatinierungszeit ist die Säure- und SiO_2 -Konzentration in dem Sol am Ende des Vermischens, für den Dispersitätsgrad des Gels ist die Konzentration der angewandten Säure (Salzsäure, Schwefelsäure) von großer Bedeutung. Die Verfahren sind in den Patentschriften meist nur in groben Zügen mitgeteilt, z. B. wie folgt: „Man wähle die Mischung so, daß sich ein Gel ohne die Entfernung eines Säureüberschusses oder Salzes bildet“ (55). Die Abhängigkeit der Gelatinierungsgeschwindigkeit und der Art des Gels (opalierend oder klar) von der Säure- und SiO_2 -Endkonzentration ist mehrfach untersucht worden, und zwar mit dem Ergebnis, daß solche Gemische am günstigsten gelatinieren, die eben noch alkalisch reagieren (71, 77); wird das Wasserglas gerade neutralisiert, so entsteht sofort eine voluminöse opalierende Fällung und darüber nach Wochen das klare Gel (20). Ein kleiner Säureüberschuß wirkt verzögernd, bei einem größeren

Überschuß tritt wieder ein frühes Gelatinieren des Sols ein (20). Nach Patrick (54) sind 43 ccm 10%iger Natronwasserglaslösung zu 20 ccm einer 10%igen HCl zu geben, nach Watermann (77) 1250 ccm einer 25%igen Wasserglaslösung zu 1650 ccm einer 5%igen Salzsäure, damit eine befriedigende Koagulation stattfindet. Andere Autoren empfehlen ähnliche Verhältnisse: Gruhl (24) vermischt molekulare Mengen von Säure und Wasserglas; die Elektroosmose-A.-G. hat (16) die Säuremenge so bemessen, daß die Hälfte des im Wasserglas vorhandenen Natriumcarbonats neutralisiert wird, und das Gesamtvolumen das 1,5—2 fache des ursprünglichen Wasserglasvolumens beträgt; Hollemann (29) hat mit einem Säure-Wasserglasgemisch gearbeitet, das noch 2 n sauer war, mit einer Koagulationszeit von einigen Stunden.

Bezüglich der Temperatur empfehlen Patrick die Fällung bei maximal 10° (71) und Fells bei 0—45° (20) durchzuführen.

Zusammenfassend ergibt sich hinsichtlich der Abscheidung des Gels aus Wasserglaslösung also etwa folgendes:

Eine Wasserglaslösung von der Dichte 1,20—1,40 wird unter Rühren bei etwa 10° zu einer 5—10%igen Salzsäure gegeben, bis ein SiO_2 -Sol von schwach alkalischer Reaktion entsteht. Aus diesem Sol koaguliert nach 10—30 Minuten ein Gel, das nach der Fertigstellung gute Adsorptions-eigenschaften hat.

Neben Säuren werden auch verschiedene Salze zur Zersetzung der Wasserglaslösung benutzt, wie z. B. Natriumbisulfat, Natriumbisulfit (3), Natrium- oder Ammoniumpyroborat, Natriumbicarbonat, die eine langsame Ausfällung und ein gutes Gel ergeben sollen (27). Erwähnt sei auch die Verwendung von Formaldehyd oder Phenol zu demselben Zweck (43).

Ein technisch schwieriges Problem ist das Waschen des Gels, da die letzten Spuren des zurückbleibenden Alkalischwer zu entfernen sind. Seine Lösung wird unter anderem dadurch versucht, daß man dem Gel berechnete Mengen löslicher Metallchloride (Aluminiumchlorid oder Magnesiumchlorid) zuführt. Durch doppelte Umsetzung entstehen Aluminiumhydroxyd bzw. Magnesiumhydroxyd und Natriumchlorid, welch letzteres leicht auswaschbar ist. Das Metallhydroxyd ist für manche Zwecke unschädlich (manchmal sogar erwünscht); es kann, wenigstens zum Teil, nachträglich auch wieder durch Säure entfernt werden (30, 46, ähnliches Prinzip 10, 33).

Im Laboratorium wird das Gel durch langdauerndes Waschen mit Wasser gereinigt, oder es wird das Sol in einem Sterndialysator vom Elektrolyten befreit und das Gel, das sich an den Wänden des Dialysators bildet, so lange dialysiert, bis es frei von Chloriden ist (54).

Nach dem Waschen wird das noch feuchte Gel zerkleinert (46) und der größte Teil des Wassers (etwa 90%) abgepreßt (19, 56)⁴⁾. Schließlich wird es, wie schon oben bemerkt, durch Trocknen in ein Adsorbens verwandelt. In der Literatur wird der Trocknungsvorgang als Aktivierung bezeichnet. Viele Versuche haben gezeigt, daß dieser Arbeitsgang für die Qualität des entstehenden Gels der wichtigste ist; denn von seinem Verlauf hängt die für die Adsorption vor allem maßgebende Zahl und Weite der Atomlücken ab.

⁴⁾ Wenn das Gel also ursprünglich aus 5% SiO_2 und 95% H_2O bestand, so hat es nach dem Abpressen noch immer etwa 65% H_2O .

³⁾ D. h. demjenigen eines aus flüssigem Medium bzw. Schmelzfluß abgeschiedenen amorphen Kohlenstoffs.

Es erweist sich als günstig, das Gel stufenweise, zuerst bei 120--160° und dann bei 300--350° zu trocknen (54, 12). Nach Watermann (77) ist es belanglos, ob das Gel bei 200° im Vakuum oder durch Überleiten trockener Luft von 200° getrocknet wird; ebensowenig ändert sich die Adsorptionsfähigkeit des fertigen Gels, wenn es 48 Stunden auf 300° erhitzt wird (54, s. auch 56). Nach Holmes, Sullivan und Metcalf (30) soll ein besonders gutes Gel entstehen, wenn das SiO₂-Gel zugleich mit Ferrihydroxyd durch 2 n-Ferrichloridlösung während 60 Stunden aus Wasserglas gefällt und bei Zimmertemperatur im Luftstrom 2 Wochen getrocknet wird. Das Mischgel (SiO₂ + Fe(OH)₃ + 60% Wasser) wird eine Woche einem „Schwitzprozeß“ unterworfen, und das Metalloxyd durch Säurebehandlung weitgehend ausgewaschen. Das Gel wird sodann 8 Stunden bei 150° getrocknet und kann bei 140--200° in einem trockenen Luftstrom „reaktiviert“ werden. Das so hergestellte Gel soll durchschnittlich 3--4 mal soviel adsorbieren, als die Gele der Silica-Gel Corporation. Wie es scheint, hat die äußerst langsame Wasserentziehung auf die Erhaltung des porösen Gefüges und damit auf die Adsorptionsfähigkeit einen besonders günstigen Einfluß.

Der Wassergehalt ist ein wichtiges Charakteristikum des Gels; er kann etwa durch die Werte 2--10% eingegrenzt werden. Im einzelnen sind von anderer Seite folgende Zahlen gefunden worden:

Patrick:	70% H ₂ O für die maximale Adsorption von SO ₃ (57)
	20% Butan (58)
Ray:	4--7% NO ₂ (63)
Jones:	3,5--8% Essigsäure aus Gasolinlösung (35) ⁵⁾

Bei der Fertigstellung des Silicagels kommt es also, um zusammenzufassen, darauf an, das Wasser so zu entfernen, daß die mit dem Verlust des Wassers sich bildenden Atomlücken möglichst erhalten bleiben. Je vollständiger das Wasser entfernt wird, ohne dabei das Porengerüst zu zerstören, um so besser wird das Gel. Da die Gefahr der Verminderung der Porenanzahl und Ausdehnung mit steigender Trockentemperatur wächst, wäre dasjenige Verfahren das günstigste, das bei möglichst niedriger Temperatur die maximale Entwässerung erzielt. Die Verhältnisse werden aber durch die Alterung des Gels kompliziert⁶⁾, da ein Gel beim Lagern um so mehr von seinem Adsorptionsvermögen verliert, je stärker seine Oberflächenentwicklung zu Anfang war. Dementsprechend ist ein mittlerer Weg zu wählen, und zwar ist unter Verzicht auf eine anfängliche Höherwertigkeit des Gels die Entwässerung bei 2--10% Wasser und die Trockentemperatur bei 300° festzuhalten.

Die Eigenschaften des Gels.

Die Dichten: Die Bestimmung der Dichte eines Gels unterliegt denselben Schwierigkeiten wie bei allen hochporösen Körpern und die Werte weichen dementsprechend je nach ihrer Bestimmungsart voneinander ab. Patrick (54) gibt einen Wert von 2,048, und Williams (79) errechnet aus der Zusammensetzung verschieden entwässerter Gele (SiO₂ + H₂O + Luft) Werte von 1,4--1,17. Berlin (4) findet für verschiedene vorbehandelte Gele im Pyknometer unter Äther folgende Werte:

SiO ₂ -Gel über P ₂ O ₅ bei 25° getrocknet	2,465
" bei 300° getrocknet	2,390
" bei 1000° geglüht	2,271
" mit Salzsäure abgeraucht und gebrannt	2,627
Quarzpulver	2,685

⁵⁾ Gasolin ist eine Erdölfraktion zwischen 125--130°.

⁶⁾ Über Alterung der Gele s. (60) und weiter unten.

Ebenso wie bei der aktiven Kohle bringt das Erhitzen also erst eine Verminderung und dann eine Vermehrung der Dichte. Die Erklärung ist in beiden Fällen dieselbe. Der mit dem Erhitzen verbundene Ordnungsvorgang erfaßt zunächst nur einzelne Atome bzw. Atomgruppen und führt zu einem Verschluß von Atomlücken. Erst bei stärkerem Erhitzen erfolgt ein allgemeiner Platzwechsel, in dessen Verlauf die Atomlücken allmählich dem kristallinen Aufbau zum Opfer fallen.

Welchen Einfluß auch der Verteilungsgrad auf die Dichtebestimmung hat, zeigen deutlich die Ergebnisse von Ray (64). Er bestimmt die Dichte von Quarz mit 2,638, zerkleinert den Quarz und bestimmt nun die Dichte des Pulvers mit 2,528; da nun die Dichte von amorphem SiO₂ 2,208 ist, schließt er, daß 25,7% des kristallinen Quarzes durch das Zerkleinern in den amorphen Zustand übergegangen seien -- ein Schluß, der näherer Nachprüfung wohl nicht standhalten dürfte.

Die Adsorptionswärmen: Patrick (56, 59) hat mit seinem Gel bei 0° die Adsorptionswärmen für SO₃ mit 21,2 cal und Wasserdampf mit 20,6 cal, sowie bei 25° die Benetzungswärmen für: Alkohol mit 22,63 cal pro Gramm Gel, Wasser 19,22 cal, Anilin 17,45 cal, Benzol 11,13 cal und Tetrachlor-Kohlenstoff 8,42 cal bestimmt.

Umfang und Form der Oberflächenentwicklung: Der Umfang der Oberfläche eines bestimmten Gels ist gelegentlich für 1 g mit etwa 450 qm berechnet worden (44, 86). Die Form der Oberfläche wird allgemein als capillar- oder porös-dispers angenommen, derart, daß die Porenweite zu molekularen Dimensionen hinabgeht. Es ist schon oben auf die Bedeutung hingewiesen worden, welche Umfang und Form der Oberflächenentwicklung für das Adsorptionsvermögen haben. Derselbe Zusammenhang der Eigenschaften findet sich bei den aktiven Kohlen wieder und ist dort besonders in den beiden folgenden Richtungen verfolgt worden:

1. Bezuglich der Änderung ihrer morphologischen Eigenschaften beim Erhitzen.
2. Bezuglich der Änderung des Adsorptionsvermögens mit den morphologischen Eigenschaften.

Es wurde festgestellt, daß das Erhitzen der amorphen aktiven Kohlen über 1000° einen langsamen Ordnungsprozeß zur Folge hat, verbunden mit einer Verringerung der Porigkeit bzw. der Zahl der Atomlücken, und daß in dem Maße, wie die Einordnung der Atome der aktiven Kohle in das Graphitgitter fortschreitet, auch das Adsorptionsvermögen zurückgeht⁷⁾.

Die Literatur über das Silicagel enthält verschiedene Arbeiten, welche diese Fragen behandeln, ohne den Zusammenhang zwischen beiden klar auszusprechen.

Kyropoulos (38) findet bei der Feststellung der Röntgeninterferenzen nach der Methode von Debye-Scherrer, daß das Gel amorph-isotrop ist, nach zweitordnung in das Gitter des Cristobalits erfahren hat⁸⁾. Ständigem Erhitzen auf 1300° aber eine teilweise Um-

Daß auch schon das „Altern“ des SiO₂-Gels ein langsamer Um- bzw. Einordnungsprozeß der Mikrobausteine in das Kristallgitter ist, hat mit demselben Verfahren Scherrer (67) gezeigt.

⁷⁾ S. frühere Arbeiten „Über aktive Kohle“ von Ruff und Mitarbeitern (66). Eine weitere Arbeit „Über die Temperaturbeständigkeit aktiver Kohlen und ihre röntgenoskopische Untersuchung“ folgt.

⁸⁾ Über das Zustandsdiagramm des SiO₂ siehe Schwarz, Keram. Rundsch. 34, 409 [1926]; C. 1926, II, 1252.

Auf einem ganz anderen Wege kam Braesco (7) zu dem gleichen Ergebnis. Er bestimmte den Ausdehnungskoeffizienten amorpher und kristalliner Kieselsäure und verglich diese Zahlen mit jenen, die er für verschiedene hoch erhitzte Gels bekommen hatte. Die so gewonnenen Ergebnisse stimmen mit den von Kyropoulos überein.

Jones (35) beschäftigt sich sehr gründlich mit der Frage nach der Änderung des Adsorptionsvermögens mit den morphologischen Eigenschaften.

Allerdings bringt seine Arbeit zunächst nur Vorerhitzung und Wassergehalt des Gels in Zusammenhang mit der Adsorption. Die Ergebnisse der vorerwähnten Untersuchungen, ergänzt durch einige eigene, gestatten nun aber zugleich auch die morphologischen Eigenschaften als Gel-Charakteristika einzuführen, entsprechend der folgenden Tabelle:

Tabelle 1.
Adsorption von Essigsäure aus Gasolinlösung.

	H ₂ O-Gehalt Proz	Adsorp- tion Gramm	Morphologisches
Gel nach Patrick			
Erhitzt auf:			
1. 200°	6,2	0,168	porös
2. 375° (18 Stunden). . .	3,4	0,168	amorph
3. 680° (18 "). . .	1,0	0,1	beginn. Zusammenbruch d. Poren u. Umordnung
4. Gefälltes SiO ₃ ⁶⁾ . . .	?	0,083	zwar amorph, aber nicht kapillar dispers
5. Quarzpulver ¹⁰⁾ . . .	—	0,007	weder amorph, noch kapillar dispers
6. Quarzpulver, gesiebt durch 13 000 Maschen pro Quadratzentimeter . . .	—	0,0102	kristallin
7. Quarzpulver, gesiebt durch 2000 Maschen pro Quadratzentimeter . . .	—	0,0076	kristallin, aber klein. Oberfläche als 6
8. Quarzglaspulver, gesiebt wie 6	—	0,0152	zwar amorph, aber geringe Oberfläche
9. Quarzglaspulver, gesiebt wie 7	—	0,0088	wie 8, aber kleinere Oberfläche
10. Kieselgur	—	0,0253	

Die Versuchsergebnisse 1—5 [von Jones (35)] beziehen sich auf 1 g Adsorptionsmittel und eine Endkonzentration von 1% Essigsäure. Die Angaben unserer Versuche 6—10 beziehen sich auf 1 g Adsorptionsmittel und eine Endkonzentration von 8,2% Essigsäure.

Jones schließt aus seinen Zahlen: „Das Abfallen des Adsorptionsvermögens nach Erhitzen auf hohe Temperatur ist durch das Zusammenbrechen der Gelstruktur durchaus verständlich; es ist eine Art von Kristallisationsprozeß, der auf die Adsorption erst einwirkt, wenn das Gel auf etwa 400° erhitzt wurde.“

Als Bedingungen für das Adsorptionsvermögen erscheinen nach Tabelle 1 die porös disperse Form und die amorphe Beschaffenheit nebeneinander nur insofern, als letztere mit der porös dispersen Form fast untrennbar verbunden ist. Es ist aber zu bedenken, daß die Oberflächenentwicklung des Quarzpulvers leicht 24 mal kleiner sein kann als diejenige des Gels, wenn man die

⁶⁾ Durch starke Salzsäure aus Wasserglaslösung gefällt mit Salpetersäure und Wasser gewaschen und bei 200° getrocknet.

¹⁰⁾ Gesiebt durch ein Sieb von 17 600 Maschen pro Quadratzentimeter.

Verhältnisse bei der Kohle zum Vergleich heranzieht. Trotzdem wird man deshalb noch nicht verallgemeinern dürfen, daß die amorphe Beschaffenheit eines Stoffes gegenüber seiner strukturellen an Bedeutung zurücksteht^{10a)}.

Diese Betrachtung führt uns von selbst zu der Erörterung des „Adsorptionsvermögens des Silicagels“.

Soweit sich zur Zeit übersehen läßt, tut man gut, bei der Beurteilung des Adsorptionsvermögens eines Stoffes auseinander zu halten:

1. Das Adsorptionsvermögen für Gase bzw. chemisch indifferenten Stoff, welches unspezifisch, vor allem an den Umfang und die Form der Oberflächenentwicklung gebunden ist, derart, daß der Stoff mit der ausgedehntesten und feinstporigen (bzw. capillaren) Entwicklung der am stärksten adsorbierende ist.
2. Dasjenige für molekular-dispers gelöste, chemisch wirksame Stoffe, welches spezifisch und im Grenzfall stöchiometrisch bestimmt ist; zu diesem gehört auch die Adsorption von Ionen, welche im Grenzfall zur Peptisation des Absorbens führt.
3. Dasjenige für kolloide Stoffe, das kleineren Teilchen gegenüber gleichfalls spezifisch und oft an eine bestimmte polare Aufladung gebunden ist, größer dispersen Teilchen gegenüber aber zumeist nur eine Art Filterwirkung ist.

Die Kohle adsorbiert sowohl entsprechend 1., wie 2., wie 3., und zwar nach 2. und 3. sowohl aus wässerigen wie auch nichtwässerigen Lösungsmitteln. Sie adsorbiert beträchtlich entsprechend 1. am besten in ihren amorphen, aktiven oder inaktiven, porös dispersen Formen, entsprechend 2. nur in den amorphen aktivierten Formen (wobei zu erwähnen ist, daß die Ionenadsorption immer unbedeutend ist), und nur entsprechend 3. adsorbiert die Kohle vielleicht in allen Formen¹¹⁾. Bei der Adsorption entsprechend 3 werden kolloide Stoffe, sowohl basische wie saure, gebunden.

Vergleicht man mit diesem Adsorptionsvermögen dasjenige des Silicagels, so fällt als hauptsächlichster Unterschied zunächst das geringe Adsorptionsvermögen für molekular dispers gelöste Stoffe entsprechend 2. ins Auge. Es ist von der Vorliebe für die Bildung von Wasser derart beherrscht, daß das Silicagel für Adsorptionen aus wässerigen Lösungen praktisch überhaupt nicht und für nichtwässerige Lösungen nur vereinzelt verwendbar ist.

Die bemerkenswerteste und einzige technisch nutzbare Verwendung des Gels in dieser Richtung kann in der Entschwefelung von Rohpetroleum gesehen werden; es erscheint uns aber möglich, daß es sich hier gar nicht um die Adsorption molekular disperser, sondern kolloider Stoffe entsprechend 3. handelt¹²⁾.

Die Tendenz, Wasser aufzunehmen, ist so groß, daß man das Gel zur Entwässerung organischer Lösungsmittel innerhalb beschränkter Konzentrationsgebiete benutzen kann; so ist bei verdünnten Lösungen, z. B. von Essigsäure, oft eine sogenannte negative Adsorption beobachtet worden, d. h. eine Erhöhung der Konzentration der Lösung des Adsorbendums (80) infolge einer stärkeren Adsorption des Lösungsmittels.

^{10a)} Wir beschäftigen uns gegenwärtig mit der Darstellung und Adsorptionsfähigkeit des amorphen Siliciums.

¹¹⁾ Bezüglich des Graphits stützen wir diese Erklärung auf eine Arbeit von Bachmann, Kolloid-Zeitschr. 39, 334 [1926], sowie auf eine Reihe eigener Versuche.

¹²⁾ Über Adsorption verschiedener Schwefelverbindungen aus Naphthalösung siehe (83).

Patrick und Mitarbeiter (60, 61) haben das Verhalten von entwässertem Silicagel gegenüber Lösungen mit den verschiedensten Lösungsmitteln eingehend untersucht. Das Ergebnis ihrer Arbeiten kann so zusammengefaßt werden: „Die Adsorption des Gelösten ist um so größer, je kleiner seine Löslichkeit im Lösungsmittel ist.“ Es gelingt ihnen, eine befriedigende theoretische Erklärung dafür zu finden, indem sie den Begriff der Löslichkeit in Flüssigkeiten mit stark konkaven Oberflächen einer besonderen Kritik unterziehen. An dieser Stelle würde es zu weit führen, auf diese Arbeit näher einzugehen.

Eine häufig bearbeitete Frage ist die, ob das wasserhaltige Silicagel als saures Oxyd eine selektive, spezifische Adsorption für saure und basische Verbindung hat, bzw. ob und in welchem Maße es Säuren zu adsorbieren vermag. Tatsächlich adsorbiert nach Dhar (13) solches Gel aus wässrigen Lösungen gewisse Basen, z. B. Natriumhydroxyd, Calciumhydroxyd, Bariumhydroxyd in erheblichem Umfange, aber nur dann, wenn diese das Gel peptisieren; Anilin wird dagegen aus wässriger Lösung praktisch gar nicht adsorbiert. Offensichtlich handelt es sich hier um eine Ionenadsorption.

Stärkere Säuren werden von demselben Gel gar nicht, oder nur verschwindend wenig, schwächere Säuren, wie z. B. Essigsäure, wenigstens in sicher nachweisbarer Menge adsorbiert. [Dhar (13); weitere Literaturangaben über die Adsorption von Säuren aus wässriger Lösung siehe dort.]

Das Resultat bzw. die von Dhar daraus gezogenen Schlüsse scheinen aber nicht ganz einwandfrei, weil die Versuche in sehr verdünnten (etwa 0,03 molar) und nur in wässrigen Lösungen angestellt wurden und die Patrick-schen Arbeiten über Adsorption aus anderen Lösungsmitteln unberücksichtigt ließen.

Nach unseren eigenen Versuchen wurden von je 0,5 g Trockengewicht der beiden eingangs erwähnten getrockneten Silicagele aus 50 ccm der Lösung folgende Menge adsorbiert.

Tabelle 2.

Adsorption verschiedener Stoffe aus verschiedenen Lösungsmitteln durch Silicagel.

Gelöstes	Lösungsmittel	Konz. Gramm im Liter	Prozent des gelösten Stoffes wurden adsorbiert von	
			Gel I Prozent	Gel II Prozent
Anilin	Wasser	8,9605	+ 1,15	+ 1,3
	Alkohol	9,9750	- 2,3	- 1,8
	Benzol	11,7232	+ 3,76	+ 8,9
Phenol	Wasser	10,1000	0,0	0,0
	Benzol	10,2024	+ 2,90	+ 4,15
Essigsäure	Wasser	9,9220	+ 8,2	+ 7,7
	Benzol	9,9100	+ 8,6	+ 8,6

Hier werden also selbst aus wässriger Lösung wohl merkbare Mengen Essigsäure aufgenommen.

Spezifisch erweist sich die Geladsorption auch Farbstoffen gegenüber, und zwar insofern, als basische Farbstoffe, wie z. B. Methylenblau, sehr stark, saure Farbstoffe aber schwächer adsorbiert werden. Es handelt sich bei einigen dieser Adsorptionen, vor allem der sauren Farbstoffe, wohl aber bereits um solche von Aggregaten kolloider Größenordnung entsprechend 3.

Hier geben Berl und Uryan (4) an, daß sich die verschiedenen Gele leicht mit basischen Farbstoffen wie Kristallviolett, Meldolablau, Methylenblau usw. anfärben lassen. Nach Testoni (75) adsorbiert Kieselsäure vorwiegend basische Farbstoffe, Aluminiumhydroxyd vor-

wiegend saure Farbstoffe, wobei der Verfasser neben kolloidaler Adsorption auch Salzbildung als Ursache der Festlegung der Farbstoffe diskutiert. Eine eingehende Bearbeitung erfährt diese Frage durch Berl und Pfeiffer (5). Sie verwenden Quarzpulver verschiedener Korngröße sowie aus Wasserglas gefällte Kieselsäuren, und lassen diese auf eine größere Anzahl basischer Farbstoffe einwirken. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß alle künstlich hergestellten Kieselsäurepräparate die basischen Farbstoffe irreversibel adsorbieren. Nur ungeglühtes Quarzpulver adsorbiere basische Farbstoffe reversibel, dagegen gebrühtes Quarzpulver schon wieder irreversibel.

Der Zusammenhang zwischen den polaren Eigenschaften des Adsorbens und Adsorbendums ist also zwar vorhanden, aber immerhin bedingt. Willstätter kommt zu einem ähnlichen Ergebnis bei seinen Arbeiten über die Adsorption von Enzymen; ihm erscheinen noch „viel feinere Affinitätsbeträge und -wirkungen“ als grobpolare für die Adsorptionserscheinungen von Bedeutung.

Die Adsorption von Gasen und Dämpfen entsprechend 1. ist, wie schon eingangs erwähnt, an eine porös disperse Beschaffenheit des Gels gebunden, d. h. nur dem entwässerten Gel eigen. Sie vor allem ist in einer großen Zahl wissenschaftlicher und technischer Abhandlungen erörtert worden; denn ihr in erster Linie verdankt das Silicagel die Bemühungen um seine technische Verwendung.

In der Dissertation von Patrick (54), die wohl den Ausgang besonders der amerikanischen Silicagel-Patente und -Arbeiten bildet, wird die Adsorption von Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd und Ammoniak untersucht. Ray (63) studiert die Aufnahme von NO₂ und Miller (48) gibt die Adsorptionskurven für die meisten organischen Lösungsmittel wieder und beschreibt die technische Anwendung des Gels zur Lufttrocknung, Wiedergewinnung von Lösungsmitteln und Trennung von Gasen.

Die Porenkiesel.

(Tabaschir und Kieselgur.)

Von den natürlichen aktiven Formen der Kieselsäure ist der Kieselgur die wichtigste; daneben findet gerade in letzter Zeit der Tabaschir, eine stark verkieselte pflanzliche Gerüstsubstanz, häufige Erwähnung. Als dritte Art beschreibt Tucan (76) ein mineralisches Vorkommen äußerst fein verteilter Kieselsäure, das mit Wasser milchige Suspensionen gibt.

Die in der Literatur beschriebene Wirksamkeit des Kieselgurs beschränkt sich im wesentlichen auf seine Adsorption aus grob dispersen Lösungen, nämlich Rohzucker- und Farbstofflösungen. Die reinigende Kraft des Kieselgurs wird durch Schmelzen, z. B. mit Natriumchlorid (10), erhöht und kann in der Zuckerraffinerie mit Vorteil zur Adsorption der schleimigen Gummi- und Pektinstoffe verwendet werden, und zwar vor Zugabe der aktiven Kohle, da die Verstopfung der Poren der aktiven Kohle mit diesen Schwebestoffen ihre Regenerierbarkeit erschwert, wogegen der Kieselgur als anorganischer Stoff gut wiederbelebt werden kann (32, 52, 72, 78). Honig (31) unterscheidet zwischen der klarenden Wirkung des Kieselgurs und der entfärbenden der aktiven Kohle. Eine klarende Wirkung ist auch die Trennung ölicher Emulsionen, wie z. B. von Milch, und die in der Laboratoriumspraxis häufig angewandte Zugabe von Kieselgur bei der Filtration feiner Niederschläge und Trübungen (z. B. Hefetrübung) (8, 83).

Neben dieser „mechanischen“ Adsorptionsfähigkeit hat aber Kieselgur zweifellos eine wenn auch be-

schränkte Adsorptionsfähigkeit für molekular-dispers gelöste Stoffe. Wir behandelten ein mit Salzsäure und Kaliumchlorat von basischen und organischen Substanzen befreites und bei 350° getrocknetes Kieselgur mit einer Lösung von Essigsäure in Gasolin entsprechend Tabelle 1; ein Vergleich dieser Zahl mit den übrigen der Tabelle 1 zeigt, daß der Kieselgur zwar dem Quarz und Quarzglasplaster überlegen, aber dem Silicagel unterlegen ist.

Der Tabaschir wurde in letzter Zeit von Woltter (82) eingehender beschrieben¹⁸⁾. Die Aufnahmefähigkeit für Aceton- und Benzoldampf wird mit etwa 85% bzw. 35% angegeben, wogegen der Kieselgur und ähnliche dichtere SiO₂-Arten weniger als 7% Aceton aufnehmen.

Das unspezifische, lediglich auf einer günstigen Oberflächenentwicklung beruhende Aufnahmevermögen ist auch noch anderen Silikaten eigen. Schon die Zusammensetzung des Kieselgurs, der neben 1,5–3% Al₂O₃ durchschnittlich nur 81–91% SiO₂ enthält (41, 14) möchte zu einem Vergleich mit dem Adsorptionsvermögen verschiedener Tone ermuntern. Es adsorbieren z. B. bestimmte Tone bis zu 27% ihres Gewichtes an Benzol und bis zu 41% an Aceton und die merkwürdige, scheinbar selektive Wirkung vieler Bleicherden ist allgemein bekannt. Eine derartige Erweiterung unserer Betrachtungen würde aber den Rahmen dieser Arbeit zu stark erweitern.

Die technische und wissenschaftliche Bedeutung der aktiven Kieselsäuren.

Das besonders starke Adsorptionsvermögen für Wasser; das erhebliche, aber fast unspezifische Adsorptionsvermögen dieser Stoffe in ihren besten, capillar dispersen Formen für Gase; das mit der aktiven Kohle verglichen, nur bescheidene Adsorptionsvermögen für molekular-dispers gelöste Stoffe (soweit keine Ionenadsorption in Betracht kommt); das spezifische Adsorptionsvermögen insbesondere in nichtwässerigen Lösungen für (basische) kolloide, und das unspezifische gewissermaßen filtrierende für größer disperse Stoffe umgrenzen die Möglichkeiten ihrer Verwendbarkeit für technische und wissenschaftliche Zwecke. — Als solche werden immer wieder die folgenden genannt:

1. Adsorption und Trennung von Gasen und Dämpfen aus Gasgemischen (Schwefeldioxyd, Stickstoffdioxyd, Kohlenwasserstoffe, Trocknung von Gasen, Wiedergewinnung von Lösungsmitteln). (1a, 4, 14, 22, 23, 25, 28, 30, 37, 44, 48, 53, 54, 58, 62, 63, 79, 86).
2. Raffination von Petroleum (29, 36, 43, 44, 73, 77, 83).
3. Katalytische Wirkungen (als Katalysator oder Katalysatorträger) (9, 17, 24, 39, 41, 44, 49, 70, 79, 86).

Zugleich gestaltet diese Umgrenzung der adsorptiven Eigenschaften eine Stellungnahme bezüglich der Vorzüge und Nachteile der aktiven Kieselsäuren gegenüber den aktiven Kohlen, welche wegen des höheren Preises des Silicagels immer sorgsamster Abwägung bedürfen.

Die Konkurrenzmöglichkeit beider Adsorbentien findet sich vor allem bei dem ersten Arbeitsgebiet. Die Vorteile der aktiven Kieselsäure liegen neben ihrem teilweise höheren Adsorptionsvermögen [z. B. für Benzoldampf, s. (28)] auch in der ungefährlichen und billigen Handhabung des Gels. Die aktive Kohle neigt bei höherer Temperatur zur Verbrennung; Luft muß deshalb z. B. beim Ausblasen von Kohlenwasserstoffen sorgsam ferngehalten werden, Stickoxide können an aktive Kohle überhaupt nicht gebunden werden und als Sauerstoff-

überträger bei katalytisch zu beschleunigenden Verbrennungen kann die Kohle natürlich nicht benutzt werden. Dafür wieder ist das Adsorptionsvermögen des Silicagels sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit¹⁴⁾, und seine Trocknung langwierig und kostspielig; es ist auch temperaturempfindlicher bzw. altert leichter und kann deshalb weniger oft mit Nutzen regeneriert werden.

Die Raffination von Petroleum ist eine fast ausschließliche Domäne des Silicagels und seiner Verwandten. Das starke Adsorptionsvermögen der Kohle für hochmolekulare Kohlenwasserstoffe usw.¹⁵⁾ läßt ein spezifisches für kolloide Fremdstoffe, die in diesen Kohlenwasserstoffen gelöst sein mögen, kaum in Erscheinung treten. Die Kieselsäuren dagegen mit ihrer bescheidenen Adsorptionskraft für molekular gelöste Stoffe können unbehindert von jenen Kohlenwasserstoffen ihr Adsorptionsvermögen kolloid gelösten Stoffen gegenüber entwickeln.

Zweifellos liegt in dieser Form einer spezifischen Wirkung der Keim zu noch manchen anderen Verwendungsmöglichkeiten der aktiven Kieselsäuren, insbesondere auf biologischem Gebiet, auf dem im übrigen, sei es mit Kieselsäure, sei es mit verschiedenen Silikaten, erfolgversprechende Versuche in dieser Richtung bereits vorliegen. [Über selektive Adsorption von Enzymen u. dgl. siehe Willstätter (81), Zunn (85), Fodor (21).]

Bezüglich der katalytischen Wirksamkeit der Kieselsäure, die sich sowohl bei ihrer unmittelbaren wie bei mittelbaren Verwendung, d. h. sowohl als Katalysator wie Katalysatorträger äußern soll, ist eingehender wohl nur die wasserentziehende Wirkung des aktiven Gels bei Gewinnung von Estern und Aminen (9, 49), sowie die Verwendung des Gels als Überträger von Sauerstoff und Wasserstoff bei katalytischen Oxydationen (41, 17) und Reduktionen (39) studiert worden. Man kann darüber streiten, ob Wirkungen dieser Art noch als katalytische bezeichnet werden können; es sind aber keine anderen Vorschläge eingehender begründet worden. Bezüglich eines besonderen technischen Effektes bei solcher Verwendung des Gels ist etwas Sichereres darum nicht zu sagen.

[A. 315.]

Literaturverzeichnis.

Zitate des chemischen Centralblattes. — *) bedeuten Patente.

- (1) Aarnio, C. 1925, II, 525.
- (1a) Almquist, Gaddi u. Graham, C. 1926, I, 199.
- (2) Bachmann u. Brieger, Koll.-Ztschr. 39, 334 [1926].
- (3) von Baerle, C. 1916, I, 863 *).
- (4) Berlu. Urban, C. 1923, I, 1208.
- (5) Berlu. Pfanmüller, C. 1925, I, 208.
- (6) Bhatnagar u. a., C. 1926, I, 32; C. 1923, I, 427.
- (7) Braesco, C. 1919, I, 906.
- (8) Bruhns, C. 1921, IV, 314, 1077.
- (9) Brown u. Reid, C. 1924, II, 1681.
- (10) Calwert u. a., C. 1924, II, 2299 *).
- (11) Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. Schering), C. 1926, I, 1691 *).
- (12) Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. Schering), C. 1926, II, 931 *).
- (13) Dhar, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 155, 303 [1926].
- (14) Durocher, C. 1923, II, 725.

¹⁴⁾ Wie sehr diese Eigenschaft die Verwendungsfähigkeit des Gels für die Adsorption von Gasen beeinträchtigt, mag die leicht wiederholbare Beobachtung von Patrick (60) erläutern. Ein mit Gasolin beladenes Gel wird mit H₂O überschichtet. Hierbei gibt das Gel vollständig das Gasolin in flüssiger Form wieder ab und nimmt an seiner Stelle Wasser auf.

¹⁵⁾ Über die Adsorption kohlenstoffreicher Nichtelektrolyte siehe Michaelis, C. 1920, I, 230.

¹⁸⁾ Siehe auch: Rakusin (65).

- (15) Ebler, C. 1911, II, 429.
 (16) Elektro-Osmose A.-G., C. 1924, II, 1500 *).
 (17) Farb.-Fabr. vorm. F. Bayer, C. 1924, I, 1576 *).
 (18) Farb.-Fabr. vorm. F. Bayer, C. 1925, I, 274 *).
 (19) Farb.-Fabr. vorm. F. Bayer, C. 1924, I, 508 *), II, 2077 *).
 (20) Falls u. Firth, C. 1925, I, 2061.
 (21) Fadoe u. Rosenberg, C. 1926, I, 331.
 (22) Furneß, C. 1924, I, 115.
 (23) Frydlander, C. 1925, I, 147.
 (24) Gruhl, C. 1926, II, 1385.
 (25) Guichard, C. 1922, III, 861.
 (26) Herrmann, G. m. b. H., C. 1924, II, 2289 *).
 (27) Hilditch, C. 1924, I, 952 *), 2811 *).
 (28) Hoffert, C. 1925, II, 2333.
 (29) Holleman, C. 1924, II, 263.
 (30) Holmes u. Anderson, C. 1925, I, 2461, s. a. Chem.-Ztg. 1926, 507.
 (31) Honig, C. 1926, II, 1797.
 (32) Hoodleß, C. 1926, II, 1165 *).
 (33) I. G. Farbenindustrie A.-G. (Stoewener), C. 1926, II, 287 *).
 (34) International Filter Co. (Chicago), C. 1926, II, 929 *).
 (35) Jones, C. 1925, I, 2155.
 (36) Koetschau, C. 1924, II, 1144.
 (37) Krull, C. 1926, II, 1084.
 (38) Kyropoulos, C. 1917, II, 450.
 (39) Latshaw u. Reyerson, C. 1925, I, 2360.
 (40) Lenher, C. 1918, II, 604.
 (41) Lotti, C. 1904, II, 471.
 (42) R. H. McKee, New York, C. 1922, IV, 663 *).
 (43) Marcus, C. 1914, II, 1080 *).
 (44) Meyer, C. 1924, I, 1701, II, 135.
 (45) Meyer, C. 1924, II, 135.
 (46) Michael & Co., Berlin, C. 1922, II, 686 *).
 (47) Michael & Co., Berlin, C. 1923, IV, 51 *).
 (48) Miller, C. 1922, II, 309.
 (49) Milligan, Chappell u. Reid, C. 1924, II, 1766.
 (50) National Benzole Association, England, C. 1925, I, 1358 *).
- (51) National Benzole Association, England, C. 1925, II, 849 *).
 (52) A. Norit Matschappij, Amsterdam, C. 1924, II, 2299 *).
 (53) Ott, C. 1926, I, 191.
 (54) Patrick, Diss. Göttingen 1914.
 (55) Patrick, C. 1921, IV, 1169 *).
 (56) Patrick u. Greider, C. 1925, II, 1735.
 (57) Patrick, C. 1920, III, 786.
 (58) Patrick u. Long, C. 1925, I, 2156.
 (59) Patrick u. Grimm, C. 1922, III, 19.
 (60) Patrick u. Jones, C. 1925, I, 1285.
 (61) Patrick u. Eberman, C. 1925, I, 1688.
 (62) Patrick u. Opdycke, C. 1925, II, 712.
 (63) Ray, C. 1925, I, 1284.
 (64) Ray, C. 1923, III, 1382.
 (65) Rakusin, C. 1926, II, 1385.
 (66) Ruff, C. 1926, I, 1780, 2657, 2306, 605.
 (67) Scherrer, C. 1919, I, 322.
 (68) Schwarz, C. 1920, I, 724.
 (69) Schwarz, C. 1921, I, 68.
 (70) Silica-Gel Corporation, C. 1926, I, 3266 *).
 (71) Silica-Gel Corporation (Patrick), C. 1925, I, 1355 *).
 (72) Singer, C. 1926, I, 2028.
 (73) Singer, C. 1924, I, 2222.
 (74) Somerville, C. 1924, II, 2289 *).
 (75) Testoni, C. 1926, I, 2891.
 (76) Tucan, C. 1912, II, 16.
 (77) Waterman u. Perquin, C. 1925, II, 2302.
 (78) R. C. Williams, C. 1926, I, 1728 *).
 (79) E. C. Williams, C. 1924, II, 381.
 (80) A. M. Williams, C. 1913, II, 1786.
 (81) Willstätter, Naturwiss. 1926, S. 939.
 (82) Wolter, Ztschr. angew. Chem. 39, 1233 [1926]; Chem.-Ztg. 50, 723 [1926].
 (83) Wood, Sheely u. Trusty, C. 1926, I, 2990, 218.
 (84) Zinkeisen, C. 1921, IV, 812.
 (85) Zunz, C. 1913, II, 1997. — (86) C. 1922, II, 787.

[A. 315.]

Darstellung von kompaktem und kolloidem Molybdänmetall.

Von E. WEDEKIND und O. JOCHEM.

Aus dem Chemischen Institut der ehemaligen deutschen Universität Straßburg.

(Eingeg. 16. Nov. 1926.)

Vor einer Reihe von Jahren hat der eine von uns ein Verfahren zur Darstellung von Zirkoniummetall nach dem sogenannten Calciumverfahren angegeben¹⁾, welches zu einem 97.-98% igen Metall führte, dessen chemische und physikalische Eigenschaften ausführlich beschrieben wurden. In der Zwischenzeit ist dieses Verfahren auf eine Reihe von anderen Metalloxyden, die mehr oder weniger schwer reduzierbar sind, übertragen worden, wie auf das Titan, Thorium, Vanadium, Uran und Molybdän. Hier soll ausschließlich von einer bequemen Darstellung von kompaktem Molybdän und außerdem von der Gewinnung von kolloidem Molybdän nach einem anderen Verfahren die Rede sein.

Es gibt zwar bereits eine ganze Reihe von Verfahren²⁾ zur Darstellung von Molybdänmetall. Die Herstellung eines mehr oder weniger reinen pulverförmigen Molybdänmetalles bereitet schon deswegen keine über-

¹⁾ LIEBIGS Ann. 395, 149 ff. [1910].²⁾ Es sei hier verwiesen auf die ziemlich ausführlichen Angaben in Abegg's Handbuch der Anorganischen Chemie IV, 2, 1, S. 494, in welcher die Literatur bis zum Jahre 1919 behandelt ist, sowie auf verschiedene Patente, z. B. D. R. P. 337 961, Franz. Pat. 552 669, Oesterr. Pat. 88 383, Amer. Pat. 1 508 629 aus den folgenden Jahren.

mäßigen Schwierigkeiten, weil die zur Reduktion benutzten Oxyde Molybdän-6-oxyd- und Molybdän-4-oxyd im Gegensatz zu den Oxyden der seltenen Erden, wie z. B. des Zirkonioxydes, aber auch der in Betracht kommenden Vanadinoxide verhältnismäßig leicht zu reduzieren sind. So kann man schon ein pulveriges Molybdänmetall aus den beiden Oxyden durch Erhitzen im Wasserstoffstrom gewinnen. Die Darstellung von kompaktem bzw. geschmolzenem Molybdänmetall ohne nachträgliche Schnellverfahren ist aber schon schwieriger, besonders wenn es für Laboratoriumszwecke auf ein möglichst einfaches Verfahren ankommt, das keine umständliche Apparatur erfordert. Calciummetall ist schon früher einmal zur Reduktion verschiedener Metalloxyde benutzt worden, aber nur in Dampfform: A. Burggraeff beschreibt in seiner Dissertation ein entsprechendes Verfahren, mit dem man aber im allgemeinen nur sehr geringe Mengen des betreffenden Metalls erhalten kann. Einzelne Oxyde wie das Thoriumoxyd widerstehen auch der Reduktion mit Calciumdampf; andere werden in nicht genügender Reinheit erhalten. Das Verfahren unter Anwendung von Calciumspänen unter den in der oben erwähnten Abhandlung bereits beschriebenen Versuchsbedingungen, liefert zwar kein absolut reines Molybdänmetall, hat aber