

Beren Mengen nachweisbaren inaktiven Elemente noch keine Unterscheidungen zulassen.

Zusammenfassung.

1. Eine Unterteilung der Vorgänge bei der Abscheidung kleiner Substanzmengen mit kristallinen Niederschlägen in eigentliche „Fällung“ und in „Adsorption“ erscheint zweckmäßig. Die „Fällung“ verläuft unabhängig von den Fällungsbedingungen und wird bedingt durch isomorphe oder isodimorphe Mischkristallbildung.

2. Die Adsorption ist weitgehend abhängig von den Bedingungen der Niederschlagsbildung. Sie wird durch

die früheren Fällungs- und Adsorptionsregeln (Fajans und Paneth) nicht genügend erfaßt.

3. Der neuere Adsorptionssatz (Hahn) kommt durch Berücksichtigung der Ladung des Niederschlags den tatsächlichen Verhältnissen näher, aber auch der Adsorptionssatz kann die Gesamtheit der Vorgänge nicht restlos erklären.

4. Das, was man gemeinhin als Adsorption beobachtet, ist vielmehr die Summe von mindestens zwei Vorgängen, einer momentanen Adsorption und einer zeitlichen Adsorption (L. Imre). Beide Vorgänge lassen sich unter gewissen Umständen leicht nebeneinander verfolgen. [A. 102.]

Adsorption leicht- und schwerlöslicher Elektrolyte an oberflächenreichen Niederschlägen¹⁾.

Von Dr. L. IMRE, Berlin-Dahlem.

Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 23. Juli 1930.)

Von den Adsorptionserscheinungen haben für den Chemiker wohl diejenigen Vorgänge eine besondere Bedeutung, die sich an der Grenzfläche fest-flüssig abspielen. In den meisten Fällen — vor allem beim analytischen Arbeiten —, besteht die feste Phase aus einem Niederschlag von mehr oder weniger kristalliner Struktur, während die flüssige Phase in Form einer Elektrolytlösung vorliegt. Im folgenden wird von Adsorptionsprozessen in solchen Systemen die Rede sein.

Das Wesen dieser Vorgänge ist im einzelnen noch nicht ganz aufgeklärt. Viele Erfahrungen haben gelehrt, daß einerseits der Oberflächengröße und -ladung²⁾, andererseits der Schwerlöslichkeit der Verbindung des zu absorbierenden Ions mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Niederschlages³⁾, sowie auch der Zusammensetzung des Lösungsmittels eine wichtige Rolle zukommt; doch werden durch diese Faktoren allein die oft sehr verwickelten Oberflächenerscheinungen noch nicht restlos erfaßt. Man hat es hier nur selten mit einem einzigen Vorgang zu tun, so daß also die einzelnen Stufen gegeneinander abgetrennt werden müssen. Ein Charakteristikum ist der zeitliche Verlauf der Vorgänge, den Verf. in den letzten Jahren systematisch untersucht hat.

Der Ausgangspunkt waren Beobachtungen von K. Fajans und K. v. Beckerath⁴⁾ über die Adsorption von radioaktivem Blei an Silberhalogeniden, die später vom Verf.⁵⁾ im Institut von Prof. O. Hahn bestätigt wurden. Es hat sich nämlich gezeigt, daß das Blei (als ThB) an kolloidem Silberbromid nicht nur wesentlich stärker als am Silberchlorid adsorbiert wird, sondern auch stärker als am Silberjodid. Bei der viel größeren Oberflächenentwicklung von Silberjodid gegenüber

Silberbromid und der geringeren Löslichkeit von PbJ_2 gegenüber $PbBr_2$ war diese Beobachtung selbst unter Berücksichtigung der schwächer polaren Natur des Silberjodides nicht zu verstehen.

Die Untersuchungen des Verfassers über den Einfluß der Zeit auf solche Adsorptionsvorgänge zeigen nun, daß die Adsorption von Blei (ThB) an besonders oberflächenreichem Silberjodid sehr lange zunimmt (Abb. 1, obere Kurve⁶⁾), obgleich sich die Oberfläche und damit

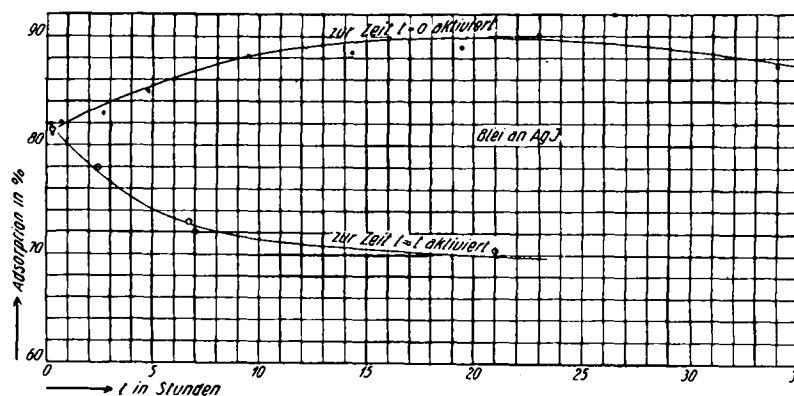


Abb. 1.

Adsorption von Blei (PbB) an Silberjodid als Zeitfunktion.

die Adsorptionsfähigkeit infolge Koagulation zunehmend vermindern (Abb. 1, untere Kurve).

Dieser Befund läßt sich offenbar mit den Erfahrungen über die im allgemeinen sehr große Geschwindigkeit der reinen (Ionen-) Adsorptionsvorgänge nicht in Einklang bringen. In den Fällen, wo man eine solche langsame Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes findet⁷⁾, neigt man im allgemeinen zu der Ansicht⁸⁾, daß an der Oberfläche eine chemische oder topochemische Reaktion stattfindet (etwa als Übergang zur festen Lösung). Von dieser Annahme ausgehend, sollen die hier gefundenen Zeitvorgänge gleichzeitig im Zusammen-

¹⁾ Allgemeiner Vortrag in der Fachgruppe für analytische Chemie des V. d. Ch. in Frankfurt a. M., am 13. Juni 1930.

²⁾ O. Hahn, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2015 [1926]; Naturwiss. 14, 1197 [1926].

³⁾ Fällungs- und Adsorptionsregeln von Fajans und Paneth, Physikal. Ztschr. 15, 924 [1914]; Ztschr. physikal. Chem. 89, 513 [1915]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 3486 [1913] u. 48, 700 [1915]; vgl. auch O. Hahn, l. c.

⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. A 97, 496 [1921].

⁵⁾ Ebenda 106, 60 [1930].

⁶⁾ Die Bezeichnungen „zur Zeit $t = 0$ aktiviert“ und „zur Zeit $t = t$ aktiviert“ in Abb. 1 beziehen sich darauf, daß die Adsorptionssysteme im ersten Falle gleich bei der Herstellung, im zweiten Falle erst kurz vor dem Filtrieren mit dem Blei (ThB) versetzt wurden.

⁷⁾ Vgl. z. B. A. Lottermoser und A. Rothe, Ztschr. physikal. Chem. 62, 359 [1908]. Th. W. Richards, Ch. F. Mc. Caffrey und H. Bisbee, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 28, 81 [1901] usw.

⁸⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 230.

hang mit den oben erwähnten, bei den Silberhalogeniden beobachteten anomalen Adsorptionswerten erklärt werden.

Die Ionen der Lösung — z. B. Pb^{2+} -Ionen — verteilen sich zunächst zwischen der Grenzschicht und dem Inneren der Lösung nach einer gewissen Wahrscheinlichkeit⁹⁾ als bewegliche Ionen. Solange Oberfläche und Zusammensetzung der Lösung unverändert bleiben, ändert sich auch diese Wahrscheinlichkeit nicht; und wenn Pb^{2+} -Ionen aus der Lösung irgendwie entfernt werden, stellt sich das Gleichgewicht zwischen den zurückgebliebenen Ionen sehr schnell wieder nach demselben Verhältnis ein, wie vorher. Diese Art Ionenverteilung, die sehr rasch erfolgt, wollen wir als „primäre“ oder „momentane“ Adsorption bezeichnen.

Bei den oben skizzierten langsameren Adsorptionsvorgängen findet man nun einen sehr ausgeprägten Zusammenhang mit der Oberflächenänderung¹⁰⁾. Diese letztere besteht in einer Vergrößerung der Teilchen mit einer, von den strukturellen Eigenschaften des Adsorbens und dessen Löslichkeit abhängenden Geschwindigkeit. Die Oberflächenabnahme und die damit verbundene Kristallisation müssen wir uns als einen durch die gesättigte Lösung hindurchgehenden Vorgang vorstellen, derart, daß an gewissen „aktiven“ Stellen der Oberfläche die Gitterbestandteile (in dem obigen Falle z. B. Ag^+ -Ionen) in Lösung gehen können, um sich an anderen regelmäßigeren, energieärmeren Stellen wieder abzuscheiden. An solchen „Aktivstellen“ kann nun eine Austauschreaktion stattfinden, indem das in der Grenzschicht befindliche adsorbierte Ion (z. B. Pb^{2+}) molekül- oder quasi-molekular an dem zurückgebliebenen Gitterbestandteil (am J') fixiert wird.

Wir wollen nun zwei typische Fälle betrachten: a) das so entstandene Gebilde (etwa Molekül) ist sehr schwer löslich, b) es ist sehr leicht löslich. Im Falle a) wird es nicht oder sehr langsam in die Lösung zurückgehen, kann sich also an einem späteren Ionengleichgewicht nicht mehr beteiligen. Das Ionengleichgewicht selbst stellt sich aber — insofern die Oberfläche inzwischen noch nicht stark abgenommen hat¹¹⁾ — zuungunsten der Grenzschicht ein, da beim Austausch die Grenzschicht an Adsorptionsvermögen verarmt ist. Die Gesamtadsorption — die wir etwa „integrale“ Adsorption nennen können — nimmt also mit der Zeit zu, mit einer — im Vergleich zum primären Ionenvorgang — kleineren Geschwindigkeit.

Im Falle b) werden die auf Kosten der Oberflächenenergie entstandenen adsorbierten „Moleküle“ schnell zurückgelöst, in der Lösung also wieder dissoziiert. Die Gesamtzahl der beweglichen Ionen im ganzen System bleibt also unverändert, nur die Wahrscheinlichkeit für ihre Verteilung wird mit der Zeit kleiner, entsprechend der Oberflächenabnahme. Die Adsorption nimmt also

hier von Anfang an ab: „momentane“ und „integrale“ Adsorption sind in diesem Falle praktisch gleich.

Aus Abb. 2 ersieht man in der Tat, daß die Adsorption des leichtlöslichen Actiniumjodids¹²⁾ an Silberjodid von Anfang an abnimmt und die Adsorptions-

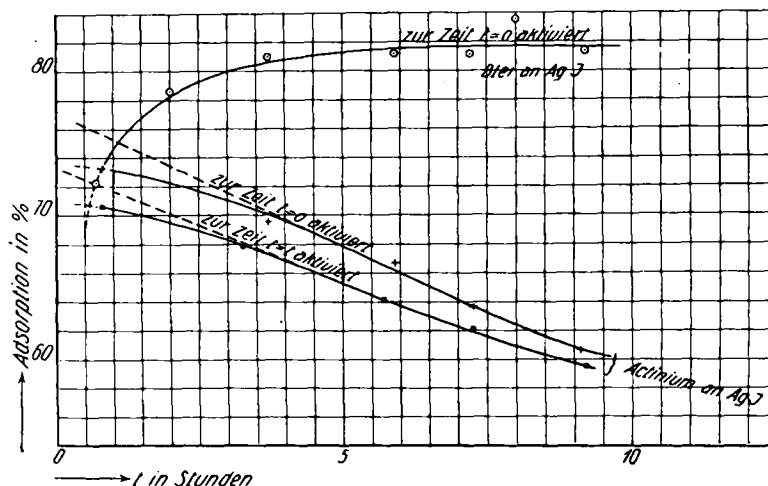


Abb. 2. Adsorption von Actinium an Silberjodid als Zeitfunktion (Blei-Kurve zum Vergleich beigelegt).

werte vollkommen unabhängig davon sind, wie lange das Actinium sich in dem Adsorptionssystem befindet¹³⁾; die Adsorption des schwerlöslichen PbJ_2 dagegen nimmt stundenlang zu.

Als weitere Folgerung ergibt sich, daß der Unterschied in der Adsorption einer leichtlöslichen und einer schwerlöslichen Substanz zugunsten der letzteren, insbesondere bei den Niederschlägen groß sein muß, deren Oberfläche schnell abnimmt (große Zahl von „Aktivstellen“ pro Flächeneinheit). Besonders interessant sind die Erscheinungen beim Bromsilber (Abb. 3). Hier kann man am Anfang — wo sowohl die absolute Oberflächengröße als auch die Geschwindigkeit

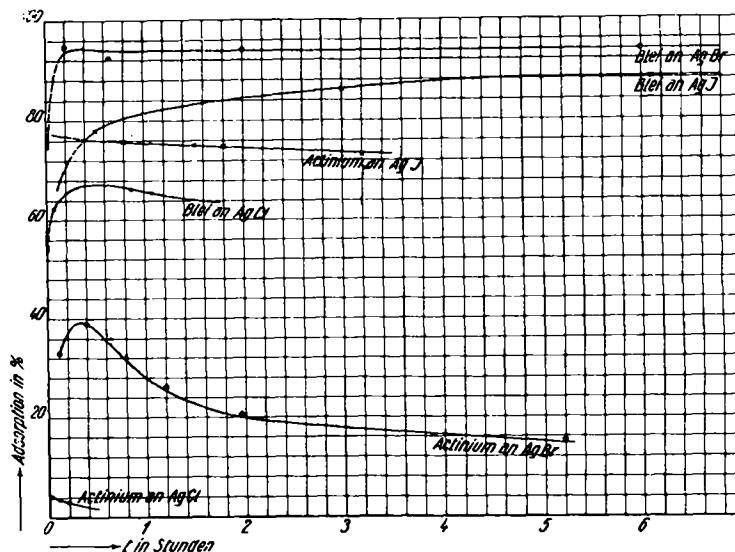


Abb. 3. Adsorption von Blei und von Actinium an den drei Silberhalogeniden.

⁹⁾ Auf diese Wahrscheinlichkeit und überhaupt auf die ganze, hier nur in der Kürze skizzierte Problemstellung soll demnächst in der Ztschr. physikal. Chem. näher eingegangen werden.

¹⁰⁾ L. Imre, l. c. 54.

¹¹⁾ Die Bildung von Molekülen an der Oberfläche — in Bruchteilen der Gesamtmenge des Adsorbendums ausgedrückt — bedeutet nicht soviel, daß sich auch die Gesamtoberfläche in demselben Verhältnis verringert hat.

ihre Abnahme bedeutend ist — unter entsprechenden Versuchsbedingungen noch eine Zunahme auch in der

¹²⁾ Das Actinium — bei diesen Versuchen als $MstH_2$ vorliegend — ist das höhere Homologe des Lanthans.

¹³⁾ Der geringe Unterschied (1,5 bis 2%) zwischen den beiden Actiniumkurven der Abb. 2 ist in den etwas verschiedenen Versuchsbedingungen begründet. Vgl. hierüber die demnächst erscheinende ausführlichere Arbeit in der Ztschr. physikal. Chem.

Adsorption des Actiniums beobachten; darauf folgt aber bald eine auffallend schnelle Desorption (hervorgerufen teils durch die Abnahme der primären Ionenadsorption, teils durch die schnelle Rücklösung der entstandenen „Moleküle“). Anders verhält sich das Blei: die PbBr_2 -Moleküle werden sehr langsam zurückgelöst (ihre „Lebensdauer“ an der Oberfläche ist sehr groß), während die verhältnismäßig schnelle Oberflächenabnahme zur Bildung neuer „Moleküle“ führt. Die Gesamtadsorption steigt demzufolge rasch in die Höhe und nimmt stundenlang nicht merklich ab, obgleich sich die Oberfläche inzwischen sehr stark vermindert hat. Beim Silberchlorid findet man ähnliche Verhältnisse bei den Adsorptionsvorgängen.

In Übereinstimmung mit den oben skizzierten Vorstellungen findet man schließlich (Abb. 3), daß die auf das Actinium bezüglichen Adsorptionswerte in der Reihenfolge der Oberflächengröße und -ladung zunehmen ($\text{AgCl} \rightarrow \text{AgBr} \rightarrow \text{AgJ}$). Dieser Umstand ist wohl so zu deuten, daß bei so leichtlöslichen Adsorbenda, wie den Actiniumhalogeniden, die ganze Adsorptionsschicht praktisch nur aus Ionen besteht; eine solche reine Ionenadsorption indiziert nur die augenblicklichen Oberflächenzustände („momentane“ und „integrale“ Adsorption fallen — wie oben erwähnt — zusammen).

Die Reihenfolge der Ladung der Silberhalogenide — unter denselben Bedingungen, z. B. des Halogenidüberschusses, ausgefällt — bedeutet natürlich nicht soviel, daß auch die polaren Eigenschaften in dieser Reihenfolge zunehmen. Die Ladung hängt — außer von der polaren Natur — auch von der Löslichkeit des festen Salzes ab. Der zahlenmäßige Zusammenhang mit der Löslichkeit steht noch nicht fest, es scheint aber wahrscheinlich zu sein, daß man hier mit dem Logarithmus der

Löslichkeit zu rechnen haben wird. Berücksichtigt man nun diesen Faktor, so kommt man zu der Folgerung, daß bei gleicher Löslichkeit das Silberchlorid die größte, das Silberjodid die kleinste Oberflächenladung hat. Aus derartigen — vorläufig noch recht ungenauen — Abschätzungen scheint hervorzugehen, daß das Silberbromid in bezug auf seine polare Natur dem Silberchlorid wesentlich näher steht als dem Silberjodid.

Die obigen Vorstellungen haben sich auch im Falle anderer leichtlöslicher Adsorbenda und auch in anderen Systemen als vorteilhaft erwiesen. Strengere, quantitative Untersuchungen scheinen allerdings darauf hinzuweisen, daß die Bedeutung der Schwerlöslichkeit der Adsorptionsverbindung in der hier dargestellten Rücklösungsgeschwindigkeit noch nicht ganz erschöpft ist. Über dieses Problem sind weitere Versuche im Gange.

Zusammenfassung.

Bei den Adsorptionserscheinungen an oberflächenreichen Niederschlägen hat man es im allgemeinen mit zwei Vorgängen zu tun: Der primäre Vorgang („momentane“ Adsorption) ist eine Ionenadsorption, die von der Ladungsbetätigung der Oberfläche und von der Wertigkeit des zu adsorbierenden Ions abhängt. Der zweite Vorgang besteht in einer Molekülbildung und Rücklösung der entstandenen Moleküle an der Grenzfläche, wobei einerseits die Geschwindigkeit der Oberflächenabnahme, andererseits die Schwerlöslichkeit der betreffenden Adsorptionsverbindung ausschlaggebend sind.

Das Resultierende der beiden Effekte („integrale“ Adsorption) kann unter Umständen — selbst bei einer abnehmenden Oberfläche — einen mehrere Stunden lang zunehmenden Gang ergeben. [A. 103.]

Die technische Gewinnung von wasserfreiem Aluminiumchlorid.

Von Dr. C. WURSTER, I. G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen a. Rh.

Vorgetragen in der Fachgruppe für anorganische Chemie auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Frankfurt a. M.
am 11. Juni 1930.
(Eingeg. 12. Juni 1930.)

Die erste Herstellung von wasserfreiem Aluminiumchlorid erfolgte im Jahre 1825 durch Oerstedt¹⁾ durch Überleiten von Chlor über ein erhitztes Gemenge von Aluminiumoxyd und Kohle. Diese Herstellungsweise hat später eine Reihe von Abänderungen erfahren, vor allem hinsichtlich der Wahl des Reduktionsmittels. Statt Kohle im weitesten Sinn des Wortes wurden kohlenstoffhaltige Verbindungen, wie Stärke²⁾, Petroleum³⁾, Zucker⁴⁾ u. dgl., verkocht, und so ein Reduktionsmittel mit großer Oberfläche geschaffen. Auch gasförmige oder dampfförmige Reduktionsmittel, wie Chlorkohlenstoff⁵⁾, Naphthalin⁶⁾, Chlornaphthalin⁷⁾, Kohlenoxyd⁸⁾, Phosgen⁹⁾, Schwefelkohlenstoff¹⁰⁾, Schwefelchlorür¹¹⁾, Wasserstoff¹²⁾, Thionylchlorid¹³⁾ u. dgl., wurden vorgeschlagen.

Praktisch durchgeführt hat zuerst Deville das Verfahren mit Kohle im Zusammenhang mit seiner bekannten Anlage zur Gewinnung von Aluminium¹⁴⁾ durch Reduktion von wasserfreiem Natriumaluminiumchlorid mit Natrium¹⁵⁾.

Mit der Einführung der elektrochemischen Aluminiumgewinnung Ende der 80er Jahre verlor das Aluminiumchlorid seine Bedeutung als Rohstoffbasis für das Devillesche Aluminiumverfahren, erregte aber ungefähr zu derselben Zeit erneutes Interesse durch die Auffindung der Friedel-Crafts'schen Reaktion.

Die chemische Technik hat aber in der folgenden Zeit das Oerstedtsche Verfahren nicht eingeführt, sondern stellte das wasserfreie Aluminiumchlorid durch Einwirkung von Chlor oder Chlorwasserstoff¹⁶⁾ auf metallisches Aluminium her, trotzdem das Aluminium im metallischen Aluminium einen erheblich höheren Wert hat als in der Tonerde. Der Grund hierfür lag

¹⁾ Oefvers K. u. Danske Videnske Selsk. Forh. 1824/25, 15; Jahresber. v. Berzelius 8, 108 [1829]; Pogg. Ann. 5, 132, [1825].

²⁾ L. Wöhler, Liebigs Ann. 53, 423 [1845].

³⁾ Warren, Chem. News 55, 192; Jahresber. 1887, 381.

⁴⁾ Wöhler, Pogg. Ann. 11, 148 [1827].

⁵⁾ Demarcay, Compt. rend. Acad. Sciences 104, 111; Meyer-Wilkens, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20 [1887].

⁶⁾ Faure, Compt. rend. Acad. Sciences 107, 339; Chem. Ztbl. 2888, 1152.

⁷⁾ Warren, Chem. News 55, 192.

⁸⁾ Engl. Pat. 130 626, Amer. Pat. 1 464 373.

⁹⁾ Chauvenet, Compt. rend. Acad. Sciences 152, 187.

¹⁰⁾ Curie, Chem. News 28, 307.

¹¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 26, 1235 [1904]; Chem. Ztbl. 1904, II, 1695.

¹²⁾ D. R. P. 40 393.

¹³⁾ Darzens u. Bourion, Compt. rend. Acad. Sciences 153, 272 [1911].

¹⁴⁾ Ann. Physik. Chem. (3) 46, 438 [1856].

¹⁵⁾ Wurtz, Amtl. Ber. über die Wiener Weltausstellung 1873, III, 657.

¹⁶⁾ Marberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. 22, 2658 [1889].