

Solchen Vorversuchen gemäß habe ich schließlich zwei Versuchsserien angestellt, in denen die Temperatur jeder verwendeten Lösung mit einem Normalthermometer, in Zehntelgraden geteilt, kontrolliert wurde.

Wie die Fig. 5 und 6 zeigen, sind die Messungen recht genau; und man kann nun die Frage aufstellen, inwieweit die Adsorptionskonstante $\frac{1}{n}$ dieselbe sowohl für die positive wie auch für die negative Adsorption ist.

Die Gleichung der Adsorptionsisotherme

$$\frac{x}{m} = \alpha \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

lehrt, daß die x -Werte für jeden c -Wert in konstantem Verhältnis stehen müssen, falls $\frac{1}{n}$ unverändert bleibt.

Tabelle VI

c	10	20	30	40	50	60	70
$x_{\text{pos}} : x_{\text{neg.}}$	17	16	16	17	17	17	17

Tabelle VI gibt diese Quotienten an für die obenstehenden c -Werte, wie man sie direkt aus Fig. 6 ablesen kann.

Es geht hieraus hervor, daß man keine Verschiedenheit in dem $\frac{1}{n}$ Wert nachweisen kann.

Die Ammoniumionen sind in den meisten Fällen auch bestimmt worden, nur eine Versuchsserie ist aber angegeben. Wie man aus Fig. 4a ersieht, zeigen die Werte so große Schwankungen, daß sie in diesem Zusammenhange nur wenig Interesse beanspruchen können.

Auf die theoretische Deutung der negativen Adsorption soll hier nicht eingegangen werden; auf einige gelegentliche Bemerkungen in dieser Richtung verweise ich auf die zweite der oben genannten Abhandlungen in „Det kongelige danske Videnskabernes Selskabs Oversigt“.

Chemisches Laboratorium
der technischen Hochschule Kopenhagen

Die Adsorption der Halogene durch trockenen, gelöschten Kalk.

Von William Arthur Reginald Wilks (Cambridge)¹⁾. (Eing. am 15. Juni 1912)

Während die Wirkung des Chlors auf gelöschten Kalk eingehend untersucht worden ist, hat man hingegen der Einwirkung des Broms nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt. J. Berzelius²⁾ hat als erster beobachtet, daß Brom mit gelöschtem Kalk unter Bildung eines rötlichbraunen Körpers reagiert, der jetzt oft als „Brombleichpulver“ bezeichnet wird. Nimmt man an, daß die Konstitution dieser Verbindung analog der des Bleichpulvers sei, so erscheint es uns schwierig, diese besondere Färbung zu erklären. Es ist wohl bekannt, daß viele Adsorptionsverbindungen, wie z. B. das Stärlkjodid, auffallende Farben besitzen, so daß also der Verdacht begründet war, daß wir auch die Farbe des Brombleichpulvers auf eine ähnliche Weise erklären können. Die Ergebnisse der später zu beschreibenden Experimente sprechen sehr zugunsten dieser Auffassung. Wird eine Lösung von Brom in Tetrachlormethan mit trockenem, gelöschtem Kalk so lange zusammengebracht, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat, so zeigt es sich, daß die Bromkonzentrationen im Kalk und in der Lösung miteinander durch die wohlbekannte Exponentialgleichung für die Adsorption verbunden sind.

Ähnliche Versuche wurden danach mit Jod und Chlor ausgeführt, um deren Wirkung mit jener des Broms zu vergleichen.

Experimente.

Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß Brom von reinem gebranntem Kalk nicht adsorbiert wird. Der in den Experimenten zur Verwendung gelangte gelöschte Kalk wurde frisch aus reinem gebranntem Kalk dargestellt und entweder in einem Vakuumexsikkator oder aber bei 110° getrocknet.

Wenn das in Tetrachlormethan gelöste Brom mit trockenem, gelöschtem Kalk in Berührung gebracht wird, so adsorbiert letzterer allmählich das Brom und nimmt hierbei eine ziegelrote Farbe an; diese Wirkung wird durch häufiges Schütteln sehr gefördert. Das Gleichgewicht wird im Laufe von wenigen Stunden erreicht, wenngleich auch eine sehr schwache Adsorption noch viel längere Zeit darnach weiterhin bemerkt werden kann. Eine derartige schwache Adsorption nach Erreichung des ersten Gleichgewichts wurde von Davis bei der Adsorption von Jod durch Holzkohle beobachtet³⁾, und er erklärt diese Tatsache durch die Annahme, daß die Adsorption an der Oberfläche des festen Körpers mit hoher

¹⁾ Uebersetzt von J. Matula, Wien.

²⁾ Jahresber. 11, 130 (1832).

³⁾ Trans. 91, 1666 (1907).

Geschwindigkeit vor sich geht, worauf unter Bildung einer festen Lösung eine langsame Diffusion in das Innere des festen Körpers erfolgt. Eine ähnliche Erklärung wird auch hier am Platze sein.

Bei den folgenden Versuchen wurde in einer Anzahl zugestöpselter Flaschen je ein Gramm gelöschten Kalkes und je 100 ccm Bromlösung gegeben, wobei dieselben bei Zimmertemperatur häufig geschüttelt wurden. Am Ende einer Stunde wurde die Lösung in der ersten Flasche und nach bekannten Intervallen die Lösungen der anderen Flaschen untersucht; die letzte Flasche wurde fünf Tage lang belassen. Die Konzentration der Lösung ist durch die dem Jodwerte von 10 ccm Bromlösung äquivalente Anzahl von Kubikzentimetern einer Thiosulfatlösung ausgedrückt.

Zeit	Konzentration der Lösung	Zeit	Konzentration der Lösung
1 Stunde	46,6	5 Stunden	46,3
2 Stunden	46,5	6 "	46,3
3 "	46,4	26 "	46,2
4 "	46,5	5 Tage	45,5

Das erste Gleichgewicht ist demnach schon am Ende einer Stunde erreicht, während eine weitere schwache Adsorption noch nach einem Zeitraum von fünf Tagen beobachtet werden kann.

Der Einfluß der Temperatur auf die Adsorption von Brom ist sehr gering; wie aus den folgenden Zahlen, welche sich auf zwei analoge, bei 0° und 16° ausgeführte Versuche beziehen, ersichtlich ist:

Konzentration der Lösung bei 16°	Konzentration der Lösung bei 0°
46,8	46,4

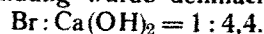
Es findet demnach bei 0° eine etwas stärkere Adsorption als bei 16° statt; der Temperatureinfluß ist aber so geringfügig, daß es absolut unnötig war, in den übrigen Experimenten einen Thermostaten zu verwenden; diese wurden ausschließlich bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Die Ausführung der Experimente geschah in der folgenden Weise: Ein Gramm fein pulverisierten, gelöschten Kalkes wurde in einer trockenen, mit gut schließendem Glasstöpsel versehenen Glasflasche gewogen, und 100 ccm einer Lösung von trockenem Brom in Tetrachlormethan (deren Stärke bekannt war) hinzugefügt. Das Tetrachlormethan wurde vorher über Kalziumchlorid getrocknet und destilliert. In dieser Art wurde eine Reihe ähnlicher Flaschen aufgestellt, wobei dieselben Mengen von Kalk und Bromlösung zur Verwendung kamen und die Kon-

zentration des Broms aber variiert wurde. Die Flaschen wurden ausgiebig geschüttelt und nach 20–24 Stunden die Konzentrationen der Lösungen bestimmt, indem man das Gemisch rasch durch Glaswolle in eine Bürette filtrierte und hierauf 10 ccm vom Filtrat in eine Kaliumjodidlösung laufen ließ und das freigemachte Jod mit einer gestellten Thiosulfatlösung titrierte. Die Bromkonzentrationen im Kalk wurden aus der Stärke der ursprünglichen Bromlösung und der Stärke derselben nach der Berührung mit dem Kalk berechnet. Die Bromkonzentration der Lösung ist in der, für 10 ccm der Lösung, erforderlichen Anzahl Kubikzentimeter von Thiosulfat ausgedrückt, während die Konzentration des Broms im Kalk durch die, dem in 1 g Kalk enthaltenen Brom, äquivalente Menge von Thiosulfat gegeben ist. Die Berechnung der Resultate bezieht sich, wo nichts anderes bemerkt ist, auf Thiosulfat von einer solchen Konzentration, daß 10 ccm Jodlösung (1 ccm = 0,01282 J) 37,4 ccm Thiosulfatlösung entsprechen. Der erste Versuch ergab die folgenden Resultate:

Konzentration des Broms in der Lösung	Konzentration des Broms im Kalk
11,4	114,7
33,95	119,0
56,7	120,4
79,9	118,5
102,5	121,0

Die Konzentration des Broms im Kalk blieb nahezu konstant, während die Konzentration in der Lösung innerhalb weiter Grenzen variierte. Die wahrscheinlichste Erklärung dafür wäre wohl die, daß eine chemische Verbindung gebildet wird, indem schon die in der ersten Flasche enthaltene Brommenge mehr als ausreichend ist, mit dem ganzen Kalk in Reaktion zu treten. Das Molekularverhältnis von Brom zu Kalk in dieser Verbindung würde demnach sein:



Um die Adsorption des Broms vor Erreichung dieser konstanten Verbindung zu untersuchen, wurde eine zweite Versuchsreihe mit einer frischen Sorte von gelöschtem Kalk und viel schwächeren Bromlösungen ausgeführt, welche das folgende Ergebnis hatte:

Konzentration des Broms in der Lösung = C_2	Konzentration des Broms im Kalk = C_1	$C_1/C_2^{\frac{1}{2}}$
3,82	30,7	19,6
9,45	36,3	17,2
13,73	49,2	19,6
22,06	55,1	19,7
38,4	39,7	—

In diesem Falle steigt also immer — die letzte Flasche der Versuchsreihe ausgenommen — die Konzentration des Broms im Kalke mit der Lösung. Die dritte Kolonne gibt uns die aus dem Ausdruck C_1/C_2^n berechneten Zahlen an, wobei der Wert von $n = \frac{1}{3}$ ist. Diese Zahlen

sind auffallend konstant, welche Konstanz entweder durch die Annahme, daß das Brom in fester Lösung im Kalke vorhanden ist, oder aber daß es eine Adsorptionsverbindung eingeht, erklärt werden kann. Die erstere Annahme ist aber unhaltbar, da in diesem Falle das Brom im Kalke in Bruchteilen eines Atoms gelöst sein müßte (vorausgesetzt, daß das Brom sich in Tetrachlorkohlenstoff als Br_2 löst, was sehr wahrscheinlich ist, da das Jod in dem nämlichen Lösungsmittel als J_2 gelöst ist). Es muß daher geschlossen werden, daß Brom und trockener, gelöschter Kalk eine Adsorptionsverbindung eingehen.

Auffallend an dieser Versuchsreihe ist, daß, nachdem die Bromkonzentration im Kalke den Wert 55,1 erreicht hat, bei einem weiteren Anstieg der Konzentration in der Lösung ein plötzlicher Fall auf 39,7 erfolgt. Später werden wir noch sehen, daß die vom Kalk adsorbierte Brommenge unabhängig von der Konzentration der Lösung ein Maximum erreicht (nachdem diese einen bestimmten Minimalwert erreicht hat). Derartige Adsorptionsmaxima wurden auch von G. Schmidt bei seinen Experimenten über die Adsorption von Essigsäure durch Holzkohle beobachtet⁴⁾. Man kann sich auch vorstellen, daß in dem letzten Versuche die Zahl 39,7 das Maximum der Adsorption von Brom in Kalk bedeutet, während der hohe Wert der vorangegangenen Konzentration, 55,1, einem der Erscheinung der übersättigten Lösungen verwandten Phänomen, welches als „Superadsorption“ bezeichnet werden könnte, zuzuschreiben sei. Auch selbst in dem Falle, daß das Brom sich im Zustande einer Superadsorption befindet, gehorchen seine Konzentrationen in der Lösung und im Kalke der Exponentialgleichung $C_1/C_2^{\frac{1}{3}} = k$.

In den beiden vorhergehenden Versuchsreihen wurde Kalk angewendet, der zwei Tage hindurch

im Vakuumexsikkator getrocknet worden war. In der folgenden Versuchsreihe war derselbe vier Wochen lang getrocknet worden.

Konzentration des Broms im Kalk	Konzentration des Broms in der Lösung
2,5	22,7
6,85	26,4
11,7	35,4
15,65	33,3
25,35	31,3
34,85	34,2
44,0	34,6
53,6	33,5

Wenn die Konzentration der Lösung sehr gering ist, so wird das Brom, wie in der letzten Versuchsreihe, adsorbiert, aber die adsorbierte Menge erreicht bald ein Maximum, unabhängig von der weiteren Konzentrationssteigerung der Lösung. Beim ersten Blick würde man annehmen, daß eine chemische Verbindung sich gebildet hat, aber eine kurze Ueberlegung sagt uns, daß, wenn dies der Fall wäre, die Konzentration der Lösung konstant bleiben müßte, während die Konzentration des Broms im Kalke allmählich zunehmen würde; wenn dann der ganze Kalk in die Verbindung sich umgewandelt hätte, müßte die Konzentration im Kalk konstant bleiben und in der Lösung zunehmen. Daher zeigen die obigen Resultate tatsächlich, daß der trockene, gelöschte Kalk Brom adsorbiert, daß aber eine Grenze bald erreicht wird, wenn die Adsorption maximal ist; daher konnte aus der ersten Versuchsreihe, in der das Maximum schon in der ersten Flasche erreicht war, ein irriger Schluß (nämlich, daß die Konstanz der Bromkonzentrationen im Kalke der Bildung einer chemischen Verbindung zuzuschreiben sei) einfach deshalb abgeleitet werden, weil kein Beweis einer vorübergehenden Adsorption vorlag.

Killby hat gezeigt, daß das „Brombleichpulver“ das Brom in dreifacher Form enthält, nämlich als Bromid, Hypobromit und als mehr locker gebundenes Brom; sehr wahrscheinlich als Perbromid, welchem die Verbindung ihre Farbe verdanken soll. Die Bedingungen, unter welchen diese Verbindung zustande kam, sind nicht angegeben, so daß es unmöglich ist, diese Ergebnisse mit denen des Verfassers zu vergleichen. Nach der Meinung des Verfassers zeigen die oben angeführten Experimente, daß die Farbe des „Brombleichpulvers“ nicht einer chemischen, sondern einer „Adsorptionsverbindung“ zuzuschreiben ist. Wenn der Kalk nicht besonders getrocknet wurde, entsteht auch Bromid und Hypobromit; wird das in den obigen

⁴⁾ Diese Tabelle wurde bereits in einer vorhergehenden Mitteilung (Proc. Camb. Phil. Soc. 15, 527 [1910]) veröffentlicht, nur wurden die Zahlen auf die bei allen hier vorkommenden Versuchen zur Verwendung gelangten Thiosulfatlösung umgerechnet. Desgleichen erschien auch die folgende Tabelle in der obigen Publikation.

⁵⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 74, 689 (1910).

Versuchen sich bildende rote Produkt mit ein wenig Wasser geschüttelt, so verschwindet rasch die Farbe und ein Gemenge von Kalziumbromid, Hypobromit und unverändertem Kalk bleibt zurück.

Das Molekularverhältnis von Kalk zu Brom beträgt bei maximaler Adsorption in der letzten Versuchsreihe $\text{Ca}(\text{OH})_2 : \text{Br} = 14,9 : 1$. Hier war der Kalk vier Wochen lang im Vakuumexsikkator getrocknet worden, während in der ersten Serie, wo das Trocknen nur zwei Tage hindurch erfolgte, das Verhältnis $\text{Ca}(\text{OH})_2 : \text{Br} = 4,4 : 1$ war; die Zusammensetzung des Produktes bei maximaler Adsorption erleidet also durch Spuren von Wasser große Aenderungen.

Die Farbe des Kalkes vertiefte sich mit steigender Bromkonzentration aus einem Gelblichrot in ein dunkles Ziegelrot, bis das Adsorptionsmaximum erreicht war und keine weitere Farbänderung bemerkt werden konnte.

Lunge und Schoch⁹⁾ zeigten, daß Jod mit in Wasser suspendiertem gelöschten Kalk unter Bildung von Kalziumhypoiodit und Jodid reagiert. Bei den in den folgenden Experimenten verwendeten Bedingungen, welche ebenso ausgeführt wurden, wie früher für das Brom beschrieben wurde, trat diese Reaktion nicht auf, sondern das Jod wurde von dem Kalk unter Bildung eines dunkelvioletten Produktes, dessen Farbe bei weiterer Jodaufnahme sich fast bis in ein Schwarz umwandelte, adsorbiert.

Ähnlich wie beim Brom wurden auch hier Vorversuche ausgeführt, die den Einfluß der Zeit auf die Jodadsorption zeigen sollten:

Zeit	Konzentration der Lösung
1 Stunde	31,6
2 Stunden	31,5
3 "	31,5
4 "	31,4
5 Tage	31,1

Das Gleichgewicht wird also sehr schnell erreicht, aber ebenso wie beim Brom kann eine weitere, schwache, auf die Diffusion in den Kalk zurückzuführende Adsorption bemerkt werden.

Der Einfluß der Temperatur ist, wie die nachstehenden Zahlen zeigen, sehr gering:

Temperatur 0° . . . 17°

Konzentration der Lösung 29,3 . . . 29,1

Die weiteren Experimente wurden daher bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Die erste Versuchsreihe wurde mit derselben Sorte von Kalk ausgeführt, der bei dem letzten

Versuch mit Brom zur Verwendung kam. Das Ergebnis war folgendes:

Konzentration des Jods in der Lösung = C_2	Konzentration des Jods im Kalk = C_1	$C_1/C_2^{\frac{1}{2}}$
2,6	9,8	7,12
6,4	13,65	7,35
10,0	15,9	7,38
14,7	17,7	7,23
23,95	17,2	—
33,1	17,0	—

Die gleichen, bei Brom und Kalk beobachteten Erscheinungen treten uns hier wieder entgegen. Die Jodkonzentrationen im Kalk steigen zunächst mit der Konzentration in der Lösung an, welche beide Konzentrationen miteinander durch die Formel $C_1/C_2^n = k$ in Beziehung gesetzt werden können, und wo n ebenso wie im Falle des

Broms gleich $\frac{1}{3}$ ist. Die Jodkonzentration er-

reicht schließlich ein von jedem weiteren Konzentrationsanstieg in der Lösung unabhängiges Maximum. Auch hier läßt sich eine freilich nur sehr schwache „Superadsorption“ bemerken.

Das Molekularverhältnis von Kalk zu Jod ist im Konzentrationsmaximum $\text{Ca}(\text{OH})_2 : \text{J} = 29,1 : 1$, was viel geringer ist als das entsprechende Verhältnis $\text{Ca}(\text{OH})_2 : \text{Br} = 14,9 : 1$ für dieselbe Kalksorte.

Eine andere Versuchsreihe mit einer zwei Wochen hindurch im Vakuumexsikkator getrockneten Kalkprobe ergab die folgenden Zahlen:

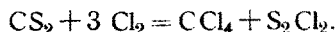
Konzentration des Jods in der Lösung = C_2	Konzentration des Jods im Kalk = C_1	$C_1/C_2^{\frac{1}{2}}$
1,5	10,1	8,81
3,05	19,86	13,76
5,24	22,9	13,20
7,43	26,3	13,50
12,04	30,5	13,32
16,65	34,0	13,33
21,26	37,5	13,53

Mit Ausnahme der ersten Bestimmung ist das Verhältnis $C_1/C_2^{\frac{1}{2}}$ von bemerkenswerter Konstanz.

Weitere Versuche wurden ferner mit trockenem Chlor und trockenem, gelöschtem Kalk unter ähnlichen Bedingungen wie vorher ausgeführt. Vorversuche zeigten, daß aus schwachen Lösungen von Chlor in Tetrachlormethan das ganze Chlor vom Kalk ohne Andeutung einer Adsorptionserscheinung aufgenommen wurde. Die erste Vermutung war, daß das Tetrachlormethan Schwefelkohlenstoff enthielt und das verwendete Chlor mit

⁹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 15, 1883 (1882).

letzterem gemäß folgender Gleichung reagiert hätte:



Diese Reaktion findet bei Verwendung von trockenem Chlor und Schwefelkohlenstoff statt. In unseren Experimenten jedoch zeigte sich selbst nach drei Tagen keine Andeutung dieser Reaktion, da eine Lösung von Chlor in unreinem Tetrachlormethan denselben Jodwert am Beginn und am Ende dieses Zeitabschnittes hatte. Ueberdies ergaben die mit schwefelkohlenstofffreiem Tetrachlorid wiederholten Versuche das gleiche Resultat.

In der folgenden Versuchsreihe war der gelöschte Kalk vier Wochen lang getrocknet worden. Die Chlorkonzentrationen sind wie beim Brom und Jod auf die Standardthiosulfatlösung bezogen.

Konzentration des Chlors in der Lösung	Konzentration des Chlors im Kalk
0,0	205,1
0,0	410,2
0,0	615,3
32,7	725,5
136,6	733,6
204,3	729,4

Hier kommt eine von dem Verhalten des Broms und Jods gänzlich verschiedene Erscheinung zur Beobachtung. Die Konzentration der Lösung bleibt nun konstant (Null), während die Konzentration im Kalk bis zur Erreichung eines Maximums wächst; nun erst kann die Konzentration der Lösung zunehmen, ohne auf die Konzentration im Kalk einen weiteren Einfluß zu üben. Dies deutet zweifellos auf die Bildung einer chemischen Verbindung hin, in der das Atomverhältnis $\text{Ca}:\text{Cl}=1:1,46$ besteht.

Zum Schlusse wurde noch die Wirkung aller drei Halogene auf die nämliche Kalksorte verglichen; der Kalk war in diesem Fall bei 110° getrocknet worden. Nachstehend folgen die Resultate:

Chlor

Konzentration des Chlors in der Lösung	Konzentration des Chlors im Kalk
0,0	61,75
0,0	123,5
2,1	235,8
8,25	288,0
21,4	280,0
33,0	288,0

(25 ccm J [1 ccm = 0,01222 J] = 45,15 Thiosulfatlösung). Bei Vernachlässigung der dritten Zahl der Reihe beträgt das Atomverhältnis $\text{Ca}:\text{Cl}=1:1,13$.

Brom

Konzentration in der Lösung = C_2	Konzentration im Kalk	$C_1/C_2^{\frac{1}{2}}$
0,32	15,35	22,5
2,08	16,0	12,6
5,2	22,14	12,8
8,55	26,26	12,8
16,34	22,0	—

Das Molekularverhältnis im Adsorptionsmaximum ist $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{Br}=20,5:1$. Eine geringe „Superadsorption“ wird wieder beobachtet.

Das Molekularverhältnis von Kalk zu Chlor ist bei der vier Wochen hindurch im Vakuum getrockneten Kalksorte $\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{Cl}=1:1,46$, hingegen bei der oben verwendeten, bei 110° getrockneten Sorte 1:1,13. Die entsprechenden Zahlen für das Brom sind 14,9:1 und 20,5:1. Während also kleine Unterschiede im Feuchtigkeitsgehalt des Kalkes nur von geringem Einfluß auf die Adsorption des Chlors sind, ist die Einwirkung derselben auf die Bromadsorption sehr groß.

Jod

Konzentration in der Lösung = C_2	Konzentration im Kalk = C_1	$C_1/C_2^{\frac{1}{2}}$
0,202	1,55	2,64
0,464	2,51	3,25
1,10	3,30	3,20
1,76	3,85	3,19
3,10	4,80	3,19

Schlußfolgerungen.

1. Wird eine Lösung von Brom in Tetrachlormethan zu trockenem, gelöschtem Kalk gegeben, so adsorbiert der letztere das Brom bis ein Adsorptionsmaximum erreicht ist. In einigen Fällen ist eine geringe „Superadsorption“ zu bemerken. Die Farbe des Brombleichpulvers rührt von diesem Adsorptionsprodukt her.

2. Die Konzentrationen des Broms in der Lösung (C_2) und im Kalk (C_1) sind vor Erreichung des Adsorptionsmaximums durch die Gleichung $C_1/C_2^{\frac{1}{2}}=k$ verknüpft.

3. Die vom Kalk adsorbierte Brommenge ist von der Trockenheit desselben abhängig.

4. Aehnliche Ergebnisse wurden bei Jod und Kalk erhalten. Der Wert n in der Formel $C_1/C_2^n=k$ ist ein Drittel, wie beim Brom; die Konstante k ist aber für Brom und Jod verschieden.

5. Bei der gleichen Kalksorte ist das Molekularverhältnis von Jod zu Kalk im Adsorptions-

maximum geringer als das entsprechende Verhältnis für Brom.

6. Chlor verhält sich unter den gleichen Bedingungen gänzlich verschieden von den beiden anderen Halogenen. Adsorptionserscheinungen konnten nicht wahrgenommen werden, sondern die Resultate weisen auf die Entstehung einer chemischen Verbindung hin.

7. Geringe Differenzen in der Trockenheit des Kalkes haben auf die Adsorption von Brom

und Jod einen größeren Einfluß als auf die von Chlor.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Dr. Fenton bestens danken, sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit, als auch für das stete Interesse und die Unterstützung, die er derselben zuteil werden ließ.

*The University Chemical Laboratory
Cambridge.*

Notizen über die Adsorption.

Von L. Gurwitsch (St. Petersburg).

(Eingegangen am 2. Juni 1912)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Einwirkung von Entfärbungspulvern auf Erdölprodukte habe ich einige Beobachtungen gemacht, die vielleicht von allgemeinem Interesse sein dürften und die ich deshalb an dieser Stelle mitteile.

1. Einfluß der Korngröße.

Um den Einfluß verschiedener Korngrößen des Adsorbens auf den Verlauf der Adsorption kennen zu lernen, wurde einerseits das ziemlich grobkörnige „Floridin S“ (Korngröße durchschnittlich etwa 0,8 mm), andererseits dasselbe Floridin in feinst zerriebener Form (Korngröße etwa 0,002 mm) genommen¹⁾. Der Verlauf der Adsorption wurde an Lösungen von sogenanntem Oelgoudron²⁾ in Benzin studiert. Für jede Bestimmung war eine neue Portion derselben Lösung genommen und während einer bestimmten Zeit mit demselben Prozentsatz Floridin auf der Schüttelmaschine behandelt worden. Die behandelte Benzinlösung wurde möglichst schnell in einem Allihn'schen geschlossenen Apparat filtriert und der Gehalt an Oelgoudron durch Verdampfen eines aliquoten Teils in Kohlensäureatmosphäre bis zum konstanten Gewicht bestimmt. Bei Wiederholung mehrerer Versuche differierten die erhaltenen Zahlen nicht mehr als um 0,01—0,02. Der zeitliche Verlauf der Adsorption war nun folgender (Tabelle I).

¹⁾ Um den Einfluß der möglicherweise verschiedenen Röstung resp. verschiedenen Feuchtigkeitsgehalts zu eliminieren, wurde Floridin „S“ frisch geröstet, ein Teil davon zerrieben und bei 150° getrocknet.

²⁾ Erdölrückstand nach Abtreiben aller Fraktionen inklusive Zylinderöle; besteht aus sehr hochmolekularen und schwerflüssigen Kohlenwasserstoffen, sowie Harz- und Asphaltstoffen usw.

Tabelle I

Adsorbierte Menge pro 100 Teile Floridin

	feinkörnig	grobkörnig
nach 1 Min.	1,74	2,71
• 3 •	2,48	3,10
• 5 •	3,00	3,55
• 10 •	3,40	4,02
• 30 •	4,22	4,68
• 1 Stunde	4,58	4,75
• 2 •	4,72	4,78
• 4 •	4,77	4,80
• 12 •	4,80	4,81
• 24 •	4,81	4,82
• 48 •	4,83	4,82

Man sieht somit, daß die Adsorption mit feinem Floridin bedeutend schneller als mit dem groben abläuft, daß aber der Grenzzustand in beiden Fällen derselbe ist. In Anbetracht der so sehr verschiedenen Korngröße muß daraus geschlossen werden, daß das Floridin nicht nur in gewöhnlichem Sinne porös, sondern in seiner ganzen Masse mit mikroskopischen und ultramikroskopischen Gängen durchsetzt ist. Ja, es erscheint sogar die Annahme plausibel, daß es eine mizellare oder dergleichen innere Struktur besitzt und daß die Adsorption der Quellung der Kolloide insofern an die Seite zu stellen ist, als man es auch hier mit einer ganz intimen Durchdringung des Adsorbens durch die adsorbierten Stoffe zu tun hat.

Da der Oelgoudron keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch vieler verschiedener Stoffe darstellt, sind, neben den Veränderungen des Gesamtgehaltes des nicht flüchtigen, auch die Färbungsgrade der mit Floridin behandelten Lösungen bestimmt worden (Tabelle II).