

19.

Zusammenfassung zum II. Abschnitt. Das Lösevermögen der Steinkohlen ist für Methan wesentlich kleiner als für Kohlensäure. Die Ursachen

und der Verlauf der Grubengasausbrüche sind wahrscheinlich die gleichen für die beiden Arten von Ausbrüchen. Ein neues Gefahrmoment bringt die Brennbarkeit des Grubengases. [A. 142.]

Osmotisches Verhalten von starken Elektrolyten in Lösung und Hydratation ihrer Ionen*).

Von Prof. Dr. K. FAJANS und Dr. G. KARAGUNIS,

Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Physikalisch-chemische Abteilung.

(Eingeg. 14. November 1930.)

Die osmotischen und die Aktivitätskoeffizienten starker Elektrolyte in wässriger Lösung hängen außer von der Konzentration und der Ladung der beteiligten Ionen auch noch von individuellen Eigenschaften der Elektrolyte ab und nehmen z. B. bei Alkalichloriden von Lithium zu Cäsium ab. Die Theorie von P. Debye und E. Hückel¹⁾, welche derzeit die beste Berechnung der elektrostatischen Kräfte zwischen den Ionen in Lösung darstellt, vermag für genügend kleine Konzentrationen den Einfluß der Ladung befriedigend, den der Konzentration angenähert richtig wiederzugeben²⁾. Die individuellen Unterschiede sucht sie durch einen Parameter zu deuten, den sogenannten „Ionendurchmesser“ a , der für den Fall, daß Kation und Anion gleiche Größe haben, den Abstand zwischen den Mittelpunkten von zwei sich unmittelbar berührenden Ionen, im allgemeineren Fall eine etwas komplizierte Funktion der beiden Ionenradien darstellt, hauptsächlich aber durch die nächstmögliche Annäherung zwischen den Mittelpunkten der entgegengesetzt geladenen Ionen beeinflusst wird. Je näher sich diese kommen können, um so stärker werden die zwischen ihnen wirkenden Anziehungskräfte sein, um so kleiner der osmotische und der Aktivitätskoeffizient.

Die Grundlage für die quantitative Behandlung der Kraftwirkungen bildet das Coulombsche Gesetz

$$k = \frac{z_1 e \cdot z_2 e}{D \cdot r^2} \quad (1)$$

wo z die Ladung der Ionen, r den jeweiligen Abstand, D die Dielektrizitätskonstante des als Kontinuum betrachteten Lösungsmittels ist, wobei für letztere meistens der Wert (80) des reinen Wassers benutzt wird. Die Prüfung der theoretischen Formeln, welche den individuellen Unterschieden Rechnung tragen, an der Erfahrung geschieht durch die Wahl eines Wertes für den „Ionendurchmesser“, durch den die bestmögliche Übereinstimmung erreicht wird. Die sich für a der Alkalichloride ergebenden Werte nehmen von Li zu Cs ab, und zwar gilt diese Abstufung für das ganze untersuchte Konzentrationsgebiet. Den Widerspruch, der sich dabei zu den bekannten Ionenabständen in Kristallen ergibt, suchte man durch die Annahme zu erklären, daß in der Lösung die Chlorionen bei ihrer stärksten Annäherung an die Kationen nicht mit wasserfreien, sondern mit hydratisierten Kationen in Berührung kommen, wobei das stärker hydratisierte Li^+ größer sein könnte als das schwächer hydratisierte Cs^+ . Bei näherer Betrachtung

erweist sich aber diese Annahme als wenig plausibel, denn durch die Hydratation kann zwar ein statistischer mittlerer Abstand beeinflusst werden, während ein definierter kleinster Abstand für die allermeisten Elektrolyte der Berührung wasserfreier Ionen entsprechen müßte. Die Deutung des Parameters a im Sinne der kleinstmöglichen Entfernung zwischen den Ionenmittelpunkten erwies sich weiterhin als sehr unwahrscheinlich auf Grund refraktometrischer Untersuchungen der Elektrolytlösungen. Da auf Grund des optischen Verhaltens kristallisierter Salze bekannt ist³⁾, daß die Refraktion eines Halogenions um so stärker erniedrigt wird, je kleiner sein Abstand vom Kation ist, konnte aus der von K. Fajans, H. Kohner und W. Geffcken⁴⁾ studierten Abhängigkeit der Refraktion der gelösten Elektrolyte von der Konzentration geschlossen werden, daß auch in Lösungen, zum mindesten bei den bisher hauptsächlich untersuchten Konzentrationen über 1 molar, das Chlorion näher an Li^+ als an Cs^+ heranzukommen vermag, und daß es bei den nächsten Entfernungen zwischen den Ionen zu einer Berührung von wasserfreien Ionen kommen könne, was im Gegensatz zu der aus der Theorie gefolgerten Abstufung der a -Werte steht.

Zu einer befriedigenderen Übersicht über die individuellen Unterschiede im Verhalten der gelösten Elektrolyte als die deduktive quantitative Theorie führten nun einfache, von empirischen Grundlagen ausgehende Überlegungen. Die Löslichkeit der Alkalihalogenide zeigt sehr auffällige Regelmäßigkeiten⁵⁾, deren Grundzüge aus Tabelle 1 zu ersehen sind, welche zugleich auch

Tabelle 1.

Abstufung der Löslichkeit, der Lösungswärmen, der Neigung zur Hydratbildung, der osmotischen Koeffizienten.

	F	Cl	Br	J
Li	—	—	—	—
Na	—	—	—	—
K	—	—	—	—
Rb	—	—	—	—
Cs	—	—	—	—

für die Abstufung der Lösungswärmen der wasserfreien Salze in viel Wasser und, soweit vergleichbare Daten vorhanden, auch für die Neigung zur Bildung fester Hydrate gilt. Die Pfeile zeigen die Richtung an, in welcher die betreffenden Werte steigen. Die Vorgänge der Auflösung und der Hydratisierung eines festen Salzes kann man sich nun zerlegt denken in das unter Energieaufnahme stattfindende mehr oder minder

*) Nach einem in der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften am 8. November 1930 gehaltenen Vortrage. Die ausführliche Arbeit wird in der Zeitschrift für physikalische Chemie publiziert.

¹⁾ Vgl. z. B. E. Hückel, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 3, 199 [1924].

²⁾ Vgl. z. B. die Prüfung der Theorie an Hand der Verdünnungswärmen durch E. Lange und Mitarbeiter, Ztschr. Elektrochem. 36, 772 [1930].

³⁾ K. Fajans u. G. Joos, Ztschr. Physik 23, 1 [1924].

⁴⁾ Trans. Faraday Soc. 23, 357 [1927]; Ztschr. Elektrochem. 34, 1, 512 [1928].

⁵⁾ K. Fajans, Naturwiss. 9, 729 [1921].

starke Auseinanderschieben seiner Ionen im Vakuum und in die Hydratisierung der Ionen unter Energieabgabe. Je nachdem, ob die Trennungsenergie oder die Hydratationsenergie größer ist, wird der Gesamtvorgang unter Aufnahme oder Abgabe von Energie erfolgen. So beträgt z. B. die Lösungswärme der wasserfreien Salze in viel Wasser für: LiF -1,0, LiJ +14,8, CsF +8,4, CsJ -8,2 koal/Mol. Obwohl der Ionenabstand von CsJ wesentlich größer, seine Gitterenergie wesentlich kleiner ist als die entsprechenden Werte von LiJ oder CsF, gehen die Ionen der letzteren Salze in Gegenwart von Wasser unter Bildung von festen Hydraten oder von Lösung viel leichter auseinander als die von CsJ.

Ähnliche Verhältnisse wie für den Kristall konnte man auch für ein Paar sich in Lösung unmittelbar berührender, entgegengesetzt geladener Ionen vermuten, und zwar gleichgültig, ob es sich dabei um ein echtes Molekül oder nur um sehr nahe benachbarte Ionen handelt, und es wären danach für die osmotischen und Aktivitätskoeffizienten analoge Abstufungen zu erwarten wie die für die Löslichkeit und Hydratbildung geltenden. Daß dies tatsächlich zutrifft, konnte an einigen Beispielen bereits früher gezeigt werden⁶⁾. Zur weiteren Prüfung sind von G. Karagunis, A. Hawkinson und G. Damköhler⁷⁾ die Gefrierpunktserniedrigungen von neun Alkalihalogeniden in einem weiten Konzentrationsgebiet oberhalb etwa 0,01 m gemessen worden. Vereinigt mit bereits vorliegenden älteren Messungen, ergeben sie die Tabelle 2, in welcher eigene Resultate fett gedruckt sind. Die durch die Pfeile für 1molare Lösungen angezeigten Abstufungen⁸⁾ gelten bis zu den kleinsten Konzentrationen, bei welchen individuelle Unterschiede außerhalb der Versuchsfehler liegen, die Konzentrationskurven für Salze mit einem gemeinsamen Kation oder Anion zeigen nämlich in diesem Gebiet keine Überschneidungen. Die Abstufungen in Tabelle 1 finden sich nun in Tabelle 2 vollständig wieder,

Tabelle 2.

Molare Gefrierpunktserniedrigung bei $c = 1$ Mol/1000 g H₂O.

	F	Cl	Br	J
Li	→ 3,80	→ 4,0	→ 4,1	
Na	→ 3,36	→ 3,5 ₀	→ 3,67	
K	3,45 ₆	→ 3,25 ₅	→ 3,29	→ 3,37
Rb	3,49	← 3,17 ₅		
Cs	3,76	← 3,06 ₀		2,7

woraus folgt, daß im großen ganzen die Leichtigkeit, mit der ein Ionenpaar in der Lösung getrennt wird, in der Tat um so größer und die osmotische Wirkung des Salzes um so stärker ist, je leichter die Ionen im Kristallgitter unter der Wirkung des Wassers auseinandergehen. Für das individuelle Verhalten in bezug auf den osmotischen und den nahe damit zusammenhängenden Aktivitätskoeffizienten analoger Salze ist somit in erster Linie die verschiedene Neigung der Salze zur Wechselwirkung mit

Wasser⁹⁾ verantwortlich. Auf Grund des „Ionendurchmessers“ sind aber die Resultate in einfacher Weise überhaupt nicht zu verstehen, denn es würde danach für die Größe der Ionen gelten: für die Chloride und Jodide $Li^+ > Cs^+$, für die Fluoride $Li^+ < Cs^+$, für die Li- und Na-Salze $F^- < J^-$, für die Cs-Salze $F^- > J^-$.

Die Neigung zur Wechselwirkung eines Salzes mit Wasser ist nun, wie schon früher klargestellt wurde¹⁰⁾, bei analogen Salzen im großen ganzen um so größer, je mehr sich Anion und Kation in bezug auf ihre Größe oder — genauer gesagt — auf ihre Hydratationsenergie unterscheiden, denn bei gleicher Größe ist diese Energie für Anionen größer als für Kationen¹⁰⁾. Die relative hydrophile Wirkung spielt somit eine ausschlaggebende Rolle auch für das Verständnis des osmotischen Verhaltens gelöster Salze und läßt die Abstufungen in den Tabellen 1 und 2 verstehen: Die größte osmotische Wirkung weist LiJ auf, welches aus dem kleinsten Kation mit der größten Hydratationsenergie und dem größten Halogenion mit der kleinsten Hydratationsenergie besteht. Verkleinert man das Halogenion (bei den Li-Salzen) oder vergrößert das Kation (bei den Jodiden), so vermindert sich der Unterschied in der Hydratationsenergie, der osmotische Koeffizient wird kleiner.

Dieser Gesichtspunkt bewährt sich für das Verständnis des Verhaltens auch anderer Salzgruppen, so zeigen die Alkalihydroxyde wegen der starken hydrophilen Wirkung des OH⁻ die gleiche Abstufung¹¹⁾ wie Fluoride, während Alkalisalze mit großen Anionen (Nitrate usw.) sich wie Jodide verhalten. Ganz in das Bild passen auch die Erdalkalihalogenide hinein, bei welchen infolge der starken Feldwirkung der doppelt geladenen Kationen die Neigung zur Bildung fester Hydrate, die Lösungswärmen, die osmotischen Koeffizienten mit steigender Größe (fallender hydrophilen Wirkung) bei Variation der Kationen von Mg⁺⁺ bis Ba⁺⁺ kleiner, im Falle der Anionen von Cl⁻ bis J⁻ größer werden.

Die unbefriedigenden Ergebnisse der bisherigen quantitativen Behandlung sind aber hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß bei Betrachtung der unmittelbaren Umgebung eines Ionenpaares die Anwendung der Dielektrizitätskonstante unzulässig ist¹²⁾. Nicht nur ändert sich diese durch die polarisierende Wirkung der Ionen in einer von Salz zu Salz verschiedenen und kaum zu übersehenden Weise, sondern es ist auch durchaus möglich, daß, genau wie im festen Salz, Li⁺ und J⁻ in Berührung mit Wasser unter Abgabe und nicht, wie auf Grund des Ausdrucks (1) zu erwarten wäre, unter Aufnahme der Energie auseinandergehen, dies auch für ein Ionenpaar in Lösung gilt. Der Begriff der Dielektrizitätskonstante verliert aber für einen solchen Fall jeden Sinn. Man muß also, wenn man sich von der Wirklichkeit nicht zu weit entfernen will, auch hier die Trennungsenergie in der Lösung als die algebraische

⁹⁾ Ein Zusammenhang zwischen osmotischer Wirkung und Hydratation, wenn auch von einem ganz anderen Standpunkt aus betrachtet, ist bereits vor längerer Zeit von H. C. Jones und Mitarbeitern (Amer. Chem. Journ. 23, 89, 512 [1900]) sowie von W. Biltz (Ztschr. physikal. Chem. 40, 214 [1902]) zur Erklärung der Minima der molaren Gefrierpunktserniedrigungen herangezogen worden. Vgl. auch N. Bjerrum, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 109, 275 [1920].

¹⁰⁾ K. Fajans, Naturwiss., l.c. 1921, 1923.

¹¹⁾ H. S. Harned und O. E. Schupp, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 3886 [1930].

¹²⁾ Vgl. z. B. K. Fajans, Naturwiss. 1921; Trans. Faraday Soc. l.c.; N. Bjerrum, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1091 [1929].

⁶⁾ K. Fajans u. A. Holstamm, Naturwiss. 11, 169 [1923]; Trans. Faraday Soc. l.c.

⁷⁾ Im Druck in der Ztschr. physikal. Chem.

⁸⁾ Der Vergleich der relativ schwerlöslichen Salze LiF und NaF erfolgte auf Grund der Messungen bei kleineren Konzentrationen.

Summe der Trennungenergie im Vakuum und der Hydratationsenergie betrachten, selbst wenn man sich dabei mit mehr qualitativen Zusammenhängen bescheiden müßte. Dies gilt nicht etwa erst in konzentrierten Lösungen, sondern, soweit es sich um das Verständnis des individuellen Verhaltens der Elektrolyte handelt, auch für die größten Verdünnungen, bei welchen jenes

in bezug auf den osmotischen Koeffizienten derzeit noch merklich ist. Unbedenklich ist dagegen die Anwendung der Dielektrizitätskonstante dann, wenn die Abstände zwischen den Ionen im Vergleich zu ihren Eigendimensionen groß sind, wie das im Gebiete der Gültigkeit des sehr leistungsfähigen Grenzesetzes der Theorie von Debye und Hückel der Fall ist. [A. 153.]

Eine neue technische Ausführungsform des Walter Feldschen Polythionatverfahrens.

Von Dr. FRITZ OVERDICK,

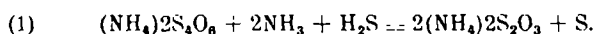
anorganisches wissenschaftliches Laboratorium der I. G. Farbenindustrie Leverkusen.

Vorgetragen am 11. Juli 1930 im Kaiser Wilhelm-Institut Mülheim/Ruhr.

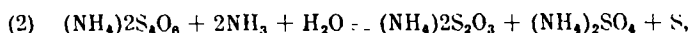
(Eingeg. 23. Oktober 1930.)

Bereits vor dem Kriege hat es nicht an Bestrebungen gefehlt, den Schwefel der Kohlendestillationsgase für die Bindung des Ammoniaks in diesen Gasen nutzbar zu machen, um so den Ankauf von Schwefelsäure zu erübrigen und gleichzeitig das Gas vom Schwefelwasserstoff zu befreien. Von den Verfahren, die sich dieses Ziel gesetzt haben, ist in erster Linie das Ammoniumpolythionatverfahren von Walter Feld zu nennen, über dessen Weiterentwicklung nachstehend berichtet wird. Der Gang des Verfahrens ist folgender:

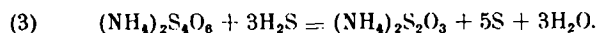
Das gekühlte und vom Teer befreite Gas wird in Wäschern mit Polythionatlösung behandelt, wobei sich NH_3 und H_2S mit Polythionat umsetzen:



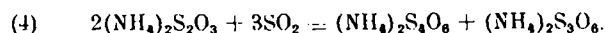
Liegt ein Überschuß von NH_3 vor, so reagiert dieser entsprechend der von Feld angegebenen Formel:



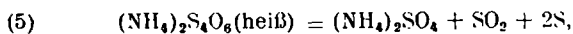
ein Überschuß H_2S dagegen:



In allen drei Fällen wird Polythionat zu Thiosulfat reduziert, das nun wieder durch Behandeln mit SO_2 -haltigen Gasen zu Polythionat regeneriert wird:



Wie aus Formel (1) ersichtlich ist, reichert sich die Waschlösung bei diesem Prozeß an Ammonsalzen an, so daß der jeweilige Lösungsüberschuß auf Sulfat und Schwefel durch Erhitzen der Lauge verarbeitet werden kann:



oder bei Anwesenheit von Thiosulfat:



Der anfallende Schwefel wird, soweit erforderlich, zur Erzeugung des benötigten Schwefeldioxydes verbrannt. Das Verfahren ist in mehreren Anlagen ausprobiert worden. Über die Ergebnisse hat Funke¹⁾ ausführlich berichtet. Die Gründe für das Versagen dieser Betriebe konnten wegen vorzeitigen Abbruchs der Anlagen nicht klar festgestellt werden.

Raschig²⁾ hat die chemischen Reaktionen des Verfahrens nochmals einer eingehenden Prüfung im Laboratorium unterzogen. Seine Versuche haben in Übereinstimmung mit den Angaben von Feld ergeben, daß Absorption und Umsetzung von NH_3 und H_2S recht schnell verlaufen, wenn die beiden Bestandteile im Gase im Verhältnis 2 : 1, also wie im Ammoniumsulfid, vorliegen (Gleichung 1). Die Aufnahme von H_2S allein (gemäß Gleichung 3) erfolgt dagegen nur sehr träge.

Raschig spricht daher die Ansicht aus, daß das Ammoniumpolythionatverfahren nur dann durchführbar sei, wenn die Gase NH_3 und H_2S im Verhältnis 2 : 1 enthalten, und daß bei einem Überschuß von H_2S , wie ihn die meisten Kokereigase besitzen, Ammoniak aus anderen Quellen zugeführt werden müsse.

Die in Leverkusen ausgearbeitete neue Ausführungsform des Polythionatverfahrens ermöglicht eine restlose Entfernung von NH_3 und H_2S ohne Zufuhr von fremdem NH_3 , auch dann, wenn die Gase einen Überschuß von H_2S enthalten. Diese Möglichkeit wird dadurch erzielt, daß man die Gaswaschung in mehreren Stufen ausführt. Aus der Erkenntnis heraus, daß Schwefelwasserstoff allein nur träge, dagegen mit Ammoniak zusammen sehr schnell von Polythionatlaugen aufgenommen wird, wird die Absorption des überschüssigen Schwefelwasserstoffs (ohne NH_3) in die ersten Stufen des Waschprozesses verlegt, in welchen das Gas an H_2S noch konzentrierter ist, während in der letzten Stufe die Aufnahme der schwerer absorbierbaren restlichen Anteile des Schwefelwasserstoffs mit Hilfe des Ammoniaks nach der schnell verlaufenden Reaktion der Formel (1) erfolgt. Damit ergeben sich zwei Arbeitsweisen, die „indirekte“ und „halbdirekte“. Im ersteren Falle scheidet man das Ammoniak vor dem Polythionatprozeß ganz (z. B. durch Waschen mit Wasser), im zweiten Falle nur zum Teil (durch Gaskühlung) aus dem Gase aus und führt das abgeschiedene Ammoniak der letzten Polythionatwaschstufe zu. Die halbdirekte Arbeitsweise verdient den Vorzug wegen Ersparnis von besonderen NH_3 -Wäschern und von Dampf für den Ammoniakabtreiber.

Das Verfahren wurde zunächst im Laboratorium ausprobiert, wobei vor allem auch dem Verlauf der chemischen Reaktionen Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Hinsichtlich dieser Reaktionen können die Angaben von Feld und Raschig im allgemeinen bestätigt werden. Die Umsetzung von NH_3 und H_2S im molekularen Verhältnis des Ammoniumsulfids mit Polythionat zu Thiosulfat verläuft sofort zu Ende; jedoch erfordert die schnelle und restlose Absorption dieser Stoffe aus anderen Gasen durch Waschen mit Polythionatlösung einen kleinen Überschuß von NH_3 . Dies bedeutet für die neue Ausführungsform des Verfahrens, daß die Waschlösung der letzten Polythionatwaschstufe stets wenigstens schwach alkalisch reagieren muß, wenn auch die letzten Spuren H_2S entfernt werden sollen. Die Alkalität der Lösung fördert dabei lediglich die der chemischen Umsetzung vorausgehende Auflösung des Schwefelwasserstoffs in der Waschlösung. Auf den sauren Charakter der Polythionatlösung bei Abwesenheit von NH_3 bzw. auf die nur wenig große Löslichkeit von H_2S in den sauren Lösungen ist auch umgekehrt die träge Absorption von H_2S allein zurückzuführen. Es ist daher im strengen Sinne nicht

¹⁾ Funke, Gas- u. Wasserfach Bd. 68, 388 [1925].

²⁾ Raschig, Ztschr. angew. Chem. 33, 260 [1920].