Beiträge zur Kenntnis des Hydrosol- und Hydrogelbildungsvorganges.

Ueber die Adsorption von Silbernitrat und Jodkalium durch amorphes Jodsilber.

Von A. Lottermoser und A. Rothe (mitgeteilt von A. Lottermoser.¹⁾)

Es ist durch die Arbeiten von Köthner und Aeuer²⁾ über das Atomgewicht des Jods bekannt geworden, wie hartnäckig von amorphem Jodsilber Silbernitrat festgehalten wird, welches durch bloßes Auswaschen mit Wasser überhaupt nicht wieder ganz zu entfernen ist. Sie geben die festgehaltene Menge AgNO_3 auf ca. 0,1 Proz. des Jodsilbergewichtes an. Wir suchten nun experimentell zu erforschen, ob die Aufnahme von Silbernitrat durch amorphes Jodsilber nach dem bekannten Adsorptionsgesetze, dessen Gültigkeit besonders von Freundlich³⁾ an der Tierkohle untersucht wurde, $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}}$ vor sich geht.

Zu dem Zwecke war ein namentlich von Silbernitrat vollkommen freies amorphes Jodsilber darzustellen. Köthner und Aeuer geben an, daß eine lange Digestion des silbernitrat haltigen Jodsilbers mit Ammoniak Silbernitrat restlos entfernt. Wir haben diese Reinigung auf zwei prinzipiell verschiedenen Wegen erreicht. Der erste lehnt sich an die erwähnte Methode von Köthner und Aeuer an und ist eine Modifikation derselben. Es wird eine stark ammoniakalische Lösung von KJ mit einer ebenfalls stark ammoniakalischen Silbernitratlösung, beide ca. $\frac{1}{10}$ normal, im Ueberschusse versetzt. Dabei entsteht die komplexe Verbindung $(\text{AgNH}_3)\text{J}$ als weißer Niederschlag, welcher zur Entfernung überschüssigen Silber-salzes zunächst sorgfältig mit Ammoniak gewaschen wird. Eine fernere Waschung mit Wasser zersetzt die komplexe Verbindung in amorphes Jodsilber und Ammoniak. Jedoch wird Ammoniak noch hartnäckig festgehalten, obgleich es schließlich im Waschwasser mit Neßlers Reagens nicht mehr nachzuweisen ist. Es folgt eine gründliche Waschung mit verdünnter Salpetersäure, bis die Ammoniakprobe in der Waschlösung ausbleibt, dann mit Wasser, bis auch Salpetersäure mit Diphenylamin und konzentrierter Schwefelsäure nicht mehr nachzuweisen ist. Trotzdem enthält das Präparat noch Ammoniumnitrat, was daraus hervorgeht, daß es die

Leitfähigkeit von Wasser, mit dem es längere Zeit unter Umschütteln in Berührung bleibt, merklich erhöht. Deshalb wird dieses Schütteln so lange fortgesetzt, bis auch in der Leitfähigkeit des Waschwassers ($3,3 \cdot 10^{-6}$) keine Aenderung mehr eintritt.

Die zweite Reinigungsmethode, die der beschriebenen an Einfachheit überlegen ist, besteht darin, daß man zu einer $\frac{1}{10}$ normalen Jodkaliumlösung nur gerade so viel einer $\frac{1}{10}$ normalen Silbernitratlösung zugibt, bis unter heftigem Umschütteln Gelbfärbung eingetreten ist. Es kann dies erreicht werden, wenn gerade noch eine Spur Jodkalium im Ueberschusse verbleibt, ein größerer Ueberschuß würde das Hydrosol bestehen lassen. Man ist also so bei vorsichtigem Arbeiten sicher, daß kein Silbernitrat im Niederschlage enthalten sein kann. Nun wird das erhaltene Jodsilber so lange mit immer neuen Wassermengen längere Zeit unter Schütteln in Berührung gebracht, bis auch nach geraumer Zeit sich die Leitfähigkeit ($3,3 \cdot 10^{-6}$) des Waschwassers nicht mehr ändert.

Nach dieser zweiten Methode müßte auch eine vollkommene Befreiung des Jodsilbers von Silbernitrat möglich sein, es zeigte sich aber, daß die Abgabe desselben an die Lösung so langsam vor sich geht, daß in einigermaßen absehbarer Zeit das Ende der Operation nicht zu erreichen ist. Also geschieht die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen reinem amorphem Jodsilber und Silbernitratlösung, wenn sie mit absteigender Konzentration vorgenommen wird, mit ganz ungeheurer kleiner Geschwindigkeit. Dieser Befund steht im Einklange mit Ostwald's⁴⁾ Äußerungen über diesen Punkt, dagegen im Gegensatze zu Freundlich's⁵⁾ Beobachtungen bei der Kohleabsorption, bei der das Gleichgewicht sowohl bei aufsteigender als absteigender Konzentration der Lösung mit gleicher Geschwindigkeit erreicht wird. Mit aufsteigender Konzentration, wenn also reines Jodsilber mit reiner Silbernitratlösung bei 25° zusammengebracht wird, stellt sich das Gleichgewicht in kürzester Zeit bei einfachem Umschütteln mit der Hand ein. Zur Ermittlung

¹⁾ Siehe auch Zeitschr. f. physik. Ch. 62, 359—385.

²⁾ Ann. Chem. 337, 123 (1904).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 394 (1906). Habilitationsschrift: Ueber die Adsorption in Lösungen.

⁴⁾ Stöchiometrie I. Aufl., S. 789.

⁵⁾ l. c. S. 9.

der Konzentration der Lösung an Silbernitrat vor und nach der Adsorption — die Differenz beider Bestimmungen ergibt die adsorbierte Menge AgNO_3 — diente die elektrolytische Methode in KCN-haltiger Lösung. Die ermittelten Adsorptionswerte ergaben die volle

Gültigkeit der Adsorptionsgleichung $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}}$;

denn die der logarithmischen Gleichung $\log \frac{x}{m} = \log \beta + \frac{1}{p} \log c$ entsprechenden Werte

der Logarithmen der Variablen ergaben praktisch eine Gerade und die mit Hilfe der aus ihr er-

mittelten Werte der Konstanten β und $\frac{1}{p}$ be-

rechneten Werte für $\frac{x}{m}$ und c zeigen eine

ausgezeichnete Uebereinstimmung mit den experimentell gefundenen. Die absoluten Adsorptionswerte sind sehr klein; $\beta = 0,0135$;

$\frac{1}{p} = 0,1996$ im Mittel.

Die Untersuchung der Adsorption von Jodkalium durch Jodsilber hat einige interessante Resultate zutage gefördert, die zeigen, in welcher Weise andere Zustandsänderungen sich der reinen Adsorption überlagern können. Vor allen Dingen ist zu bemerken, daß Jod-Ionen in gewissen kleinen Konzentrationen imstande sind, namentlich leicht das nach der zweiten Methode gereinigte amorphe Jodsilber, also das Gel, in das Hydrosol zurückzuverwandeln. Dabei ist bei einer ganz bestimmten Konzentration ein Maximum dieser Peptisation zu beobachten, während nach beiden Seiten sowohl mit steigender als mit fallender Konzentration der Lösung eine Abnahme der Hydrosolbildung bis zu Null zu erkennen ist. Das Maximum der Peptisation ist um so kleiner und liegt bei um so tieferen Konzentrationen, je höherwertig das mit dem Jodion in Lösung gelangende Kation ist, d. h. Jodbarium und Jodkadmium haben eine viel geringere peptisierende Wirkung wie Jodkalium. 0,25 g gereinigtes Jodsilber und 25 ccm Lösung wurden zusammengebracht: KJ hat bei einer Konzentration von 0,03 normal, Cd J_2 bei einer Konzentration von 0,004 normal, endlich Ba J_2 bei einer Konzentration von 0,0015 normal das Maximum der Peptisationsfähigkeit. Mit zunehmender Konzentration der Lösung tritt auch eine zunehmende Strukturänderung des Jodsilbers ein, welches immer weniger voluminös wird.

Sucht man wie bei der Silbernitratadsorption auch hier die Adsorptionsverhältnisse zu studieren, so leuchtet ein, daß die Konzentration der Lösung nach Eintritt des Adsorptionsgleichgewichtes analytisch nicht zu ermitteln ist, und zwar einmal, weil die Hydrosolbildung des Jodsilbers dies verbietet und dann vor allen Dingen, weil überhaupt für KJ keine genügend genauen Bestimmungsmethoden existieren. Es wurde deshalb die Leitfähigkeit der Lösung vor und nach der Adsorption bei $25,4^\circ$ ermittelt und hiernach die entsprechenden Konzentrationen nach den Kohlrausch'schen Tabellen auf KJ berechnet. Hiernach zeigte es sich, daß zunächst mit steigender Jodkaliumkonzentration ein Ansteigen der Adsorption zu erkennen ist, aber nur bis zu einem Maximum, während dann die Adsorption einen starken Abfall erleidet. Die Kurve selbst nimmt einen durchaus regelmäßigen Verlauf, ohne irgendwelche Unstetigkeiten aufzuweisen. Die vollkommene Abweichung von einer Adsorptionskurve, wenigstens in ihrem letzten untersuchten Teile, ist auf Rechnung der zunehmenden Strukturänderung des Jodsilbers, welche offenbar in einer regelmäßig verlaufenden Kornvergrößerung besteht, zu setzen. Das Maximum der Adsorption von KJ fällt, da es bei einer Konzentration der Lösung 0,0035 Millimol pro ccm liegt, durchaus nicht mit dem Maximum der Hydrosolbildung zusammen, die letztere verläuft also offenbar ganz unabhängig von der Adsorption. Das Gleiche wurde auch bei anderen Peptisationsvorgängen, z. B. der Verflüssigung des Tones durch Alkalien, beobachtet.

Endlich wurde nochmals die Ionenreaktion $\text{J}^- + \text{Ag}^+$ und $\text{Ag}^+ + \text{J}^-$ (das zuerst gesetzte Ion soll das im Ueberschusse bleibende, dem Hydrosol die Ladung erteilende bedeuten) unter Variation der übrigen gleichzeitig anwesenden Ionen studiert, um die Maximalkonzentration, bei der gerade noch Hydrosolbildung eintritt, zu ermitteln. In Betracht kommen die Ionen K^+ , Ba^{++} , Cd^{++} , NO_3^- und SO_4^{--} . Es wurde dabei die bekannte Regel durchaus bestätigt, daß positive Hydrosole besonders empfindlich gegen mehrwertige Anionen, negative besonders gegen mehrwertige Kationen sind. Demgemäß und weil das positiv geladene, also mit überschüssigem Ag^+ -Ion dargestellte Jodsilberhydrosol viel weniger beständig ist, als das negativ geladene, liegt die Maximalkonzentration der Hydrosolbildung bei Umsetzung zwischen KJ und AgNO_3 (Ag_2SO_4 kann wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht in so hohe Konzentration gebracht werden), wenn KJ im Ueberschusse ist,

zwischen $\frac{1}{6}$ und $\frac{1}{8}$ normal. AgNO_3 und KJ oder BaJ_2 oder CdJ_2 (AgNO_3 im Ueberschusse) hat die Maximalkonzentration etwas über $\frac{1}{20}$ normal, d. h. es ist gleichgültig, ob in einem positiven Hydrosol ein- oder zweiwertige Kationen zugegen sind. Dagegen BaJ_2 oder CdJ_2 und

AgNO_3 oder Ag_2SO_4 (J' im Ueberschusse) bilden erst bei $\frac{1}{100}$ normal Lösungen sehr unvollkommene Hydrosole. Endlich tritt bei Umsetzung zwischen Ag_2SO_4 und KJ oder CdJ_2 (Ag^+ im Ueberschusse) selbst bei $\frac{1}{100}$ normalen Lösungen noch sofort Fällung ein.

Ueber das Silbergel in den photographischen Schichten.

Von Dr. Lüppo-Cramer.

(Wissenschaftliches Laboratorium der Dr. C. Schleußner A.-G. zu Frankfurt a. M.)

Während die kolloiden Sole des Silbers diejenige Silberform darstellen, wie sie in den Auskopierschichten vorliegt, erhalten wir bei der normalen Entwicklung der Negative das reduzierte Metall in der Form eines Gels. Hierfür spricht die schwarze Farbe des Negativsilbers und besonders seine starke Adsorptionsfähigkeit.¹⁾

Im Jahre 1895 hat R. Ed. Liesegang²⁾ interessante Studien über das metallische Silber veröffentlicht, die für die Kenntnis der physikalischen Form des Negativsilbers von der größten Bedeutung sind und die mir die Anregung zu einigen weiteren Untersuchungen über dieses Thema lieferten.

Liesegang reduzierte Silbernitrat mit Pyrogallol und Soda, wobei er ein rein schwarzes, sehr langsam sich absetzendes Silber erhielt, das er als „A-Form“ bezeichnete. Ließ er bei der Reduktion das Alkali weg, so bildete sich ein sehr rasch sich absetzendes, sehr hell, fast weiß gefärbtes Silber („B-Form“). Liesegang fand nun, daß sich diese verschiedenen Silberformen sehr charakteristisch verschieden gegen Sublimatlösung (wie auch gegen Kupferbromid) verhalten. Während A durch eine konzentrierte Sublimatlösung sofort ausgebleicht wurde, wurde B durch diese Lösung dunkel gefärbt. A wurde, wie das Silber eines Negativs, nach der Behandlung mit HgCl_2 durch Ammoniak dunkel gefärbt (Verstärkung), während das mit Sublimat behandelte Präparat B durch NH_3 keine weitere Veränderung erfuhr. Ganz ähnlich wie A verhielten sich alle durch alkalische Entwickler aus Silberlösung reduzierten Silberniederschläge, während der Forscher B-Formen auch durch

Reduktion mit Eisenvitriol, mit Hydrochinon und Metol (ohne Alkali) erhielt. Die Abwesenheit von Alkali war aber nicht allein das entscheidende für die Silberform, denn auch durch Gallussäure, sowie durch Orthoamidophenol ohne Alkali entstand die schwarze A-Form. Bei der Lösung der verschiedenen Silberreduktionen (nach gründlichem Waschen) in Salpetersäure zeigte sich nur die A-Form stets von den Oxydationsprodukten der Entwicklersubstanzen stark gefärbt, woraus Liesegang folgerte, daß diese schwarze Silberform eine sehr große Adsorptionsfähigkeit besitzt. Aus diesem Grunde waren auch die durch Metol und Soda oder durch andere alkalische Entwicklerlösungen reduzierten Silberformen nach der Ausbleichung in Quecksilberchlorid stets etwas gelblich oder bräunlich gefärbt.

Ich habe die Liesegang'schen Versuche wiederholt und in allen Einzelheiten bestätigt gefunden. Durch weitere Versuche dachte ich Aufklärung über verschiedene Erscheinungen des Entwicklungsprozesses zu erhalten.

Der gewöhnliche Eisenoxalat-Entwickler reduziert Silbernitratlösung zu schwarzem Silber, der normale Metol-Soda-Entwickler (d. h. der mit Sulfit versetzte) dagegen zu grauem. Dieser Unterschied kommt lediglich durch das Sulfit zustande, denn wenn man dem Eisenentwickler Sulfit zusetzt, entsteht auch das graue, sich leicht absetzende Silber, und wenn man bei sonst gleicher Zusammensetzung der Lösung im Metolentwickler das Sulfit wegläßt, so bildet sich wieder schwarzes Silber. Ganz ähnlich verhalten sich die andern organischen Entwicklersubstanzen. Es ist indessen bei den verschiedenen Substanzen auch ein Unterschied zu konstatieren. Das feinste Silber lieferten bei Abwesenheit von Sulfit Pyrogallol und Brenzkatechin. Diese Substanzen reduzieren in karbonat-alkalischer Lösung das Silber als sehr feinen schwarzen Niederschlag, der sich sehr langsam absetzt und im Anfang durch das

¹⁾ Lüppo-Cramer, „Kolloidchemie und Photographie“, Dresden (1908), Verl. v. Theodor Steinkopff, S. 108.

²⁾ R. Ed. Liesegang, „Photochemische Studien“, Düsseldorf (1895), S. 28, auch Photogr. Archiv (1895), S. 177.