bei konstant gehaltener Säurekonzentration die $\text{CrO}_4(\text{NH}_4)_2$ variiert, so ist der Einfluß der chemischen Umwandlung in jedem Fall ein anderer. Es ist zu vermuten, daß auch die Jodate, mit denen dieser Autor auch experimentierte, mit der Kohle ebenfalls chemische Reaktionen eingehen. Jedenfalls sind in bezug auf Chromate die Versuchsergebnisse von Estrup für eine Adsorptionstheorie nicht brauchbar. Daß bei dem Basenzusatz die Adsorption in bezug auf CrO_4 negativ ist, bestätigen meine Untersuchungen (siehe nächste Mitteilung). Estrup aber hat dafür keine zwingenden Beweise gebracht. Die von ihm beobachtete „negative Adsorption“ liegt zwischen 0,12 und 0,29 ccm Thiosulfat¹¹⁾ auf 3,89 bis 22,94 ccm direkt abgelesener Mengen. So liegt die „negative Adsorption“ ziemlich in den Fehlergrenzen. Trotzdem zeigen seine Daten beträchtliche Schwankungen. Es ist m. M. nach nicht angängig, auf Grund solchen unsicheren Materials ein Kurvensystem zu zeichnen. Schließlich ist darauf hinzuweisen, daß Estrup nicht unterscheidet zwischen der Cr_2O_7^- und der CrO_4 -Adsorption; auch ist seine Behauptung, daß CrO_4 in neutraler Lösung adsorbiert wird, wohl unrichtig, das, was er für Adsorption nimmt, ist lediglich chemische Reaktion (neben einer schwachen Cr_2O_7^- -Adsorption).

Es wurde weiter der Einfluß von H^+ und OH^- auf den Adsorptionsgrad von basischem Bestandteil untersucht. Die Versuche waren alle mit einer ca. 0,025 molaren Lösung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ausgeführt. Die K-Bestimmung geschah als K_2SO_4 und bei Gegenwart von Na als KClO_4 .

¹¹⁾ L. c. S. 10, Spalte 9 ($\frac{x}{m}$). Die Zahlen muß man durch 4 dividieren, um die Werte der einzelnen Beobachtungen entsprechend zu berechnen.

Eine HCl -Konzentration 0,01 molar hat keinen merklichen Einfluß auf die K-Adsorption. Essigsäure 0,1 molar vermindert die K-Adsorption. Es wurde in 50 ccm des Filtrats noch 0,2132 g K_2SO_4 gegen 0,2112 g ohne Säurezusatz und 0,2180 g der anfänglichen K-Konzentration entsprechend gefunden. Wird eine starke Säure wie HCl in größerer Menge zugegeben (in dem Reaktionsgemisch 0,1 molar), so sind in 50 ccm des Filtrats K als K_2SO_4 gefunden: 0,2196 g, 0,2189 g, 0,2206 g, 0,2205 g, 0,2197 g, also immer etwas mehr, als vor der Adsorption (0,2180). Um aber festzustellen, ob hier wieder die negative Adsorption vorliegt, wurde zuerst untersucht, ob nicht die Blutkohle, mit so starker Säure geschüttelt, irgendeine Substanz auflöst, die nachher mit K_2SO_4 mitgewogen werden könnte. In der Tat entsteht durch Durchschütteln von 1 g Blutkohle mit 100 ccm 0,1 molarer HCl -Lösung ein nicht flüchtiger Rückstand, und zwar 0,0021 g in 50 ccm. Da aber davon ein größerer Teil bei Chromfällung mit NH_3 mit ausgefällt wird, so ist wohl eine negative K-Adsorption anzunehmen, obwohl die Ergebnisse nicht genug gesichert sind¹²⁾.

Durch einen Zusatz von NaOH (das Reaktionsgemisch ist auf NaOH 0,3 molar), so wird auch keine K-Adsorption beobachtet. Dies ist vielleicht nicht durch den OH^- -Einfluß zu erklären; es liegt vielmehr nur eine Verdrängung vor.

Dublany b. Lemberg, März 1913.

Chemisch-Landwirtschaftliche
Versuchsstation.

¹²⁾ Estrup gibt an (l. c.), daß bei ähnlicher Versuchsanordnung NH_4 negativ adsorbiert sind. Ob er es hier nicht mit den Kohlenverunreinigungen zu tun hat? Dann liefert Blutkohle, mit HCl (0,1 molar) geschüttelt, eine Lösung, die das Neßler'sche Reagens gelb färbt!

Ueber die negative Adsorption.

Von Tadeusz Oryng (Dublany b. Lemberg).
(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingeg. am 13. Mai 1913)

„Lokale Konzentrationsänderungen, bei denen die Konzentration der dispersen Phase in der Grenzschicht kleiner ist als im übrigen System“ (Wo. Ostwald), sind zurzeit nur wenig beobachtet worden. Von S. Lagergren¹⁾ ist gefunden worden, daß bei Berührung von ge-

lösten Chloriden mit Kohle, Kaolin und Glaspulver negative Adsorptionen auftreten. Die Lagergren'schen Versuche hat nun auf Veranlassung von H. Euler Erik Hägglund²⁾ wiederholt und hat in keinem Falle Anzeichen für negative Adsorption gefunden. R. O.

¹⁾ Bih. t. Sv. Akad. Handl. 1898.

²⁾ Koll.-Zeitschr. 7, 21 (1910).

Herzog und J. Adler³⁾ fanden, daß Hautpulver aus Zucker- und Eiweißlösungen mehr Wasser als die genannten Stoffe aufnimmt, so daß die übrigbleibende Lösung am Schluß des Versuches konzentrierter als zu Anfang desselben ist. Diese Versuche, wie auch andere ähnliche, in welchen als Adsorbens quellbare Körper dienen, sind wohl durch die Quellungserscheinungen kompliziert, so daß kein sicherer Grund vorliegt, daß hier der obigen Definition gemäß eine negative Adsorption auftritt. Es ist wohl möglich, daß in solchen Fällen die Konzentration der dispersen Phase in der Grenzschicht größer ist, als im übrigen System, da sich die disperse Phase an der für sie undurchlässigen (für das Dispersionsmittel aber löslichen) Membran anreichern kann. Vor kurzem ist eine Publikation von K. Estrup⁴⁾ erschienen, in der dieser Autor über negative Adsorption berichtet. Seine Versuche sind aber zu unsicher, auch die Größe der „negativen Adsorption“ bewegt sich in den Grenzen der Beobachtungsfehler, so daß, obwohl darin einige Anzeichen für negative Adsorption sicher vorliegen, diese Arbeit nicht als zwingender Beweis zugunsten der negativen Adsorption angesehen werden kann.

Im folgenden sind Untersuchungen beschrieben, die das Auftreten von negativer Adsorption sicherstellen.

Zu den Versuchen diente eine wässrige Lösung von $K_2Cr_2O_7$, der wechselnde Mengen NaOH zugesetzt waren. Als Adsorbens ist Blutkohle (von E. Merck bezogen, „mit Säure gereinigt, pro anal.“) benutzt worden.

Wird 1 g Kohle mit 100 ccm einer Lösung, die in bezug auf $K_2Cr_2O_7$ 0,025 molar und in bezug auf NaOH 0,3 molar war, geschüttelt, so ist nach dem Filtrieren immer eine kleine Zunahme des Gehalts an Cr_2O_7 beobachtet worden. Es verbrauchen z. B. 10 ccm der ursprünglichen Lösung 22,87, 22,93 und 22,88 ccm Thiosulfat, nach dem Schütteln aber 23,04, 22,99, 23,02 ccm. So tritt also eine Konzentrationserhöhung, die ca. 0,5 Proz. der ursprünglichen Konzentration ausmacht, ein. Wurden aber größere Mengen Kohle (m) genommen, so nimmt die Konzentrationszunahme mit der Kohlenmenge zu; diese Zunahme macht bei $m = 15$ g schon 6 Proz. der ursprünglichen Konzentration aus. Der Zusammenhang zwischen

der Kohlenmenge (m) und der Cr_2O_7 -Konzentrationszunahme ist aus der Tabelle I ersichtlich.

Tabelle I

$Cr_2O_7K_2$ 0,025 molar NaOH 0,3 molar
v = 100 ccm

10 ccm der Lösung verbrauchen 23,03 ccm Thiosulfat

m	10 ccm Filtrat verbrauchen Thiosulfat	Beobachtete Zunahme der Konzentration in Thiosulfat	Zunahme der Konzentration
g	ccm	ccm	ccm
1	23,09	0,06	0,26
2½	23,38	0,35	1,52
5	23,54	0,51	2,21
10	24,08	1,05	4,56
15	24,53	1,50	6,51

Die Zunahme ist ganz überraschend; sie ist auch beinahe der Kohlenmenge (m) proportional.

Aus Tabelle II ist der Einfluß von Cr_2O_7 -Konzentrationsänderung auf diesen Vorgang ersichtlich.

Tabelle II

m = 10 g v = 100 NaOH (in $Cr_2O_7K_2$ -Lösung) 0,3 molar

Ursprüngliche Konzentration des $Cr_2O_7K_2$ molar ausgedrückt	10 ccm der ursprünglichen Lösung verbrauchen Thiosulfat	10 ccm Filtrat verbrauchen Thiosulfat	Beobachtete Zunahme der Konzentration i. Thiosulfat	Zunahme
	ccm	ccm	ccm	Proz.
0,050	46,32	48,30	1,98	4,3
0,025	23,16	24,20	1,04	4,5
0,0125	11,58	12,00	0,42	3,7
0,0062	5,79	6,05	0,26	4,5

Die Bichromatkonzentration ist ohne Einfluß auf die relative Konzentrationszunahme.

Aus Tabelle III ist der Einfluß von OH'-Konzentration ersichtlich.

Tabelle III

m = 10 g v = 100 $Cr_2O_7K_2$ = ca. 0,025 molar
10 ccm verbrauchen 23,07 ccm Thiosulfat

NaOH-Konzentration (molar)	10 ccm Filtrat verbrauchen Thiosulfatlösung	Beobachtete Zunahme (+) in Thiosulfat
	ccm	ccm
0,2	23,91	+ 0,84
0,6	23,89	+ 0,82
0,3	24,05	+ 0,97
0,3 : 2	23,91	+ 0,84
0,3 : 4	21,91	- 1,16
0,3 : 8	15,92	- 7,25 usw.

³⁾ Koll.-Zeitschr. 8, 209 (1911) und 2, Suppl. 2, III (1908).

⁴⁾ Koll.-Zeitschr. 11, 8 (1912); siehe die Kritik darüber in meiner früheren Mitteilung.

Im Konzentrationsbereich 1,2 molar—0,15 ist OH' ohne Einfluß auf die Konzentrationszunahme des Cr_2O_7 ; bei niederen OH -Konzentrationen findet schon eine Abnahme der Cr_2O_7 -Konzentration (positive Adsorption und chemische Reaktion) statt.

Es wurde auch der Einfluß der Zeit untersucht. Die Konzentrationszunahme war immer dieselbe, ganz unabhängig davon, ob die Kohle mit der Reaktionsflüssigkeit ($m = 10 \text{ g}$, $v = 100 \text{ ccm}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,025 molar, NaOH 0,3 molar) 4 Minuten oder 24 Stunden geschüttelt war.

Die Unabhängigkeit dieses Vorganges (der Cr_2O_7 -Zunahme) von der Zeit zeigt deutlich, daß in unserem Falle kein Quellungsprozeß vorliegt, sondern die sogenannte negative Adsorption. Eine ganze Reihe von Nullversuchen (Einfluß der Verdunstung beim Filtrieren, Reinheit der Kohle usw.) macht einen Beobachtungsfehler unwahrscheinlich. Auch die enorme Größe der Konzentrationszunahme (bis zu 6,5 Proz.) macht es sicher, daß negative Adsorption auftritt.

Der Einfluß von OH' und die Unabhängigkeit der relativen negativen Adsorption von der $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ -Konzentration ist in folgender Weise zu erklären. Kohle adsorbiert nur Cr_2O_7 ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2$ vgl. vorige Mitteilung), dagegen nicht oder nicht merklich Cr_2O_4 . Nun ist aber die Nichtadsorbierbarkeit so zu deuten, daß der entsprechende Bestandteil nicht in die Grenzschicht gelangt (da CrO_4H_2 in die Grenzschicht nicht gelangt, so ist auch keine chemische Umsetzung einer genügend basischen CrO_4 -Lösung mit der Kohle

merkbar). Wird also die OH' -Konzentration so groß, daß praktisch keine $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ -Ionen in der Lösung bestehen, so werden auch keine (CrO_4 , Cr_2O_7) sauren Bestandteile der Chromat- oder Bichromatlösung in die Grenzschicht gelangen. So ist also der OH' -Einfluß insofern ausschlaggebend, als die OH' -Ionen die $\text{Cr}_2\text{O}_7'$ -Konzentration vermindern; und es muß der Einfluß, wie es auch der Fall ist, oberhalb einer Grenze konstant bleiben. Wird aber das Dispersionsmittel (Wasser) in der Grenzschicht verdichtet, wie es allgemein angenommen ist, so muß die CrO_4 -Konzentration in der Lösung zunehmen. Die Zunahme wird also von der Menge des in der Grenzschicht sich verdichtenden Dispersionsmittels, welches für den sauren Bestandteil CrO_4 in gewissem Sinne als Dispersionsmedium verloren ist, abhängen. Dadurch wird (bei Annahme der Unabhängigkeit der Wasseradsorption von CrO_4K_2 -Konzentration) die Unabhängigkeit der negativen Adsorptionsgröße von der Chromatkonzentration plausibel⁵⁾.

Dublany b. Lemberg, Mai 1913.

Chemisch-Landwirtschaftliche
Versuchsstation.

⁵⁾ Es ist vielleicht möglich, das Verdichten des Wassers in der Grenzschicht experimenteller Prüfung zu unterziehen. Einige Versuche wurden von mir angestellt, indem ich die Volumverminderung untersuchen wollte. Es zeigte sich im ersten Augenblick nach dem Zusammentreffen der Kohle mit dem Wasser eine starke Druckvermehrung, die dann nachließ. Die Untersuchungen wurden abgebrochen.

Kontraktive vektorielle Volum- und Oberflächenenergien und Wärmezustand der Stoffe.¹⁾

Von P. P. von Weimarn (St. Petersburg). (Eingegangen am 28. April 1913)

In der vorliegenden kurzen Abhandlung beschränke ich mich auf die Anführung einiger Ausgangsthesen und wichtigster Folgerungen aus meiner Arbeit.

I. Die bemerkenswerten Eigenschaften fester Stoffe²⁾ bei sehr niedrigen Temperaturen, die

hauptsächlich durch die Arbeiten von W. Nernst und Kamerling Onnes mit ihren Schülern festgestellt wurden, können abgeleitet werden als Folgerungen aus derjenigen Lehre von den Zuständen der Materie, die ich in meinen Arbeiten³⁾, beginnend im Jahre 1907, entwickelt habe.

II. Die expansiven Arten der Energie können leicht auf die Energie der Bewegung der kleinsten Teilchen (Moleküle und Atome) der

¹⁾ Vorgetragen der chemischen Sektion der Russ. Physiko-chemischen Ges., den 4. April 1913. Ausführlicher siehe meine Abhandlung unter derselben Überschrift in den Kolloidchem. Beih. 1913.

²⁾ Literatur darüber siehe Jahrbuch der Rad. u. Elektr. 8, J. Clay 383 ff., A. Eucken 489 ff. (1911), W. Nernst, Theor. Chem., 7. Aufl. (1913), W. Wien, Sitzungsber. der Preuß. Akademie 184 (1913).

³⁾ P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 1—12 (1907—1913); Kolloidchem. Beih. 1—4 (1909—1913).