

Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide

(„Kolloid - Zeitschrift“)

Wissenschaftliche und technische Rundschau
:: für das Gesamtgebiet der Kolloide ::

Herausgegeben von

Priv.-Doz. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF
Dresden - A. 14, Bismarckplatz 16 I

Preis für den Band M. 12.

Am 14. Mai verschied plötzlich in Charlottenburg

Wilhelm Michaelis

Prof. Dr., geb. am 15. Oktober 1840.

Die Lehre von den hydraulischen Bindemitteln verdankt ihm grundlegende Förderungen. Er war einer der ersten, der schon vor langen Jahren mit Nachdruck auf die große Rolle kolloidchemischer Vorgänge bei den Erhärtungsvorgängen dieser Stoffe hinwies.

Am 18. Mai starb zu St. Petersburg

Dr. Semen J. Levites

Die Kolloidchemie verliert in ihm einen der besten Kenner der kolloidchemischen Eigenschaften organischer Kolloide. Das wichtige Kapitel der Gelatinierungsvorgänge besonders verdankt ihm wesentliche und reichhaltige Aufklärung.

Zu ständigen Mitarbeitern unserer Zeitschrift

haben wir neu gewonnen:

Herrn Professor Dr. M. Ch. Dhéré, Freiburg (Schweiz), Physiologisches Institut der Universität
und Herrn Dr. W. Mecklenburg, Clausthal i. Harz, Kgl. Bergakademie.

Ueber die Adsorption von Arsen durch Aluminium- und Eisenhydroxyd.

Von G. Lockemann und M. Paucke.

(Eingegangen am 9. Mai 1911)

(Aus dem Laborator. f. angew. Chem. d. Unvers. Leipzig [Direktor: Geh. Hofrat Prof. Dr. Beckmann] und aus der chem. Abteil. d. Instituts f. Infekt.-Krankh. in Berlin [Direktor: Geh. Obermedizinalrat Prof. Dr. Gaffky])

In einer früheren Arbeit über den Arsen-nachweis¹⁾ hatte der eine von uns auch über

¹⁾ G. Lockemann, Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 416 (1905).

Versuche berichtet, die er zur Fällung kleinerer Arsenmengen in großen Flüssigkeitsvolumen durch Eisen- und Aluminiumhydroxyd angestellt hatte.

Die Fällung geschah in der Weise, daß die zu untersuchende, neutrale oder schwach saure Lösung mit einigen Kubikzentimetern Ferrisulfat- oder Aluminiumsulfat-Lösung von bestimmtem Gehalt versetzt, durch Hinzufügen der erforderlichen Menge Ammoniak das Hydroxyd abgeschieden und dieses, nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade oder über der Flamme, abfiltriert wurde. Der Hydroxydniederschlag wurde gewaschen, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und (nach eventuellem Vertreiben von Salpetersäure) im Marsh'schen Apparat geprüft.

Bei diesen Versuchen, die alle in der Hitze angestellt wurden, schien sich das Aluminiumhydroxyd besser zu bewähren, als das Eisenhydroxyd. Besonders wurde ihm der Vorzug gegeben, weil die empfindliche Salpetersäureprobe mit Diphenylamin-Schwefelsäure (es handelte sich um einen Arsennachweis in organischen Substanzen, die durch Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure und Schmelzen mit Kalium-Natriumsalpeter zerstört wurden) bei Gegenwart von Ferrisalzen unbrauchbar ist.

Eine genauere systematische Untersuchung über die Brauchbarkeit der beiden Hydroxyde für die Arsenfällung sollte einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben. Diese ist dann in der Folgezeit von uns ausgeführt, und im nachstehenden soll über die Ergebnisse berichtet werden²⁾.

Als die früher (l. c.) von dem einem von uns mitgeteilten Versuche bereits beendet waren, veröffentlichte W. Biltz³⁾ eine Arbeit über die Einwirkung arseniger Säure auf frisch gefälltes Eisenhydroxyd, indem er nach Versuchen von Paul Behre nachwies, daß die von R. Bunsen und Berthold⁴⁾ entdeckte Reaktion zwischen arseniger Säure und Eisenhydroxyd nicht durch eine chemische, sondern durch eine Zustands-Affinität bedingt, daß die entstehende Verbindung mit anderen Worten als Adsorptionsverbindung aufzufassen ist. W. Biltz und P. Behre stellten ihre Versuche in der Weise an, daß sie in der Hitze mit Ammoniak gefälltes und durch fünftägiges Dekantieren mit heißem Wasser gereinigtes Eisenhydroxyd (immer die gleiche Menge) mit wechselnden Mengen von arseniger Säure schüttelten und nach dem Absetzen des Nieder-

schlages in der wässrigen Lösung durch Titration mit $\frac{1}{10}$ n- oder $\frac{1}{100}$ n-Jodlösung den Arsengehalt bestimmten.

Es zeigte sich, daß bei konstantem Volumen und konstanter Hydroxyd-Menge die Adsorption gemäß der Gleichung verlief $\frac{y^5}{x} = C$, wobei y

die adsorbierte, x die in Lösung zurückgebliebene Menge arseniger Säure bedeutet. Zwischen den Versuchen bei Zimmertemperatur und bei 100° konnte kein wesentlicher Unterschied im Adsorptionsvermögen festgestellt werden; nur wurde der Gleichgewichtszustand beim Schütteln in der Hitze schneller erreicht, nämlich schon nach 30 Minuten; bei Zimmertemperatur erst nach mehreren Stunden. Außer dem Eisenhydroxyd untersuchten die Verfasser auch noch die Hydroxyde von Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd, die sich weniger wirksam erwiesen.

Unser Ziel nun war es, diejenigen Mengen Aluminium- und Eisenhydroxyd zu ermitteln, die zur vollständigen oder wenigsten annähernd vollständigen Adsorption verschiedener Arsenmengen erforderlich sind. Wir arbeiteten also nicht wie W. Biltz und P. Behre mit immer den gleichen Mengen Hydroxyd, sondern suchten für jede Arsenmenge die für ihre vollständige Adsorption erforderliche Hydroxydmenge zu ermitteln. Außerdem verwendeten wir nicht die fertigen Hydroxyde, sondern ließen sie im statu nascendi, durch Ausfällen mit Ammoniak, ihre adsorbierende Wirkung entfalten. Wir hatten vor allem den praktischen Zweck dabei im Auge, eine zuverlässige Methode zu finden, um sehr kleine Arsenmengen aus großen Flüssigkeitsvolumen in einer Weise abzuscheiden, die eine nähere Prüfung und Bestimmung des Arsens zuließ.

Inwieweit unsere Resultate mit denen von W. Biltz und P. Behre unter ganz anderen Versuchsbedingungen gewonnenen in gewissem, gesetzmäßigem Zusammenhange stehen, das werden wir am Schlusse der Arbeit näher besprechen.

Außer mit Aluminium- und Eisen-Hydroxyd haben wir noch einige Adsorptionsversuche mit Eiweiß und mit Kohle ausgeführt. Diese Versuche haben nur allgemein orientierenden Charakter; über sie soll daher gleich zu Anfang kurz berichtet werden.

Arsenlösungen.

Für die Adsorptionsversuche wurden folgende Arsenlösungen verwendet:

²⁾ Auf den Naturforscherversammlungen zu Dresden im Sept. 1907 und zu Königsberg im Sept. 1910 hat G. Lockemann bereits kurze Mitteilungen über diese Untersuchungen gemacht.

³⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 37, 3138 (1904).

⁴⁾ Bunsen u. Berthold, Das Eisenoxydhydrat, ein Gegengift der arsenigen Säure (Göttingen 1834).

Eine Stammlösung von arseniger Säure wurde hergestellt, indem 1,320 g As_2O_3 entsprechend 1 g As unter Zusatz der nötigen Menge Natriumbikarbonat mit Wasser zu einem Liter gelöst wurden.

Der Arsengehalt wurde durch Titration mit $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung kontrolliert. Je 50 ccm ver-

brauchten 13,20, 13,25, 13,20 $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung; das entspricht einem Gehalt von 1,320, 1,325, 1,320 g As_2O_3 in 1000 ccm.

Durch entsprechende Verdünnungen dieser Stammlösung, stellten wir uns die übrigen Lösungen her; wir erhielten auf diese Weise Lösungen von folgendem Arsengehalt:

(Stamm-) Lösung I: 1 ccm = 1,000 mg As = 1000 mmg (Milliogramm) As

"	II:	"	= 0,100	"	= 100	"	"	"
"	III:	"	= 0,010	"	= 10	"	"	"
"	IV:	"	= 0,001	"	= 1	"	"	"
"	V:	"	= 0,0001	"	= 0,1	"	"	"

Eine Stammlösung von Arsensäure stellten wir durch Lösen von 5,364 g Natriumarseniat ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$), entsprechend 1 g As, in Wasser zu einem Liter her.

Aus dieser Stammlösung wurden durch Verdünnen mit Wasser die übrigen entsprechenden Arsensäure-Lösungen von dem angegebenen Arsengehalt hergestellt.

Die Prüfung auf kleine Arsenmengen in den Filtraten der Adsorptionsniederschläge geschah mit dem Marsh'schen Apparat in der von dem einen von uns modifizierten Form und nach den früher gegebenen Vorschriften⁵⁾. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt unter genauer Beobachtung der erforderlichen Kautelen bei 0,0001 mg = 0,1 mmg Arsen.

1. Adsorptionsversuche mit Eiweiß und Kohle.

Um zu prüfen, ob das Arsen ganz allgemein von verschiedenartigen Kolloiden und Adsorbentien aufgenommen wird, machten wir einige Versuche mit Eiweiß und Kohle.

a) Versuche mit Eiweiß.

Wir benutzen sowohl wässrige Lösungen von Eiweiß aus Hühnereiern als auch Blutserum. Die Koagulation wurde durch Zusatz von frisch hergestellter Metaphosphorsäurelösung oder von Alkohol-Aether-Gemisch (in schwach saurer Lösung) bewirkt. Besonders bei der Fällung mit Metaphosphorsäure blieb eine ziemliche Eiweißmenge in Lösung; bei Verwendung des Alkohol-Aether-Gemisches war die Ausscheidung vollständiger und verlief dementsprechend auch die Adsorption besser. Von den Versuchen seien die folgenden beiden als Beispiele angeführt:

1. Das Eiweiß aus vier Hühnereiern wurde mit Wasser auf 300 ccm verdünnt, filtriert

und mit 200 mmg Arsen (20 ccm der Lösung III) versetzt. Nachdem durch Umschütteln gehörig vermischt war, wurde die Lösung mit 10 ccm $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure angesäuert und mit 300 ccm einer Mischung von zwei Teilen Alkohol und einem Teil Aether verrührt. Nach einiger Zeit wurde zentrifugiert, der Eiweißniederschlag abgesaugt und mit etwa 500 ccm 75 prozentigen Alkohols ausgewaschen. Sowohl der Eiweißniederschlag wie der Abdampfückstand des noch schwach eiweißhaltigen Filtrats wurden jeder für sich auf dem Wasserbad mit Salpeter-Schwefelsäure behandelt und dann mit Natrium-Kaliumnitrat geschmolzen. Aus den wässrigen Lösungen der Schmelzen wurde mit Eisenhydroxyd das Arsen gefällt und dieses nach dem Auswaschen und Lösen der Eisenniederschläge in verdünnter Schwefelsäure im Marsh'schen Apparat nachgewiesen. Es ergab sich, daß in dem Eiweißniederschlag etwa 90 mmg As und im Filtrat etwa 110 mmg As enthalten waren.

2. 150 ccm frisches Rinderblut-Serum wurden ebenfalls mit 200 mmg Arsen und mit 10 ccm $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure vermischt und dann mit 150 ccm Alkohol-Aether-Mischung (2:1) verrührt. Die weitere Verarbeitung geschah ebenso wie bei Versuch 1. In dem Eiweißniederschlag konnten etwa 70 mmg As, im Filtrat etwa 130 mmg As nachgewiesen werden.

In beiden Fällen war also eine ziemlich erhebliche Adsorptionswirkung vorhanden. Jedoch gelang es nicht, auch bei Verminderung der Arsenmenge, eine vollständige Adsorption zu erzielen.

b) Versuche mit Kohle.

Nach den Angaben von John Marshall und Leon A. Ryan⁶⁾ soll Tierkohle erhebliche

⁵⁾ G. Lockemann, Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 427 (1905).

⁶⁾ Amer. Journ. of Pharmacy 75, 251 (1903); C. C. 1903, II, 217.

Mengen Arsen in wässriger Lösung beim Filtrieren zurückhalten. H. Freundlich hat in seiner Habilitationsarbeit (Leipzig 1906) die Tierkohle zum Gegenstand eingehender Adsorptionsversuche gemacht.

Wir benutzten zu unseren Versuchen außer der gewöhnlichen feingepulverten Tierkohle noch ein von der Ceresinfabrik vorm. Ujhely in Stokkerau bei Wien hergestelltes Präparat „Makanit“⁷⁾. Dieses Kohlepräparat ist eine besonders feinpulverige, äußerst voluminöse Masse und wird als Mittel zur Reinigung unreiner Trinkwässer empfohlen, da es die Eigenschaft haben soll, Bakterien aus dem Wasser mit niederzureißen.

Die Versuche führten wir in der Weise aus, daß wir arsenhaltiges Wasser mit abgewogenen Mengen der Kohlepräparate in geschlossenen Gefäßen etwa eine Stunde in der Schüttelmaschine schüttelten, dann filtrierten und das Filtrat, bezw. einen Teil desselben im Marsh'schen Apparate prüften. Aus Lösungen von 25 mmg As in 50 ccm Wasser wurden auf diese Weise durch 5 g gewöhnliche Tierkohle etwa 5 mmg As, durch 5 g Makanit etwa 20 mmg As adsorbiert. Bei Verwendung der doppelten Mengen war keine erhebliche Steigerung der Adsorptionswirkung zu bemerken.

Das sehr feinpulverige Kohlepräparat Makanit war also der gewöhnlichen Tierkohle an Adsorptionswirkung bedeutend überlegen; jedoch konnte auch mit diesem eine vollständige Adsorption nicht erreicht werden.

Wie wir später sehen werden, lassen sich weder Eiweiß noch Kohle in ihrer Adsorptionswirkung mit dem Eisenhydroxyd vergleichen.

II. Adsorptionsversuche mit Aluminiumhydroxyd.

Für die Adsorptionsversuche mit Aluminiumhydroxyd stellten wir uns Alaunlösungen von folgenden Konzentrationen her:

A. $60,75 \text{ g (AlK(SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O)} = 10 \text{ g Al(OH)}_3$ im Liter; 1 ccm = $0,010 \text{ g Al(OH)}_3$.

B. $91,08 \text{ g (AlK(SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O)} = 15 \text{ g Al(OH)}_3$ im Liter; 1 ccm = $0,015 \text{ g Al(OH)}_3$.

Kontrollanalysen ergaben einen Aluminiumgehalt (durch Ammoniak in der Hitze gefällt und als Al_2O_3 bestimmt), berechnet auf Al(OH)_3 für Lösung A in 10 ccm = 0,1003, 0,1005, 0,1002 g; für Lösung B. in 10 ccm = 0,1496, 0,1501, 0,1498 g.

⁷⁾ Wir wurden von Herrn Prof. Dr. Zettnow freundlicherweise auf dieses Präparat aufmerksam gemacht.

Bei der Prüfung dieser aus den reinsten Präparaten hergestellten Lösungen im Marsh'schen Apparat zeigte sich, daß 25 bis 30 ccm geringe Spuren (1 bis 2 mmg) Arsen enthielten. Wurden die Lösungen mit Ammoniak in der Hitze gefällt, so ging alles Arsen mit in den Hydroxydniederschlag. Da wir nun bei unsern Adsorptionsversuchen in der Weise verfahren, daß wir immer nur die Filtrate auf ihren Arsengehalt prüften, so waren diese Spuren, die auch den reinsten Präparaten anhaften, bei unsern Untersuchungen nicht weiter störend.

Die Fällungen wurden folgendermaßen ausgeführt:

Eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter der Arsenit- bezw. Arseniatlösung wurde mit entsprechenden Mengen der Aluminiumlösung vermischt und mit destilliertem Wasser auf bestimmte Volumina (50, 100, 200, 400 ccm) aufgefüllt. Alsdann wurde durch Zusatz von Ammoniumchlorid und Ammoniak bei Zimmertemperatur oder auf dem Wasserbade das Hydroxyd ausgefällt. Während einer halben Stunde wurde häufig umgerührt und dann abfiltriert. Das Filtrat wurde nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure auf 20 bis 30 ccm eingedampft und nach dem Abkühlen zur Prüfung auf Arsen in den Marsh'schen Apparat gebracht. Bei Konzentrationen von $0,015 \text{ g Al(OH)}_3$ und weniger in 100 ccm schied sich bei gewöhnlicher Temperatur auf Zusatz von Ammoniumchlorid und Ammoniak nichts mehr aus, so daß für diese Verdünnungen lediglich Versuche in der Wärme ausgeführt werden konnten.

Um zu erfahren, ob die Reihenfolge der Mischung der verschiedenen Lösungen auf die Adsorptionswirkung von Einfluß sei, stellten wir zunächst einige Versuchsserien an, bei denen wir die Mischung in drei verschiedenen Reihenfolgen ausführten; nämlich:

1. Arsenlösung, 2. Alaunlösung, 3. Ammoniumchlorid u. Ammoniak.
1. Arsenlösung, 2. Ammoniumchlorid u. Ammoniak, 3. Alaunlösung.
1. Alaunlösung, 2. Ammoniumchlorid u. Ammoniak, 3. Arsenlösung.

Es zeigte sich, daß die unter a) aufgeführte Reihenfolge für die Adsorptionsverhältnisse am günstigsten war.

Die bei Zimmertemperatur ausgeführten Versuche lieferten niemals, auch nicht bei Anwendung sehr großer Aluminiumsalzmengen (z. B. 300 mg Al(OH)_3 auf 0,01 mg Arsen in 50 ccm, also der 30000 fachen Menge) arsenfreie Filtrate.

Dagegen war es möglich, bei Wasserbadtemperatur kleinere Mengen Arsen vollständig zu adsorbieren, so daß im Filtrat kein Arsen mehr nachzuweisen war.

In der Tabelle 1 sind aus einer größeren Anzahl von Versuchsserien 25 Versuche aufgeführt nach steigenden Arsen- und Aluminiumhydroxyd-Mengen in 100 ccm geordnet.

Tabelle 1
Adsorption von Arsen durch Aluminiumhydroxyd bei Wasserbadtemperatur (80—90°).

Nr.	Volum der Lösung ccm	Angewendet		Berechnet auf 100 ccm		Mengen-Verhältnis $\text{Al}(\text{OH})_3 : \text{As}$	Arsengehalt des Filtrates
		mg As	mg $\text{Al}(\text{OH})_3$	mg As	mg $\text{Al}(\text{OH})_3$		
1	400	0,002	150	0,0005	37,5	75000	etwas arsenhaltig
2	400	0,002	200	0,0005	50	100000	arsenfrei
3	400	0,004	250	0,001	62,5	62500	etwas arsenhaltig
4	400	0,004	300	0,001	75	75000	arsenfrei
5	100	0,001	100	0,001	100	100000	"
6	400	0,005	300	0,0013	75	60000	"
7	100	0,002	150	0,002	150	75000	"
8	100	0,004	200	0,004	200	50000	"
9	100	0,01	150	0,01	150	15000	"
10	100	0,02	80	0,02	80	4000	stark arsenhaltig
11	50	0,01	50	0,02	100	5000	"
12	100	0,02	150	0,02	150	7500	"
13	50	0,01	80	0,02	160	8000	etwas
14	50	0,01	100	0,02	200	10000	"
15	100	0,02	200	0,02	200	10000	arsenfrei
16	100	0,02	250	0,02	250	12500	etwas arsenhaltig
17	50	0,01	150	0,02	300	15000	arsenfrei
18	50	0,02	50	0,04	100	2500	stark arsenhaltig
19	50	0,02	70	0,04	140	3500	etwas
20	50	0,02	90	0,04	180	4500	"
21	50	0,02	120	0,04	240	6000	stark
22	50	0,02	160	0,04	320	8000	etwas
23	100	0,04	500	0,04	500	12500	"
24	100	0,08	1000	0,08	1000	12500	"
25	100	0,1	5000	0,1	1500	15000	"

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß Arsen in Mengen bis zu 0,020 mg = 20 mmg As in 100 ccm durch Aluminiumhydroxyd bei Wasserbadtemperatur (80 bis 90°) vollständig adsorbierbar ist. Allerdings sind im Verhältnis zum Arsen außerordentlich große Mengen Aluminiumhydroxyd für die vollständige Adsorption erforderlich, und zwar für sehr kleine Arsenmengen verhältnismäßig viel mehr (für 0,5 mmg As die 100000 fache Menge $\text{Al}(\text{OH})_3$) als für größere Arsenmengen (für 20 mmg As die 10000 bis 15000 fache Menge $\text{Al}(\text{OH})_3$). Eine derartige Erscheinung ist für Adsorptionsvorgänge charakteristisch und wird bei den später aufgeführten Versuchen mit Eisenhydroxyd ganz gesetzmäßig hervortreten. Bei größeren Arsenmengen (über 20 mmg As in 100 ccm) war es jedoch nicht möglich, auch bei Steigerung des Aluminiumhydroxyd-Zusatzes auf die 12000 bis 15000 fache Menge im Verhältnis zum As eine vollständige Adsorption zu erzielen. Die Ver-

suche wurden sowohl mit Arsenit- wie mit Arseniatlösung ausgeführt und ergaben in beiden Fällen die gleichen Resultate.

Die Erscheinung, daß die Adsorptionswirkung bei Zimmertemperatur viel geringer ist, als in der Wärme, läßt sich jedenfalls folgendermaßen erklären: Das Aluminiumhydroxyd scheidet sich in der Kälte nur sehr unvollkommen aus, während es in der Hitze vollständig und in voluminösem Zustande gefällt wird. Da man die Adsorption für eine spezifische Oberflächenwirkung ansehen muß, so ist ohne weiteres verständlich, daß sie bei weniger ausgebildeter Oberfläche auch in viel unvollkommenerem Maße verläuft.

Nach diesen Versuchen schien uns das Aluminiumhydroxyd zur näheren quantitativen Prüfung der Adsorptionsvorgänge weniger geeignet. Da einige orientierende Versuche ergaben, daß die Adsorption durch Eisenhydroxyd besonders in der Kälte vollständiger und regel-

mäßiger verläuft, so haben wir mit diesem eingehendere quantitative Versuche angestellt.

III. Adsorptionsversuche mit Eisenhydroxyd.

Zu diesen Versuchen verwendeten wir Lösungen von Eisenaun folgender Konzentrationen:

C. 45,08 g ($\text{FeNH}_4[\text{SO}_4]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) im Liter
1 ccm = 0,010 g $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

D. 90,16 g ($\text{FeNH}_4[\text{SO}_4]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) im Liter
1 ccm = 0,020 g $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

E. 225,4 g ($\text{FeNH}_4[\text{SO}_4]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) im Liter
1 ccm = 0,050 g $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Kontrollanalysen ergaben für je 10 ccm Lösung

C. 0,0996, 0,1002 g $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

D. 0,0998, 0,2001 g $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Die Prüfung im Marsh'schen Apparat zeigte, daß je 50 ccm der Lösungen C und D keine nachweisbaren Mengen Arsen enthielten. Lösung E gab jedoch bei der Prüfung von 50 ccm einen ganz geringen Arsenspiegel.

Aus den beim Aluminium angeführten Gründen konnten wir diesen geringen Arsengehalt vernachlässigen.

a) Vorversuche mit Eisenhydroxyd.

Zunächst mußten auch hier wie bei den Aluminium-Versuchen die für die Adsorption günstigsten Mischungsverhältnisse festgestellt werden. Auch stellten wir besondere Versuche an, um zu erproben, ob etwa länger dauerndes Schütteln des Niederschlages mit der Lösung einen Einfluß auf die Adsorption ausübe. Wenn der Niederschlag in der Arsenlösung gefällt war und dann nachträglich geschüttelt wurde, konnte ein Rückgang der Adsorption kaum festgestellt werden. Andererseits ließ sich aber auch durch Schütteln eines fertigen Eisenniederschlags mit dem nachträglich zugesetzten Arsen unter den gleichen Mengenverhältnissen, bei denen sonst alles Arsen adsorbiert wurde, eine vollständige Adsorption nicht erzielen. Diese trat erst auf Zusatz einer größeren Eisenhydroxydmenge ein.

Es ist ja auch verständlich, daß das Arsen von dem Eisen besser gebunden wird, wenn es vorher in der Lösung mit dem Eisensalz gleichmäßig verteilt ist; denn so hat das Hydroxyd beim Uebergange in den kolloiden Zustand die Möglichkeit, an der gesamten Oberfläche seiner wabigen Struktur das überall gleichmäßig in der Lösung verteilte Arsen aufzunehmen. Bei vorher ausgefällttem Hydroxyd dagegen kann nur eine verhältnismäßig kleinere Oberfläche

des zusammengeballten Gels dem von außen zutretenden Arsen gegenüber zur Wirkung kommen. Inwieweit dabei auch noch chemische Kräfte mitwirken, entzieht sich der Beurteilung.

Es ergab sich, daß die Adsorption am günstigsten verläuft bei der Mischungsreihenfolge: 1. Arsenlösung, 2. Eisenlösung, 3. Ammoniak (analog der Reihenfolge bei den Versuchen mit Aluminiumlösung) und bei einem möglichst geringen Ueberschuß von Ammoniak.

Anfangs arbeiteten wir bei Zimmer- und bei Wasserbadtemperatur. Es zeigte sich bei allen Versuchen gleichmäßig, daß die Adsorption in der Kälte besser und regelmäßiger verlief als in der Wärme, also umgekehrt wie bei Aluminium. Während sich dort das Hydroxyd erst in der Wärme gehörig als zusammengehalttes Gel abscheidet, findet dies beim Eisenhydroxyd schon in der Kälte statt. Daher zeigt sich hier auch die Adsorption bei niederen Temperaturen stärker als bei höheren, wie das ja für die Adsorption von molekularen bzw. iondispersen Stoffen (echten Lösungen) allgemein Regel zu sein scheint.

In Konzentrationen unter 0,005 Proz. war das Eisenhydroxyd durch Zusatz von Ammoniak nicht mehr ohne weiteres fällbar. Derartige mit Ammoniak versetzte Lösungen blieben völlig klar und zeigten die charakteristischen Merkmale kolloider Lösungen: Im Ultramikroskop waren leuchtende, hin und her tanzende Punkte zu sehen; auf Zusatz einiger Tropfen Kochsalzlösung flockte sofort das Hydroxyd aus. blieb die ammoniakalische Lösung ohne weiteren Zusatz ruhig stehen, so setzte sich erst nach etwa vier Wochen ein kleiner flockiger rotbrauner Niederschlag ab.

Aus der großen Anzahl von Vorversuchen wollen wir in Tabelle 2 und 3 nur einige Beispiele zur näheren Erläuterung der Arbeitsmethode geben.

Es wurden, wie die Tabellen zeigen, für jede Menge Arsen mehrere Einzelversuche mit verschiedenen Eisenmengen ausgeführt, um so die für die vollständige Adsorption erforderliche Menge zu ermitteln.

In der Art, wie die in den Tabellen 2 und 3 aufgeführten Beispiele zeigen, ermittelten wir nun unter verschiedenen Versuchsbedingungen die für die vollständige Adsorption von Arsen erforderlichen Mengen Eisenhydroxyd. Dabei wurden die Reagenzien immer in der Reihenfolge: Arsen, Eisensalz, Ammoniak gemischt.

Die gefundenen Werte sind in den folgenden Tabellen 4a bis 6 aufgeführt.

Beispiele für die Ermittlungsmethode der in den Tabellen 4a bis 6 aufgeführten Werte.

Tabelle 2

Adsorption von Arsen durch Eisenhydroxyd bei Wasserbadtemperatur (80–90°) in der Mischungsreihenfolge As + Fe-Salz + NH_3 , bei großem Ueberschuß von Ammoniak.

Nr.	Volum der Lösung ccm	Angewendet		Berechnet auf 100 ccm		Mengen-Verhältnis $\text{Fe}(\text{OH})_3$:As	Arsengehalt des Filtrates
		mg As	mg $\text{Fe}(\text{OH})_3$	mg As	mg $\text{Fe}(\text{OH})_3$		
1	50	0,010	5	0,020	10	500	arsenhaltig
2	50	0,010	10	0,020	20	1000	arsenhaltig
3	50	0,010	15	0,020	30	1500	etwas arsenhaltig
4	50	0,010	20	0,020	40	2000	etwas arsenhaltig
5	50	0,010	30	0,020	60	3000	arsenfrei
6	100	0,040	70	0,040	70	1750	arsenhaltig
7	100	0,040	90	0,040	90	2250	arsenhaltig
8	100	0,040	100	0,040	100	2500	arsenhaltig
9	100	0,040	110	0,040	110	2750	etwas arsenhaltig
10	100	0,040	120	0,040	120	3000	arsenfrei

Tabelle 3

Adsorption von Arsen durch Eisenhydroxyd bei Zimmertemperatur (18–20°) in der Mischungsreihenfolge As + Fe-Salz + NH_3 , bei kleinem Ueberschuß von Ammoniak.

Nr.	Volum der Lösung ccm	Angewendet		Berechnet auf 100 ccm		Mengen-Verhältnis $\text{Fe}(\text{OH})_3$:As	Arsengehalt des Filtrates
		mg As	mg $\text{Fe}(\text{OH})_3$	mg As	mg $\text{Fe}(\text{OH})_3$		
1	100	0,040	5	0,040	5	125	arsenhaltig
2	100	0,040	10	0,040	10	250	etwas arsenhaltig
3	100	0,040	15	0,040	15	375	arsenfrei
4	100	0,040	15	0,040	15	375	arsenfrei
5	200	0,400	100	0,200	50	250	stark arsenhaltig
6	200	0,400	110	0,200	55	275	arsenhaltig
7	200	0,400	120	0,200	60	300	arsenhaltig
8	200	0,400	130	0,200	65	325	arsenfrei
9	200	0,400	130	0,200	65	325	arsenfrei

Tabelle 4a

Adsorption von Arsen durch Eisenhydroxyd bei Wasserbadtemperatur und großem Ueberschuß von Ammoniak.

mg As	mg $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bei Flüssigkeitsmengen von					
	12,5 ccm	25 ccm	50 ccm	100 ccm	200 ccm	400 ccm
0,01	20	20	30	50	110	140
0,02	40	40	40	70	150	230
0,04	60	60	70	120	180	280
0,08	—	100	140	230	300	450
0,10	—	120	160	230	310	460

Tabelle 4a bringt die bei Wasserbadtemperatur und großem Ueberschuß an Ammoniak, Tabelle 5a die bei Zimmertemperatur und kleinem Ueberschuß an Ammoniak erhaltenen Werte.

In den Tabellen 4b und 5b sind nun diese bei verschiedenen Flüssigkeitsmengen bestimmten Werte alle auf ein Volumen von 10 ccm umgerechnet, um so die einzelnen Zahlen direkt miteinander vergleichen zu können. Es zeigen

sich einzelne größere Abweichungen, die darauf zurückzuführen sind, daß die Versuchsbedingungen hier noch nicht vollständig einheitlich gestaltet waren. So wurden z. B. die zugefügten Mengen Ammoniak nicht genau abgemessen; auch war wohl die Temperatur der auf dem Wasserbad erwärmten Lösungen nicht immer die gleiche.

Der Uebersichtlichkeit halber sind in den Tabellen 4b und 5b auch die Mittelwerte an-

Tabelle 4b

Zusammenstellung der auf 100 ccm Flüssigkeitsmenge umgerechneten Werte der Tabelle 4a.

mg As in 100 ccm	mg Fe(OH) ₃ bei angewendeten Flüssigkeitsmengen von						Mittelwerte von Fe(OH) ₃	
	berechnet auf 100 ccm	12,5 ccm	25 ccm	50 ccm	100 ccm	200 ccm	400 ccm	mg Multipla für As = 1
0,0025	—	—	—	—	—	—	35,0	14000
0,005	—	—	—	—	—	55,0	57,5	11250
0,010	—	—	—	—	50,0	75,0	70,0	6500
0,020	—	—	—	60,0	70,0	90,0	112,5	4155
0,025	—	—	—	—	—	—	115,0	4600
0,040	—	—	80,0	80,0	120,0	150,0	—	2688
0,050	—	—	—	—	—	155,0	—	3100
0,080	160,0	160,0	140,0	230,0	—	—	—	2156
0,100	—	—	—	230,0	—	—	—	2300
0,160	320,0	240,0	280,0	—	—	—	—	1771
0,200	—	—	320,0	—	—	—	—	1600
0,320	—	—	400,0	—	—	—	—	1250
0,400	—	—	480,0	—	—	—	—	1200

Tabelle 5a

Adsorption von Arsen durch Eisenhydroxyd bei Zimmertemperatur und kleinem Ueberschuß von Ammoniak.

mg As	mg Fe(OH) ₃ bei Flüssigkeitsmengen von		
	100 ccm	200 ccm	400 ccm
0,01	5	15	20
0,02	15	20	25
0,04	15	25	35
0,08	25	35	50
0,10	30	—	—
0,20	60	110	150
0,40	90	130	180
0,60	100	150	200
0,80	120	170	220
1,00	140	190	240

Tabelle 5b

Zusammenstellung der auf 100 ccm Flüssigkeitsmenge umgerechneten Werte der Tabelle 5a.

mg As in 100 ccm	mg Fe(OH) ₃ berechnet auf 100 ccm bei angewendeten Flüssigkeitsmengen von			Mittelwerte von Fe(OH) ₃	
	100 ccm	200 ccm	400 ccm	mg	Multipla für As = 1
0,0025	—	—	5,0	5,0	2000
0,005	—	7,5	6,25	6,9	1380
0,010	5,0	10,0	8,75	7,8	780
0,020	15,0	12,5	12,5	13,3	665
0,040	15,0	17,5	—	16,3	408
0,080	25,0	—	—	25,0	313
0,100	30,0	55,0	45,0	43,3	433
0,200	60,0	65,0	55,0	60,0	300
0,250	—	—	60,0	60,0	240
0,400	90,0	85,0	—	87,5	219
0,500	—	95,0	—	95,0	190
0,800	120,0	—	—	120,0	150
1,000	140,0	—	—	140,0	140

gegeben, sowie die aus diesen berechneten Multipla der Gewichtsmengen des Eisenhydroxyds, bezogen auf Arsen = 1. Hierbei tritt die schon beim Aluminiumhydroxyd beobachtete Gesetzmäßigkeit, daß mit zunehmender Arsenkonzentration die für die vollständige Adsorption erforderlichen Multipla des Eisenhydroxyds ständig abnehmen, noch deutlicher hervor.

Um die bei den verschiedenen Versuchsbedingungen (Temperatur, Ammoniakzusatz) erhaltenen Resultate besser vergleichen zu können, haben wir die, in beiden Versuchsreihen korrespondierenden Werte in Tabelle 6 gegenübergestellt. Es geht hieraus ohne weiteres hervor, daß die Adsorption bei Wasserbadtemperatur und großem Ueberschuß an Ammoniak sehr viel schlechter verläuft, als bei Zimmertemperatur und kleinem Ueberschuß an Ammoniak. Im ersten Falle ist durchschnittlich die 5 bis 10 fache Menge Eisenhydroxyd für eine gleiche Adsorptionswirkung erforderlich.

b) Adsorptionsversuche mit Eisenhydroxyd im Thermostaten.

Um nun den Adsorptionsverlauf genauer zu verfolgen, haben wir unter Innehaltung möglichst einheitlicher Versuchsbedingungen Bestimmungsserien bei 0°, 25° und 80° ausgeführt.

Wie wir gleich vorweg bemerken wollen, zeigten sich bei Arsenit- und Arsenatlösungen dieselben Verhältnisse. Zu den Versuchen verwendeten wir die oben aufgeführten Arsen- und Eisenlösungen, außerdem Ammoniaklösungen von solchen Konzentrationen, daß gleiche Volumina von Eisen- und Ammoniaklösung äquivalent waren. Von diesen Ammoniaklösungen wurden aber jedes Mal die doppelten Mengen verwendet. Die erforderliche Anzahl

Tabelle 6

Gegenüberstellung der Werte aus den Tabellen 4b und 5b für
100, 200 und 400 ccm Flüssigkeitsmengen.

mg As in 100 ccm	Aus Tabelle 4b					Aus Tabelle 5b				
	Bei Wasserbadtemperatur und großem Ueberschuß von Ammoniak					Bei Zimmertemperatur u. kleinem Ueberschuß von Ammoniak				
	mg Fe(OH) ₃ berechnet auf 100 ccm bei angewendeten Flüssigkeitsmengen von			Mittelwerte Fe(OH) ₃		mg Fe(OH) ₃ berechnet auf 100 ccm bei angewendeten Flüssigkeitsmengen von			Mittelwerte Fe(OH) ₃	
	100 ccm	200 ccm	400 ccm	mg	Multipla für As · 1	100 ccm	200 ccm	400 ccm	mg	Multipla für As · 1
0,0025	—	—	35,0	35,0	14000	—	—	5,0	5,0	2000
0,005	—	55,0	57,5	56,3	11250	—	7,5	6,25	6,9	1380
0,010	50,0	75,0	70,0	65,0	6500	5,0	10,0	8,75	7,8	780
0,020	70,0	90,0	112,5	90,8	4540	15,0	12,5	12,5	13,3	665
0,040	120,0	150,0	—	135,0	3375	15,0	17,5	—	16,3	408
0,080	230,0	—	—	230,0	2875	25,0	—	—	25,0	313
0,100	230,0	—	—	230,0	2300	30,0	55,0	45,0	43,3	433

Kubikzentimeter Arsen- und Eisenlösungen (in Büretten genau abgemessen) wurden in Erlenmeyerkolben gemischt und mit soviel Wasser verdünnt, daß nach Hinzufügen der nötigen Menge Ammoniaklösung (ebenfalls genau abgemessen) das Gesamtvolumen 100 ccm betrug. Vor Zusatz des Ammoniaks wurde die Lösung im Thermostaten auf die betreffende Temperatur gebracht. Nachdem unter Umschütteln die erforderliche Menge Ammoniak hinzugefügt war, wurde das Gemisch ohne weiteres Schütteln eine halbe Stunde lang im Thermostaten belassen.

Nun wurde möglichst schnell abfiltriert (höchstens zwei Minuten), ohne weiteres Nachwaschen, das Filtrat nach Zusatz von 5 bis 10 ccm 20prozentiger Schwefelsäure in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingeeengt und nach dem Abkühlen in den Hahntrichter des bereits im Gange befindlichen Marsh'schen Apparats gespült. In der beschriebenen Weise wurden dann für die einzelnen Arsenmengen mit verschiedenen Eisenmengen Fällungen ausgeführt, bis die Prüfung des Filtrats im Marsh'schen Apparat kein Arsen oder nur noch geringe Spuren anzeigte.

Bei den geringen Arsenmengen, bis etwa 10 mg As, ließ sich die Adsorption quantitativ ausführen, so daß das Filtrat völlig arsenfrei befunden wurde. Bei höherem Arsengehalt der Lösungen zeigte es sich jedoch, daß die Adsorption mit steigenden Eisenmengen bis zu einer gewissen Grenze zwar stetig zunahm, darüber hinaus jedoch die Wirkung nicht mehr erheblich gesteigert werden konnte. So war es z. B. auf den Arsengehalt des Filtrats ohne merklichen Einfluß, ob man bei 30 mg As 450 oder 500 mg Fe(OH)₃ nahm. Es blieb immer ein Rest von ungefähr 5 bis 10 mmg

Arsen, während vorher unterhalb dieser Grenze mit steigenden Eisenmengen der Arsengehalt des Filtrats stetig abnahm. Bei der Adsorptionsgrenze waren für die Mengen von 10 bis 50 mg Arsen etwa 5 bis 10 mmg Arsen im Filtrat, für die Arsenmengen von 50 bis 500 mg etwa 10 bis 20 mmg As im Filtrat nachzuweisen. Jedoch wurde bei diesen höheren Arsenmengen die Bestimmung der Adsorptionsmengen immer ungenauer. Es mußten hier Durchschnittswerte angenommen werden, die sich aus einer Reihe von Versuchen ergaben. In allen Fällen aber war das Filtrat durch nochmalige Fällung unter Anwendung von 1 ccm Eisenlösung E vollständig arsenfrei zu erhalten.

Durch einmalige Fällung wird ja auch jedenfalls bei den geringeren Arsenmengen in Wirklichkeit nicht alles Arsen quantitativ adsorbiert. Die in der Lösung bleibende Menge ist aber so klein, daß sie dem Nachweis im Marsh'schen Apparat entgeht. Mit anderen Worten können wir sagen: Die durch unsere Versuche gefundenen Zahlen geben an, wieviel Eisenhydroxyd erforderlich ist, damit von einer gewissen Menge Arsen soviel adsorbiert wird, daß der in Lösung bleibende Teil zu den adsorbierten sich annähert verhält wie 1:∞. Diese Adsorption wollen wir als **Total-Adsorption** bezeichnen.

Zunächst seien in Tabelle 7a und b noch einige Zahlen aufgeführt, welche zeigen, daß bei verschiedenen Volumina für die gleiche Arsenkonzentration bei konstanter Temperatur (25°) auch ungefähr gleiche Eisenkonzentrationen erforderlich sind, wenn eben die Versuchsbedingungen genau innegehalten werden.

Wie aus Tabelle 7b hervorgeht, stimmen die auf 100 ccm Lösungsvolumen umgerechneten

Werte für Eisenhydroxyd bei den einzelnen Arsenmengen annähernd überein.

Tabelle 7a

Adsorption von Arsen durch Eisenhydroxyd im Thermostaten bei 25° und genau gemessenen Mengen Ammoniak.

mg As	mg Fe(OH) ₃ bei Flüssigkeitsmengen von		
	100 ccm	200 ccm	400 ccm
0,1	18,0	—	—
0,2	35,0	40,0	—
0,4	50,0	84,0	85,0
0,8	70,0	100,5	164,0
1,0	86,0	—	—
1,6	—	136,0	200,5
2,0	—	166,0	—
3,2	—	—	265,0
4,0	—	—	330,0

Tabelle 7b

Zusammenstellung der auf 100 ccm Flüssigkeitsmenge umgerechneten Werte der Tabelle 7a.

mg As in 100 ccm	mg Fe(OH) ₃ berechnet auf 100 ccm bei angewendeten Flüssigkeitsmengen von			Mittelwerte von Fe(OH) ₃	
	100 ccm	200 ccm	400 ccm	mg	Multipla für As=1
0,1	18,0	20,0	21,5	19,8	198
0,2	35,0	42,0	41,0	39,3	197
0,4	50,0	50,3	50,1	50,1	125
0,8	70,0	68,0	66,3	68,1	85
1,0	86,0	83,0	82,5	83,8	84

Wir haben nun in der Folge die Bestimmungen für die in Tabelle 8 aufgeführten

Hauptserien alle in einem Volumen von 100 ccm ausgeführt, und zwar im Thermostaten bei 0°, 25° und 80°. Für die Bestimmungen bei 80° müssen die Eisenlösungen angesäuert werden, da sich sonst schon vor dem Ammoniakzusatz in der Hitze basische Eisensalze ausscheiden.

In der Tabelle 8 sind in der Rubrik a die jeweils verwendeten Milligramme Arsen aufgeführt, und in den Rubriken b, d, f die für die Totaladsorption dieser Arsenmengen bei 0°, 25° und 80° erforderlichen Milligramme Eisenhydroxyd.

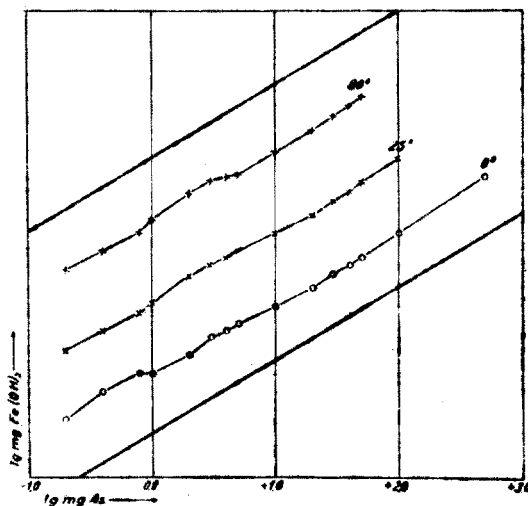


Fig. 1

Tabelle 8

Total-Adsorption von Arsen durch Eisenhydroxyd
 $\text{Fe(OH)}_3 = E = \beta \cdot A^p$ $p = 0,6$ $\beta_0 = 62$, $\beta_{25} = 80$, $\beta_{80} = 120$.

mg As in 100 ccm	mg Fe(OH) ₃ bei 0°		mg Fe(OH) ₃ bei 25°		mg Fe(OH) ₃ bei 80°		Temperatur-Koeffizienten für 0°: 25° für 0°: 80°			
	ge- funden	be- rechnet	ge- funden	be- rechnet	ge- funden	be- rechnet	nach den gefunden. Werten	nach den berechnet. Werten	nach den gefunden. Werten	nach den berechnet. Werten
a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l
0,1	15	15,6	18	20,1	35	30,1	0,833		0,429	
0,2	30	23,6	35	30,5	50	45,7	0,857		0,600	
0,4	50	35,8	50	46,2	70	69,3	1,000		0,714	
0,8	70	54,2	70	70,0	100	104,9	1,000		0,700	
1,0	70	62,0	86	80,0	130	120,0	0,814		0,539	
2,0	100	94,0	140	121,3	210	181,9	0,714		0,476	
3,0	140	119,9	175	154,6	265	232,0	0,800		0,528	
4,0	160	142,4	205	183,8	280	275,7	0,781	0,775	0,571	0,517
5,0	180	162,8	230	210,1	300	315,2	0,783		0,600	
10,0	250	246,8	310	318,5	460	477,7	0,806		0,544	
20,0	360	374,1	450	482,7	690	724,1	0,801		0,522	
30,0	450	477,1	580	615,7	900	923,5	0,776		0,500	
40,0	550	567,1	700	731,7	1100	1097,5	0,786		0,500	
50,0	630	648,3	830	836,5	1300	1254,8	0,759		0,485	
100,0	980	982,6	1300	1267,9	—	—	0,745			
500,0	2900	2580,9	—	—	—	—	—			

Trägt man die Logarithmen der Arsenmengen einerseits, die Logarithmen der zugehörigen Eisenhydroxymengen andererseits in ein Koordinatensystem ein, so erhält man durch Verbindung der einzelnen Punkte Linien, die angenähert Gerade sind, wie Fig. 1 zeigt. Daraus geht hervor, daß die einander entsprechenden Arsen- und Eisenhydroxyd-Mengen in einem gesetzmäßigen Verhältnis zueinander stehen, das sich durch die Formel ausdrücken läßt:

$$E = \beta \cdot A^p,$$

worin $E = \text{mg Fe(OH)}_3$, $A = \text{mg As}$, β und p gewisse Konstanten bedeuten. Der Wert für den Exponenten p ist gleich dem Tangens des von der Logarithmen-Kurvenlinie mit der Abszisse (Richtung der Arsenwerte) gebildeten Winkels.

Wie Fig. 1 zeigt, verlaufen die den Temperaturen 0° , 25° und 80° entsprechenden Kurvenlinien ungefähr parallel. Das bedeutet also, daß der Wert des Exponenten p für die verschiedenen Temperaturen gleich bleibt, während er sich sonst bei Adsorptionsvorgängen meistens mit der Temperatur zu verändern pflegt. Die beiden Geraden oberhalb und unterhalb der Kurvenlinien geben die mittlere Richtung an. Der Tangens des von dieser mit der Abszisse gebildeten Winkels ist $6:10 = 0,6$. Setzt man diesen Wert für p in die Formel ein, so ergeben sich als Mittelwerte für den Faktor β bei den verschiedenen Temperaturen:

$$\beta_0 = 62, \beta_{25} = 80, \beta_{80} = 120.$$

Die Formel der Total-Adsorption würde also lauten: für 0° $E = 62 \cdot A^{0,6}$, für 25° $E = 80 \cdot A^{0,6}$, für 80° $E = 120 \cdot A^{0,6}$.

Die nach diesen Formeln theoretisch berechneten Werte sind in der Tabelle 8 in den Rubriken c, e, g aufgeführt. Die gefundenen Werte weichen zwar mehr oder weniger von den berechneten ab. Diese Abweichungen dürften jedoch um so weniger überraschen, wenn man berücksichtigt, daß durch die einfache Formel die Adsorptionsverhältnisse für alle die verschiedenen Arsenkonzentrationen einheitlich zum Ausdruck kommen und die experimentelle Prüfung sich auf das Konzentrationsgebiet von 0,1 mg bis 500 mg As in 100 ccm, d. h. auf Aenderungen bis zur 5000 fachen Größe erstreckt.

Aus den Werten der Tabelle 8 geht auch hervor, daß mit steigender Temperatur größere Mengen Eisenhydroxyd für die Totaladsorption erforderlich werden, daß also die adsorbierende Kraft mit zunehmender Temperatur abnimmt. In den Rubriken h und k sind die aus den experimentellen Werten berechneten Temperatur-

Koeffizienten für $0^\circ:25^\circ$ und $0^\circ:80^\circ$ angegeben, die natürlich nicht ganz gleichmäßig sind. Aus den theoretischen Werten ergibt sich für jedes Temperaturintervall ein einheitlicher Wert, der nichts anderes als das Verhältnis der Faktoren zueinander darstellt, nämlich:

$$62:80 = 0,775 \text{ für } 0^\circ:25^\circ \text{ (Rubrik i)}$$

$$62:120 = 0,517 \text{ für } 0^\circ:80^\circ \text{ (Rubrik l).}$$

Die Adsorptionskraft des Eisenhydroxydes sinkt also bei 25° auf fast Dreiviertel, bei 80° auf fast die Hälfte des Wertes von 0° .

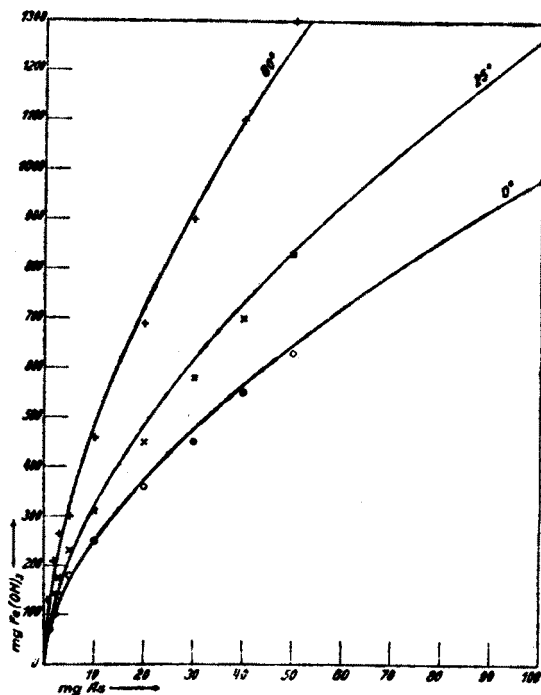


Fig. 2

In Fig. 2 sind die Werte von Tabelle 8 in ein Koordinatensystem eingetragen, die Milligramme Arsen in Richtung der Abszisse, die Milligramme Eisenhydroxyd (in 10 facher Verkürzung) in Richtung der Ordinate.

Die ausgezogenen Kurven entsprechen den theoretisch berechneten Werten, die Kreise, die liegenden und stehenden Kreuze den experimentell bei 0° , 25° und 80° gefundenen Werten.

Die eigenartigen Mengenverhältnisse bei den Adsorptionsvorgängen treten noch deutlicher hervor, wenn man aus den gefundenen und berechneten absoluten Gewichtsmengen die Multipla des Eisenhydroxyds, bezogen auf Arsen = 1, berechnet. Die auf diese Weise gefundenen Zahlen sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9
Multipla der Gewichtsmengen $\text{Fe}(\text{OH})_3$, bezogen auf $\text{As} = 1$
(nach den Werten der Tabelle 8).

mg As in 100 ccm a	$\text{Fe}(\text{OH})_3 : \text{As}$ bei 0°		$\text{Fe}(\text{OH})_3 : \text{As}$ bei 25°		$\text{Fe}(\text{OH})_3 : \text{As}$ bei 80°		Temperatur-Faktoren			
	ge- funden b	be- rechnet c	ge- funden d	be- rechnet e	ge- funden f	be- rechnet g	für $25^\circ:0^\circ$		für $80^\circ:0^\circ$	
							nach den gefunden. Werten h	nach den berechnet. Werten i	nach den gefunden. Werten k	nach den berechnet. Werten l
0,1	150,0	156,0	180,0	201,0	350,0	301,0	1,200		2,333	
0,2	150,0	118,0	175,0	152,5	250,0	228,5	1,166		1,667	
0,4	125,0	89,5	125,0	115,5	175,0	173,3	1,000		1,400	
0,8	87,5	67,8	87,5	87,5	125,0	131,1	1,000		1,429	
1,0	70,0	62,0	86,0	80,0	130,0	120,0	1,229		1,857	
2,0	50,0	47,0	70,0	60,7	105,0	91,0	1,400		2,100	
3,0	46,7	40,0	58,3	51,5	88,3	77,3	1,248	1,290	1,891	1,935
4,0	40,0	35,6	51,3	46,0	70,0	68,9	1,253		1,750	
5,0	36,0	32,6	46,0	42,0	60,0	63,0	1,278		1,666	
10,0	25,0	24,7	31,0	31,9	46,0	47,8	1,240		1,840	
20,0	18,0	18,7	22,5	24,1	34,5	36,2	1,250		1,917	
30,0	15,0	15,9	19,3	20,5	30,0	30,8	1,287		2,000	
40,0	13,8	14,2	17,5	18,3	27,5	27,4	1,268		1,993	
50,0	12,6	13,0	16,6	16,7	26,0	25,1	1,318		2,063	
100,0	9,8	9,8	13,0	12,7	—	—	1,327		—	
500,0	5,8	5,2	—	—	—	—	—		—	

Die Rubriken b, d, f enthalten die aus den experimentell gefundenen, die Rubriken c, e, g die aus den theoretisch berechneten Werten sich ergebenden Zahlen für 0° , 25° und 80° . Hier zeigt sich, wie verhältnismäßig sehr viel mehr Eisenhydroxyd für die Total-Adsorption bei sehr kleinen Arsenmengen erforderlich ist, als bei größeren. So ist z. B. bei 0° für 0,1 mg As die 150 fache (theoretisch 156 fache) Gewichtsmenge an Eisenhydroxyd notwendig, für 1 mg As die 70 (62) fache, für 10 mg As die 25 (24,7) fache, für 100 mg As die 9,8 (9,8) fache, für 500 mg As die 5,8 (5,2) fache Menge $\text{Fe}(\text{HO})_3$. Bei steigender Arsenmenge von 0,1 bis 500 mg fällt also die Eisenhydroxydmenge auf etwa den 30. Teil. Bei den höheren Temperaturen sind die Verhältnisse ähnlich.

Der Einfluß der Temperatur wird durch die Temperatur-Faktoren besonders deutlich, welche angeben, wieviel mal mehr Eisenhydroxyd bei 25° und 80° für dieselbe Adsorptionswirkung erforderlich ist als bei 0° . Die Rubriken h und k geben die aus den theoretisch berechneten Werten abgeleiteten Zahlen. Diese sind natürlich den Werten der Temperatur-Koeffizienten in Tabelle 8 reziprok.

Die Werte von Tabelle 9 sind in Fig. 3 in ein Koordinatensystem eingetragen (die Ordinaten in fünffacher Verkürzung). Die ausgezogenen Kurven entsprechen wiederum den theoretischen Werten, die Kreise, die liegenden und stehenden Kreuze den aus den experimen-

ten für 0° , 25° und 80° gefundenen Werten sich ergebenden Zahlen.

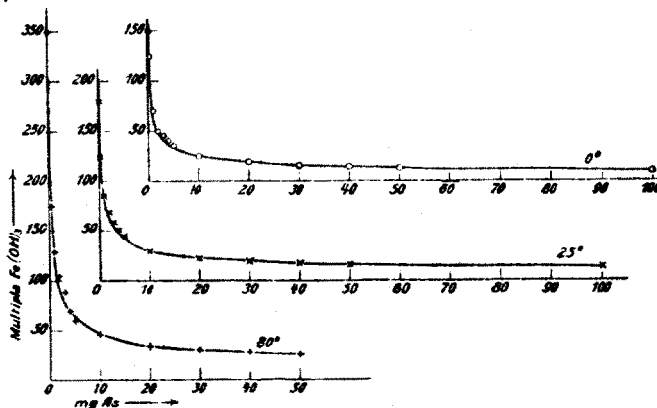


Fig. 3

IV. Nähere Besprechung der mit Eisenhydroxyd erhaltenen Resultate.

Die hier bei der Totaladsorption mit Eisenhydroxyd erhaltenen Werte scheinen auf den ersten Blick dem sonst für Adsorptionsvorgänge charakteristischen Verhalten zu widersprechen. Denn es zeigt sich allgemein, daß in verdünnten Lösungen relativ viel, in konzentrierten relativ wenig adsorbiert wird; hier dagegen sehen wir, daß zur vollständigen Adsorption sehr kleiner Arsenmengen verhältnismäßig außerordentlich viel mehr Eisenhydroxyd erforderlich war, als für größere Arsenmengen.

Dieser Widerspruch ist nur ein scheinbarer; er klärt sich auf, wenn man berücksichtigt, daß das erwähnte, für die Adsorptionsvorgänge charakteristische Verhalten dann zutrifft, wenn mit derselben Adsorbensmenge in Lösungen von verschiedenen Konzentrationen gearbeitet wird. Das ergibt sich auch aus der allgemeinen Adsorptionsformel: $\frac{x}{m} = \alpha \cdot c^n$

worin m das Adsorbens, x die adsorbierte Menge, c die nicht adsorbierte Menge, bzw. deren Konzentration, α und n von der Natur der verschiedenen Stoffe abhängige Konstanten bedeuten. Sind in dieser Formel m , α und n konstant, so muß bei den niederen Werten für $x + c = a$ (Anfangskonzentration) das Verhältnis $x : c$ größer sein, als bei höheren Werten für $x + c = a$, da der Exponent n kleiner als 1 ist.

Bei den hier aufgeführten Untersuchungen ist aber nicht mit konstanten Adsorbensmengen (m) gearbeitet, sondern es wurde jedes Mal diejenige Menge Adsorbens ermittelt, die für die vollständige (oder annähernd vollständige) Adsorption verschiedener Arsenmengen erforderlich ist.

Die aus den Versuchsergebnissen für die Totaladsorption abgeleitete Formel: $E = \beta \cdot A^p$ hat zunächst rein empirische Bedeutung. Sie gibt, wie wir gesehen haben, die experimentell gefundenen Daten in sehr weiten Konzentrationsgrenzen annähernd richtig wieder und kann auf diese Weise für den praktischen Gebrauch der Adsorption gute Dienste leisten. Diese Formel läßt sich jedoch auch mit der allgemeinen Adsorptionsformel in Zusammenhang bringen und aus ihr sogar ohne weiteres ableiten, wenn man die Bedeutung von c ändert. Bedeutet c , wie gewöhnlich, die Konzentration der nicht adsorbierten Menge, d. h. die Endkonzentration, dann würde sich für den Fall der Totaladsorption, wo also $c = 0$ wäre, aus der Formel $\frac{x}{m} = \alpha \cdot 0^n$ für m der Wert ∞ ergeben. Mit anderen Werten ist diese Formel für die Totaladsorption praktisch unbrauchbar.

Ein ganz anderes Resultat erhält man dagegen, wenn man statt der Endkonzentration c die Anfangskonzentration $= a$ einsetzt, was man für den Fall, daß der Exponent n einen sehr kleinen Wert hat (etwa unter 0,2), ohne erhebliche Abweichung von den tatsächlichen Verhältnissen tun kann. Dann ändern sich allerdings auch die Werte für den Faktor α und den Exponenten n . Wir wollen den der

Anfangskonzentration a zugehörigen Faktor mit γ und den zugehörigen Exponenten mit q bezeichnen. Die Adsorptionsformel erhält dann die Gestalt $\frac{x}{m} = \gamma \cdot a^q$. Für den Fall der Totaladsorption würde $x = a$ werden, und wir könnten dann die Formel $\frac{x}{m} = \gamma \cdot x^q$ schreiben. Hieraus entwickelt sich weiter

$$\frac{x}{\gamma \cdot x^q} = m, \text{ oder } m = \frac{1}{\gamma} \cdot x^{1-q}.$$

Setzen wir in dieser Formel nun für m (Adsorbens) E und für x (Adsorbendum) A ein, so erhalten wir $E = \frac{1}{\gamma} \cdot A^{1-q}$ und wir sehen, daß dieses die oben abgeleitete Formel für die Totaladsorption ist, wenn wir $\frac{1}{\gamma} = \beta$ und $1 - q = p$ setzen.

Andererseits zeigt unsere Formel für die Totaladsorption eine große Ähnlichkeit mit der von H. Freundlich⁹⁾ aufgestellten λ -Formel mit dem Wert der Anfangskonzentration

$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = \beta \left(\frac{a}{v} \right)^{-\frac{1}{p}}$. In dieser Formel bedeuten: v = Gesamtvolumen der Flüssigkeit, m = Menge des Adsorbens, a = Gesamtmenge des Adsorbendums, $\left(\frac{a}{v} \right)$ = Anfangskonzentration, x = adsorbierte Menge, β = eine Konstante, die gleich der Konstante α der gewöhnlichen Adsorptionsformel ist, $\frac{1}{p}$ = einen Exponenten, der sich aus dem Exponenten $\frac{1}{n}$ (H. Freundlich) der gewöhnlichen Adsorptionsformel nach der Gleichung $\frac{1}{p} = 1 - \frac{1}{n}$ ableitet.

Die Formel $\lambda = \beta \left(\frac{a}{v} \right)^{-\frac{1}{p}}$ oder $\lambda = \alpha \left(\frac{a}{v} \right)^{-\frac{1}{p}}$ läßt sich auch folgendermaßen schreiben:

$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{a}{v} \right)^{\frac{1}{p}} = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{a}{v} \right)^{1 - \frac{1}{n}}$. Das ist aber derselbe Ausdruck wie unsere Formel der Totaladsorption; denn wenn wir $\frac{1}{\lambda} = E$, $\frac{1}{\alpha} = \beta$, $\frac{a}{v} = A$ und $1 - \frac{1}{n} = p$ setzen, so ergibt sich die Formel $E = \beta \cdot A^p$.

⁹⁾ Ueber die Adsorption in Lösungen, Habilitationsschrift (Leipzig 1906), 13 ff.; Zeitschr. f. physik. Chem. 57, 385 ff. (1906); „Kapillarchemie“ (Leipzig 1909), 149 ff. — Hier im Text sind die Bezeichnungen der „Kapillarchemie“ angewendet.

Daß λ dem reziproken Wert des Adsorbens entspricht, geht aus den Angaben von H. Freundlich selbst hervor (S. 77 der Habilitationsschrift). Wird nämlich in der Formel

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = -\frac{v}{m} \ln \frac{a-x}{a} \text{ der Ausdruck}$$

$\ln \left(1 - \frac{x}{a}\right)$ in eine Reihe entwickelt und werden die höheren Glieder vernachlässigt, so ergibt

$$\text{ sich } \lambda = \frac{x}{m} \cdot \frac{v}{a}. \text{ Für den Fall der Totaladsorption würde nun } x = a \text{ sein, mit anderen Worten}$$

$$\lambda = \frac{v}{m} \text{ oder } \frac{1}{\lambda} = \frac{m}{v}.$$

Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß H. Freundlich seine λ -Formel unter anderen Voraussetzungen entwickelt hat, und daß sich der Faktor α sowohl wie der Exponent $\frac{1}{p} = 1 - \frac{1}{n}$ eigentlich auf die Formel für die Endkonzentration beziehen.

Es lag nun nahe, die von W. Biltz in seinen hier eingangs erwähnten Schüttelversuchen⁹⁾ erhaltenen Resultate zahlenmäßig mit den unsrigen zu vergleichen. W. Biltz leitet aus seinen Versuchen, die immer mit der gleichen Flüssigkeits- und Adsorbensmenge ausgeführt sind, die Formel ab: $\frac{y^5}{x} = c' = 0,631$, wobei er unter y die adsorbierte, unter x die nicht adsorbierte Menge arseniger Säure versteht.

Setzen wir die Bezeichnungen der oben angegebenen allgemeinen Adsorptionsformel ein (also y [W. Biltz] = x und x [W. Biltz] = c),

so erhalten wir $\frac{x^5}{c} = c' = 0,631$, bzw. ganz

im Sinne der Adsorptionsformel geschrieben $\frac{x}{c^{0,2}} = m \cdot \alpha$, oder $\frac{x}{m} = \alpha \cdot c^{0,2}$.

Zum Vergleich mit unseren Resultaten setzen wir nun statt der Endkonzentration c die Anfangskonzentration $x + c = a$, und zwar berechnet auf mg As in 100 ccm. Wir erhalten dann natürlich auch andere Werte für den Faktor und den Exponenten. Der Exponent (q) müßte, falls ein organischer Zusammenhang zwischen den beiden Versuchsreihen bestände, den Wert $1 - 0,6 = 0,4$ annehmen. Zur Ermittlung dieses Exponentialwertes haben wir die Logarithmen der Zahlen für $x + c = a$ (x bei W. Biltz) und für x (y bei W. Biltz),

beides berechnet auf mg As in 100 ccm, aus den Biltz'schen Versuchen (Tabelle 1 auf Seite 3141 der Abhandlung von W. Biltz) in Tabelle 10 zusammengestellt und in Figur 4 in ein Koordinatensystem eingetragen.

Tabelle 10

Angewendete (a) und adsorbierte (x) Arsenmengen nach den Versuchen von W. Biltz, berechnet auf mg As in 100 ccm.

Nr.	Anfangskonzentrationen a (x ₁ bei W. Biltz)			Adsorbierte Mengen x (y bei W. Biltz)		
	mg As ₂ O ₃	mg As	lg mg As	mg As ₂ O ₃	mg As	lg mg As
1	130,5	98,9	1,9950	125,5	95,1	1,9781
2	195,8	148,3	2,1712	173,3	131,3	2,1182
3	261,0	197,7	2,2961	207,5	157,2	2,1964
4	326,3	247,2	2,3930	241,3	182,8	2,2620
5	391,5	296,6	2,4722	253,0	191,7	2,2825
6	522,0	395,4	2,5971	274,5	208,0	2,3180
7	652,5	494,3	2,6940	300,0	227,3	2,3565
8	783,0	593,2	2,7732	307,5	233,0	2,3673
9	979,0	741,7	2,8702	326,5	247,3	2,3933
10	1175,0	890,1	2,9495	339,0	256,8	2,4096
11	1305,0	988,6	2,9950	356,0	269,7	2,4309
12	1566,0	1186,4	3,0742	371,5	281,4	2,4494
13	2349,0	1779,5	3,2503	412,0	312,1	2,4943

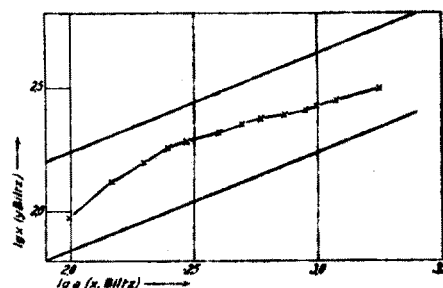


Fig. 4

Die Verbindungslinie der einzelnen Koordinatenpunkte gibt zwar keine gerade, doch ist die Kurve ziemlich gestreckt und ihre Gesamtrichtung würde ungefähr den oberhalb und unterhalb gezogenen Parallelen entsprechen. Der Tangens des von diesen Linien mit der Abszisse gebildeten Winkels ist aber $4:10 = 0,4$. Dieses würde also der Durchschnittswert für den Exponenten q von a sein, wenn wir auf die Biltz'schen Versuche die Formel $\frac{x}{m} = \gamma \cdot a^q$

anwendeten und dieser Wert würde genau den aus unseren Versuchen abgeleiteten entsprechen.

Um nun auch den Wert für den Faktor γ mit den von uns für $\beta \left(= \frac{1}{\gamma}\right)$ ermittelten Werten vergleichen zu können, müssen wir

⁹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 37, 3138 - 3150 (1904).

noch die von W. Biltz in 100 ccm angewendeten mg $\text{Fe}(\text{OH})_3$ berechnen. W. Biltz hat stets auf 200 ccm Gesamtvolumen 10 ccm seines breiigen Hydrogels, entsprechend 1,103 g Fe_2O_3 , angewendet. Daraus berechnen sich für 100 ccm = 738 mg $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Wir erhalten also die Formel $\frac{x}{738} = \gamma \cdot a^{0,4}$ oder $\gamma = \frac{x}{738} \cdot a^{0,4}$.

Die nach dieser Formel berechneten Werte aus den Biltz'schen Versuchen sind in Tabelle 11 zusammengestellt, gleichzeitig mit den reziproken Werten für γ , die dem Faktor β in unserer Formel für Totaladsorption entsprechen.

Tabelle 11

Werte für die Adsorptionsfaktoren γ und β , berechnet nach den Biltz'schen Versuchen für $q = 0,4$.

Nr.	γ		$\beta = \frac{1}{\gamma}$	
	Einzelwerte	Mittelwert	Einzelwerte	Mittelwert
1	0,0205	0,0248	48,75	40,5
2	0,0241		41,53	
3	0,0257		38,91	
4	0,0273		36,59	
5	0,0267		37,53	
6	0,0258		38,81	
7	0,0258		38,83	
8	0,0245		40,74	
9	0,0238		41,96	
10	0,0230		43,47	
11	0,0232		43,17	
12	0,0225		44,50	
13	0,0212		47,19	

Als Mittelwert ergibt sich somit für $\beta = 40,5$.

Bei unseren Versuchen erhielten wir für $0^\circ \beta = 62$, für $25^\circ \beta = 80$.

Die Biltz'schen Versuche sind bei Zimmertemperatur angestellt. Der Wert für β ist also bei den Biltz'schen Versuchen etwa halb so groß wie unter gleichen Temperaturbedingungen bei den unsrigen, oder mit anderen Worten: Die Adsorptionswirkung des Eisenhydroxyds war bei den Schüttelversuchen von W. Biltz etwa doppelt so stark, als bei unseren Fällungsversuchen.

Nun hätte man eigentlich annehmen sollen, daß bei den Fällungs-Adsorptionsversuchen die Bedingungen günstiger wären, als bei den Schüttelversuchen. Denn bei den ersteren sind Eisen und Arsen zunächst ganz gleichmäßig in der Lösung verteilt und das sich ausscheidende Hydroxyd-Adsorbens ist gleich von vornherein mit dem Adsorbendum durch und durch in innigster Berührung, während beim Schütteln das Adsorbendum erst allmählich an die weit-

verzweigte Oberfläche des Adsorbens herangebracht werden muß. Außerdem nimmt die adsorbierende Kraft im allgemeinen mit zunehmendem Alter des Hydroxyds ab; es müßte demnach bei den Fällungsversuchen, wo das Hydroxyd gleich im statu nascendi wirkt, also überhaupt noch keine Vergangenheit hat, die höchste Adsorptionswirkung zur Geltung kommen.

Der Grund dafür, daß sich bei unseren Versuchen trotzdem ein größerer Adsorptionsfaktor ergab, also eine geringere Adsorptionswirkung, als sich aus den Biltz'schen Versuchen berechnen läßt, ist darin zu suchen, daß wir immer mit der doppelten stöchiometrischen Menge Ammoniak arbeiteten. Einige in letzter Zeit angestellte orientierende Versuche, die später noch weiter verfolgt werden sollen, ergaben, daß, wenn man die genauen stöchiometrischen Mengen anwendet, also jeden Ueberschuß von Ammoniak vermeidet, die Adsorption tatsächlich noch bedeutend günstiger verläuft. Dann erhält man einen Adsorptionsfaktor, der noch erheblich kleiner ist, als der aus den Biltz'schen Versuchen berechnete. Andererseits zeigte sich, daß die Verwendung von Natron- oder Kalilauge an Stelle von Ammoniak die Adsorption sehr beeinträchtigte. Das Eisenhydroxyd hält ziemlich große Mengen Alkali fest und verliert dabei an Adsorptionskraft für Arsen.

Somit ergibt sich, daß die beste Adsorptionswirkung erzielt wird, wenn das Eisen, nachdem die Lösung möglichst auf 0° abgekühlt ist, mit der stöchiometrischen Menge Ammoniak (ohne Ueberschuß) gefällt wird.

Auf diese Weise ist man imstande, sehr kleine Arsenmengen aus großen Flüssigkeitsvoluminen abzuscheiden und zum Nachweis zu bringen. Der Eisenhydroxydniederschlag braucht nur, eventuell nach dem Auswaschen von Nitraten oder anderen störenden Bestandteilen, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und im Marsh'schen Apparat geprüft zu werden. Andererseits kann man die Methode auch benutzen, um Salze von den letzten Spuren Arsen zu befreien, die sich auf andere Weise nicht entfernen lassen. Ueber die Darstellung völlig arsenfreier Chemikalien wird an anderer Stelle noch Näheres mitgeteilt werden.

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

1. Hühnereier-Eiweiß und Blutserum adsorbieren in wässriger Lösung bei ihrer Koagulation gewisse Arsenmengen.

2. Tierkohle und besonders das feinpulverige Kohlepräparat „Makanit“ adsorbieren beim Schütteln mit wässrigen Arsenlösungen ebenfalls gewisse Arsenmengen.

3. Aluminiumhydroxyd adsorbiert beim Ausfällen mit Ammoniak, besser in der Hitze als in der Kälte, Arsen aus wässriger Lösung. In Mengen bis zu 20 mmg As in 100 ccm läßt sich bei Wasserbadtemperatur das Arsen durch (allerdings sehr große Mengen) Aluminiumhydroxyd vollständig adsorbieren.

4. Eisenhydroxyd adsorbiert beim Ausfällen mit Ammoniak in erheblichem Maße Arsen. Die günstigsten Bedingungen hierfür sind: möglichst tiefe Temperatur (Eiskühlung) und möglichst geringer Ueberschuß von Ammoniak (stöchiometrische Menge). Durch Anwendung von Kali- oder Natronlauge wird die Adsorptionswirkung bedeutend herabgesetzt.

5. Bei geringen Arsenmengen, bis etwa 10 mg As in 100 ccm, läßt sich die Adsorption durch Eisenhydroxyd unter den günstigsten Bedingungen quantitativ ausführen. Bei höherem Arsengehalt steigt die Adsorption mit wachsenden Eisenhydroxyd-

Mengen bis zu einer gewissen Grenze und nimmt dann auch bei großer Vermehrung des Hydroxyds nichts mehr erheblich zu; der in Lösung bleibende Arsenrest läßt sich nach dem Filtrieren durch wenig Eisenhydroxyd entfernen.

Der Vorgang, daß alles Arsen oder bei weitem der größte Teil ($\infty : 1$) aus der Lösung adsorbiert wird, wird als Totaladsorption bezeichnet.

6. Die Totaladsorption des Arsens durch Eisenhydroxyd verläuft nach der Formel: $E = \beta \cdot AP$. Hierin bedeuten: $E = \text{mg Fe(OH)}_3$, $A = \text{mg As in 100 ccm}$; β für $0^\circ = 62$, für $25^\circ = 80$; für $80^\circ = 120$; p für alle Temperaturen $= 0,6$.

7. Die Formel für die Totaladsorption läßt sich unter bestimmten Voraussetzungen aus der allgemeinen Adsorptionsformel ableiten und auch mit der λ -Formel von H. Freundlich in Zusammenhang bringen.

8. Ein Vergleich mit den von W. Biltz bei seinen Schüttelversuchen mit Eisenhydroxyd erhaltenen Resultaten zeigt, daß auch diese mit unseren Versuchen in einem gewissen zahlenmäßigen Zusammenhang stehen.

Ueber den Gang der Luft durch eine Wasserwand.

Von C. Barus, Providence (U. S. A.).

(Eingegangen am 5. März 1911)

1. Seit 1895 beobachtete ich, daß der jährlich vorgeführte kartesische Schwimmer im Verlauf längerer Zeiten regelmäßig schwerer wurde. Die Möglichkeit einer solchen Erscheinung ist zwar gegeben; denn zwischen der eingesperrten Luft im Schwimmer und der äußeren atmosphärischen Luft herrscht beständig eine kleine Druckdifferenz, die zur Wanderung jener Luftmasse in molekularer Verteilung zwischen den Molekeln des Wassers beitragen dürfte. Allein diese Druckdifferenzen sind so klein, daß man vor der Hand daran zu zweifeln geneigt wäre, daß sich ein derartiger Gang nachweisen ließe. Ist dies aber der Fall, so hat man hier ein Diffusionsexperiment höchst einfacher Art, welches über die vorliegenden Molekularverhältnisse sehr leicht Aufschlüsse ergeben könnte. Es erschien daher lohnend, den Versuch ernstlich anzugreifen, und zwar nicht nur für Luft, sondern auch für andere Gase und Flüssigkeiten, mit der Aussicht, die intermolekularen Kanäle des Wassers usw. mit den Dimensionen der wandernden Moleküle zu vergleichen.

2. Ich habe daher am 27. Februar 1890 das Experiment folgendermaßen zusammengestellt (Fig. 1), um dann nach Ablauf der Jahre den

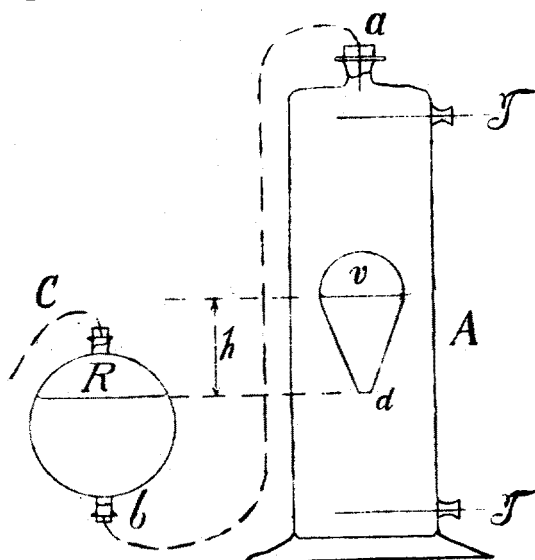


Fig. 1