

Das Adsorptionsvermögen der Ackererde.

Von J. H. Aberson (Wageningen). (Eingegangen am 30. Dezember 1911)

Die heute allgemein bekannte Eigenschaft der Ackererde, aus Salzlösungen Metalle zu adsorbieren unter gleichzeitiger Auswechslung von anderen Metallen, hauptsächlich Kalzium, stellte J. T. Way schon im Jahre 1850 fest. Auch hatte er gefunden, daß eine größere Menge Boden mehr adsorbiert als eine geringere, daß die adsorbierte Menge jedoch nicht der Bodenmenge proportional ist. Nachdem seine Untersuchungen publiziert worden waren, haben mehrere Forscher seine Resultate kontrolliert und verbreitet.

Hauptsächlich durch Untersuchungen von J. von Liebig, W. Henneberg und F. Stohmann, E. Brüstlein, E. Peters, E. Heiden, Rautenberg, W. Knopp und J. M. van Bemmelen ist unsere Kenntnis sehr gefördert worden. Zwischen den verschiedenen Autoren hat es viel Streit gegeben über die Frage, ob die Adsorption entweder eine chemische oder eine physikalische Wirkung sei.

Obwohl schon J. von Liebig zu der Schlußfolgerung kam, daß die Adsorptionserscheinungen durch Annahme von chemischen Umsetzungen nicht immer genügend zu erklären waren, so wurde am Ende doch allgemein angenommen, daß es chemische Wirkungen seien. Die Beweisführung stützte man hauptsächlich auf die Tatsache, daß die adsorbierten Metalle immer eine äquivalente Menge von anderen Metallen austrieben; genau in der Weise, wie eine chemische Umsetzung es verlangt.

Nachdem das Massenwirkungsgesetz von C. M. Guldberg und P. Waage bekannt geworden war, schienen Zweifel an der chemischen Auffassung ausgeschlossen. Aber J. M. van Bemmelen hegte wohl einigen Zweifel über die chemische Natur der Adsorption, weshalb er die entstandenen Verbindungen „Adsorptionsverbindungen“ nannte, womit er angeben wollte, daß die entstandenen Verbindungen nicht als einheitliche chemische Individuen anzusehen seien, sondern eine verschiedene Zusammensetzung haben könnten. Insbesondere durch J. M. van Bemmelen's Untersuchungen ist unser Wissen über die Adsorption sehr gefördert worden. Er zeigte, daß man im Boden das Vorkommen von Verbindungen in kolloidem Zustande annehmen müsse. Die kolloiden Substanzen sind dieselben, welche J. T. Way mit

dem Namen „wasserhaltige Doppelsilikate“ bezeichnete.

J. M. van Bemmelen sagt über diese Verbindungen: „Diese Silikate, deren Anwesenheit die Ackererde zum Tonboden machte, sind kolloider Natur, gelatinös. Sie koagulieren darum durch den Einfluß einer Säure, Base oder eines Salzes in geringer Menge und senken sich dann schnell. Sie bilden hauptsächlich die Feinerde in dem Tonboden; sie haben die Eigenschaft der Kolloide oder Hydrogele und trocknen zu harten kompakten Stücken ein. Ihre Zusammensetzung ist sehr ungenügend bekannt, eben darum, weil sie Kolloide sind. Sie bilden einen Komplex, der schwer zu entziffern ist. Teilweise werden sie durch Salzsäure zersetzt, und zwar um so mehr, je stärker die Säure ist und Wärme angewandt wird. Starke Schwefelsäure zersetzt sie wohl vollständig. Salzsäure bringt Al_2O_3 , Fe_2O_3 in Lösung, neben CaO , MgO , K_2O und wenig Na_2O und scheidet Kieselsäure ab.

Man irrt sicher, wenn man glaubt, auf diese Weise eine Trennung des Gemisches oder Komplexes in bestimmte chemische Verbindungen erreichen zu können. Das kolloide Silikat besteht wohl nicht aus einem trennbaren Gemisch von chemischen Individuen.

Bis heute ist es keinem Autor gelungen, eine mathematische Lösung der Adsorptionsfrage zu geben. C. Bödeker hat versucht, aus den Untersuchungen von W. Henneberg und F. Stohmann eine Beziehung zwischen adsorbierten und gelösten Salzmenge abzuleiten, jedoch zeigten die späteren Untersuchungen, daß die Bödeker'sche Formulierung nicht haltbar war.

Aber vor allem muß ins Auge gefaßt werden, daß die Untersuchungen der früheren Autoren ausgeführt worden sind, ohne die Maßnahmen in Betracht zu ziehen, welche die physikalisch-chemische Arbeitsmethode verlangt.

Es schien mir von Interesse, die Bodenadsorption noch einmal zu untersuchen, und zwar nach der physikalisch-chemischen Methode. Ich beabsichtige dann die verschiedenen Faktoren als Einfluß der Konzentration, des Volumens usw., die schon früher untersucht worden waren, nachzuprüfen und auch einen Versuch zu machen, das Verhältnis zwischen

der Konzentration der adsorbierten Substanz im Kolloid und der Konzentration der Lösung im Gleichgewichtszustande mathematisch zu formulieren.

Die Versuche habe ich ausgeführt in Literflaschen, welche an einer Rotationsachse, die im großen Ostwald'schen Thermostaten angebracht worden war, mittels Klammern befestigt waren. Die Achse wurde durch einen Heißluftmotor in Rotation gesetzt und machte fünf Umdrehungen pro Minute.

Nachdem die Flaschen mit einer bestimmten Flüssigkeitsmenge gefüllt waren, wurde die abgewogene Bodenmenge durch einen Trichter hinzugefügt, dann zugekorkt und gleich im Thermostaten angebracht. Nachdem die Flaschen 72 bis 100 Stunden gedreht waren, wurden sie aus den Klammern genommen und aufrecht im Thermostaten gestellt, damit die Erde sich absetzen konnte.

Die klare Flüssigkeitsschicht wurde mit einem Heber abgehoben (in dieser Weise wurde etwaiger Aenderung der Konzentration, die sonst beim Filtrieren so leicht vorkommt, vorgebeugt). Diese Flüssigkeit wurde nach Abkühlung untersucht.

Die Bodenmengen wurden in folgender Weise behandelt. Sie wurden teilweise getrocknet, denn es zeigte sich, daß zur Erhaltung übereinstimmender Zahlen die Erde genau soviel Wasser enthalten mußte, als mit der Hygroskopizität übereinstimmte. Enthielt die Erde weniger Wasser, dann wurde die Konzentration der Lösung erhöht, andernfalls erniedrigt; z. B.: Wenn 100 g trockener Ton mit 500 ccm $\frac{1}{8}n$ NH_4Cl geschüttelt wurde, war der Chlorgehalt nach zwei Tagen $1,275 \frac{n}{10}$, die Lösung war also konzentrierter und es mußte 9,8 ccm Wasser aus der Lösung durch den Ton aufgenommen sein.

Die Hygroskopizität dieses Tons (nach E. A. Mitscherlich) war 11,8 Proz.

Dann habe ich eine Menge dieses Tons bei 100°C im Vakuum bis Gewichtskonstanz getrocknet und darauf 100 g dieses getrockneten Tons mit 200 ccm $\frac{1}{8}n$ NH_4Cl versetzt. Nach Verlauf einer Stunde war die Konzentration $1,337 \frac{n}{10}\text{Cl}$, in diesem Falle waren 11,6 ccm Wasser durch den Ton aus der Flüssigkeit aufgenommen worden. Die Zahl des aufgenommenen Wassers stimmt genau mit der Hygroskopizität von 11,8 Proz.

Nach etwa sechs Tagen wurde abermals der Chlorgehalt bestimmt, ich erhielt dieselbe Zahl; also diffundierten die Salzmoleküle nicht in das adsorbierte Wasser.

Die Untersuchungen der früheren Autoren über Einfluß der Konzentration und der Flüssigkeitsmenge des Bodens wiederholend, erhielt ich Zahlen, die mit den bekannten sehr gut im Einklang stehen, weshalb es nicht nötig ist, sie hier zu publizieren.

Näheres ist zu finden in: „Mededeelingen van de Ryks Hoogere Land, Tuin en Boschbouwschool, Band V.

Nach Beendigung dieser Vorversuche habe ich geprüft, ob das Adsorptionsgesetz auch gültig sei für die Bodenadsorption. Zu dieser Prüfung dienten die Zahlen einer Reihe Untersuchungen über die Adsorption von NH_4Cl durch variierende Quantitäten Boden.

Als Boden verwendete ich hauptsächlich einen strengen Ton aus der Provinz Groningen, „Knikklei“ genannt, weiter noch einen schweren Ton aus der Provinz Friesland und „Oerlei“ aus Groningen. Die Zusammensetzung dieser Tone ersieht man aus der folgenden Tabelle I.

Tabelle I

	Knikklei	Oerlei	Fries. Ton
Kieselsäure (gebunden)	18,3	18,2	14,12
Al_2O_3	6,5	21,9	4,12
CaO als Karbonat . .	—	4,08	0,45
CaO in irgendeiner and. Weise gebunden . .	0,28	0,94	1,10
MgO	1,8	1,9	0,72
K_2O	1,8	1,6	—
Na_2O	2,1	2,4	—
Fe_2O_3	3,7	3,8	4,8
Molekularverhältnis zwischen Al_2O_3 : SiO_2	1 : 5	1 : 1,4	1 : 5

Tabelle II bringt das Resultat einer Adsorption durch m Gramm „Knikklei“ aus 500 ccm $\frac{1}{8}n$ NH_4Cl -Lösung. Temperatur 31°C .

Die Konstanten β und $\frac{1}{p}$ wurden graphisch nach der Methode von H. Freundlich bestimmt.

Wie aus der Tabelle II hervorgeht, ist der Unterschied zwischen berechneten und gefundenen Werten groß, so bei 50 g und 25 g Ton resp. 35 Proz. und 59 Proz.

Da ich, wie schon gesagt, zu diesen Versuchen einen strengen Ton verwendete, der in seiner chemischen Zusammensetzung viel vom

Tabelle II

Quantität Ton = m Gramm	Adsorbiert NH_4Cl in Millimolen = x	Endkonzentration in Millimolen = a - x	Adsorption durch 1 g Ton = $\frac{x}{m}$	x berechnet a. d. Formel $\frac{x}{m} = \beta \left[\frac{a-x}{v} \right]^p$ $\beta = 0,415 \quad p = 0,474$
300	32,12	30,38	0,1070	0,1090
275	30,28	32,22	0,1101	0,1131
250	29,01	33,49	0,1160	0,1151
225	26,92	35,58	0,1197	0,1183
200	25,44	37,06	0,1272	0,1206
175	23,18	39,32	0,1325	0,1241
150	20,81	41,69	0,1387	0,1265
125	18,50	44,00	0,1400	0,1309
100	15,70	46,80	0,1570	0,1340
87,5	14,30	48,20	0,1635	0,1368
75	12,83	49,76	0,1711	0,1389
62,5	10,94	51,56	0,1750	0,1412
50	9,20	53,30	0,1840	0,1435
37,5	7,43	55,07	0,1981	0,1456
25	5,03	57,47	0,2012	0,1486
12,5	2,99	59,51	0,2392	0,1511

normalen Ton abweicht (Tabelle I), habe ich denselben Versuch wiederholt mit Oerkei und mit friesischem Ton, deren Zusammensetzung normal ist.

Wie aus den Tabellen III und IV hervorgeht, sind die Abweichungen zwischen berechneten und gefundenen Werten von derselben Größe. Adsorption durch m g friesischen Ton aus 500 ccm $\frac{1}{8}n \text{ NH}_4\text{Cl}$ -Lösung, Temperatur 31°C in Tabelle III; durch m g Oerkei aus 500 ccm $\frac{1}{8}n \text{ NH}_4\text{Cl}$ -Lösung, Temperatur 31°C in Tabelle IV.

Auch habe ich die Werte von λ berechnet nach der Freundlich'schen Formel

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

Auch diese Werte steigen, wie die Tabelle V zeigt, gleich an für die drei verschiedenen Tone.

Aus den erhaltenen Zahlen folgt, daß die abweichende Zusammensetzung des Tons die bedeutenden Abweichungen nicht verursacht haben kann. Nun wäre es noch möglich, daß das Versagen des Adsorptionsgesetzes ver-

Tabelle III

Quantität Ton = m Gramm	Adsorbiert NH_4Cl in Millimolen = x	Endkonzentration in Millimolen = a - x	Adsorption durch 1 g Ton = $\frac{x}{m}$	x berechnet a. d. Formel $\frac{x}{m} = \beta \left[\frac{a-x}{v} \right]^p$ $\beta = 0,405 \quad p = 0,474$
300	32,98	29,52	0,1096	0,1086
250	29,87	32,63	0,1195	0,1138
200	26,18	36,32	0,1309	0,1198
150	21,66	40,84	0,1444	0,1265
100	16,44	46,06	0,1644	0,1340
75	13,03	49,47	0,1737	0,1387
50	9,87	53,63	0,1974	0,1431
25	5,76	56,74	0,2304	0,1480

Tabelle IV

Quantität Ton = m Gramm	Adsorbiert NH_4Cl in Millimolen = x	Endkonzentration in Millimolen = a - x	x gefunden Adsorption durch 1 g Ton	x berechnet a. d. Formel $\frac{x}{m} = \beta \left[\frac{a-x}{v} \right]^p$ $\beta = 0,502 \quad p = 0,474$
200	28,18	34,22	0,1409	0,1408
150	23,72	38,68	0,1581	0,1492
100	17,02	45,38	0,1702	0,1609
75	14,61	47,79	0,1814	0,1650
50	10,85	51,55	0,2170	0,1710
37,5	8,69	53,71	0,2318	0,1743
25	5,97	56,43	0,2388	0,1785

anlaßt wurde durch Rückwirkung der ausgetriebenen Ionen, weshalb ich Versuche angestellt habe, wobei die Adsorption des NH_4 -Ions in Gegenwart anderer Ionen stattfand. Es zeigte sich, daß die Adsorption geringer wurde, und auch, daß das Ca-Ion einen geringeren Einfluß ausübte als das K-Ion und das Na-Ion.

Mittels starker Lösungen der betreffenden Ionen konnte die Adsorption des NH_4 -Ions zu einem Minimum gebracht werden.

Erstens wurde untersucht die Adsorption einer NH_4Cl -Lösung durch Ton unter Versetzung mit einer CaCl_2 -Lösung. Das Resultat steht in Tabelle VI.

Tabelle V

m	200	150	100	75	50	37,5	25
Knikklei	1,306	1,349	1,444	1,539	1,590	1,632	1,705
Friesischer Ton	1,3569	1,4182	1,5263	1,5584	1,7187	—	1,9342
Oerkei	1,52	1,59	1,59	1,77	1,91	2,00	2,04

Tabelle VI

Konzentration NH ₄ Cl in Millimolen	Hinzugefügt CaCl ₂ in Millimolen	Adsorbiert NH ₄ Cl in Millimolen	Endkonzentration der Lösung in Millimolen	Konzentration NH ₄ Cl in Millimolen	Hinzugefügt CaCl ₂ in Millimolen	Adsorbiert NH ₄ Cl in Millimolen	Endkonzentration der Lösung in Millimolen
62,5	—	15,3	47,2	125	187,5	16,84	108,16
62,5	62,5	14,8	47,7	125	250	16,20	108,8
62,5	125	13,2	49,3	125	375	15,24	109,76
62,5	187,5	12,7	49,8	125	500	14,28	110,72
62,5	250	12,2	50,3	125	625	13,64	111,36
62,5	375	11,2	51,3	125	625	13,38	111,52
62,5	500	10,7	51,8	125	750	13,34	111,66
62,5	625	11	51,5	125	1875	13,32	111,68
62,5	—	23,52	101,48	125	1000	12,68	112,32
62,5	31,5	20,68	104,32	125	1125	12,36	112,64
62,5	62,5	18,76	106,24	125	1250	12,36	112,64
62,5	125	17,48	107,52	125	1375	12,36	112,64
				125	1500	12,36	112,64

Aus den Zahlen in der Tabelle VI ist zu ersehen, daß die Anwesenheit der Ca-Ionen nur einen geringen Einfluß ausübt auf die Adsorption der NH₄-Ionen. Eine in Beziehung auf NH₄Cl neunfache Konzentration des CaCl₂ verursacht für die Adsorption des Ammoniums einen Rückgang von 50 Proz. Wenn die Konzentration des CaCl₂ noch mehr gesteigert wurde, so war kein Einfluß mehr zu bemerken.

Zur Prüfung des Einflusses einer konstanten Menge CaCl₂-Lösung auf variierende NH₄Cl-Konzentrationen wurde 100 g Oerkei mit 250 ccm 1/4 n CaCl₂-Lösung und resp. 250 ccm einer 1/4 n, 1/8 n, 1/16 n und 1/32 n NH₄Cl-Lösung versetzt. Die Tabelle VII zeigt das Resultat.

Wie aus den Zahlen zu ersehen ist, ist der Einfluß des CaCl₂ bei den verschiedenen Konzentrationen ungefähr derselbe.

Auch war es von Interesse, zu untersuchen, ob ein Gleichgewicht bestehen könnte, wenn ein und dieselbe Tonmenge mit 500 ccm einer Ionenmischung und zwar NH₄-, Ca-, Mg-, K- und Na-Ionen, wie sie im Adsorptionsgleichgewicht vorkommen, versetzt wurde. Erst wurde natürlich das Verhältnis zwischen den

adsorbierten NH₄- und den ausgewechselten anderen Ionen bestimmt.

Es zeigte sich, daß es kein Gleichgewicht gab und nur ein Teil des NH₄ adsorbiert wurde. Das Resultat braucht keine Verwunderung zu erregen, denn, wenn man die starke Adsorption des NH₄- und die schwache der Ca- und Mg-Ionen in Betracht zieht, wäre es wohl im voraus festzustellen gewesen. So wurden z. B. 150 g Ton geschüttelt mit 154,7 ccm 1/4 n NH₄Cl und 23,72 ccm einer Ca- und Mg-Ionen-Lösung (das Verhältnis ist, wie bei einer vorherigen Adsorption mit 150 g Ton und 500 ccm einer 1/8 n NH₄Cl-Lösung erhalten war).

Wurde mit 38,67 Millimolen NH₄Cl versetzt, so waren nach dreitägigem Schütteln noch 23,72 Millimole in Lösung, also 14,95 Millimole adsorbiert worden. Folgt, daß nicht das gegenseitige Verhältnis der Ca-Ionen und NH₄-Ionen Einfluß ausübt, wie es der Fall ist bei einer Umsetzung von BaSO₄ und K₂CO₃.

Im Boden kommt nur das Konzentrationsverhältnis der adsorbierten und gelösten Ionen in Betracht. Es wird noch ein näherer Beweis gegeben werden.

Tabelle VII

Konzentration NH ₄ Cl in Millimolen	Hinzugefügt CaCl ₂ in Millimolen	Endkonzentration des CaCl ₂ in Millimolen	Adsorbiert NH ₄ Cl in Millimolen	Konzentration NH ₄ Cl in Millimolen	Hinzugefügt CaCl ₂ in Millimolen	Endkonzentration des NH ₄ Cl in Millimolen	Adsorbiert NH ₄ Cl in Millimolen
62,5	62,5	49,7	12,8	62,5	47,2	15,3	2,5
31,25	62,5	23,83	7,42	31,25	21,2	10,35	2,73
15,63	62,5	10,8	4,83	15,63	8,22	7,41	2,64
7,81	62,5	5,6	2,21	7,81	3,5	4,31	2,11

Tabelle VIII

Konzentration NH ₄ Cl in Millimolen	Konzentration KCl in Millimolen	Endkonzentration NH ₄ Cl in Millimolen	Endkonzentration KCl in Millimolen	Adsorbiert NH ₄ Cl in Millimolen	Adsorbiert KCl in Millimolen	Rückgang der Adsorption d. NH ₄ -Ions durch K-Ionen in Millimolen ¹⁾
62,5	62,5	51,24	52,36	11,36	10,14	3,94
31,25	62,5	24,72	49,83	6,53	12,67	4,27
15,625	62,5	12,40	47,23	3,23	15,27	4,06

Tabelle IX

Konzentration NH ₄ Cl in Millimolen	Konzentration KCl in Millimolen	Endkonzentration NH ₄ Cl in Millimolen	Endkonzentration KCl in Millimolen	Adsorbiert NH ₄ Cl in Millimolen	Adsorbiert KCl in Millimolen	Rückgang der Adsorption d. NH ₄ -Ions durch K-Ionen
62,5	31,25	47,88	27,63	14,62	3,62	0,68
62,5	62,5	51,73	52,58	10,77	9,92	4,53
62,5	125	54,50	110,69	8	13,31	7,30
62,5	250	55,16	232,19	6,64	17,81	8,66
62,5	500	59,33	477,11	3,17	22,89	12,13
62,5	750	60	724,73	1,60	25,27	13,7
62,5	1000	61	974,07	1,50	25,93	13,8
31,5	120	27,33	107,93	3,92	17,37	6,9

Nun wurde an erster Stelle untersucht die gleichzeitige Adsorption des K- und NH₄-Ions. Dazu wurde 100 g Oerkei mit variierenden NH₄Cl-Mengen und einer konstanten KCl-Menge versetzt. Das Volumen war 500 ccm.

Dann wurde der Einfluß des K-Ions auf die Adsorption des NH₄-Ions untersucht.

Die Tabellen VIII und IX enthalten die Zahlen.

Weiter wurde für denselben Ton unter gleichen Umständen die Adsorption des K-Ions ohne Anwesenheit eines anderen Ions bestimmt.

Es wurden 100 g Ton während vier Tagen mit 500 ccm einer KCl-Lösung geschüttelt. Aus der Tabelle X, die das betreffende Resultat enthält, ist zu ersehen, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit des NH₄- und K-Ions ein beträchtlicher Einfluß auf die Adsorption des K-Ions ausgeübt wird, wenn die Konzentration des K-Ions eine geringe ist. Steigert sich jedoch die Konzentration, so nimmt der Einfluß des NH₄-Ions ab und ist bei bedeutenden Konzentrationen, z. B. 750 und 1000 Millimolen KCl, kaum merkbar, obgleich die adsorbierte Menge des NH₄-Ions auch sehr unbedeutend ist.

¹⁾ Die Zahlen einer Adsorption von NH₄Cl durch Oerkei bei einer Konzentration von 62,5, 31,5, 15,625 Millimolen waren resp. 14,9, 10,8, 7,29.

Tabelle X

Anfangskonzentration KCl in Millimolen	Endkonzentration in Millimolen	Adsorbiertes K-Ion in Millimolen	Adsorbiertes K-Ion in Gegenwart 62,4 Millimolen NH ₄ Cl
31,25	22,06	9,24	3,62
62,50	47,88	14,7	9,92
125	106	18,96	14,31
250	228	22	17,81
500	475,6	24,38	22,89
750	728,8	25,25	25,27
1000	974	25,95	25,93

Nun wurde die gleichzeitige Adsorption des K- und Na-Ions durch Ton untersucht. Die Tabelle XI enthält das Resultat.

Aus den für NaCl und NaNO₃ erhaltenen Zahlen ist zu schließen, daß nur das Kation Einfluß ausübt, das Anion, wie zu erwarten war, völlig indifferent ist.

Wie bekannt, erhöht sich die Ionenaadsorption stark bei verdünnten Lösungen, falls die Konzentration verdoppelt wird. Nur wenn die Lösung konzentriert ist, übt eine Verdoppelung wenig Einfluß aus. Das gleiche tritt zutage bei der Rückdrängung von der Adsorption des NH₄-Ions durch K- und Ca-Ionen, wie ohne weiteres aus den Tabellen VI und VII zu ersehen ist.

Tabelle XI

Anfangs-konzentration KCl in Millimolen	Anfangs-konzentration NaNO ₃ in Millimolen	Anfangs-konzentration NaCl in Millimolen	Endkonzentration KCl in Millimolen	Endkonzentration NaNO ₃ in Millimolen	Endkonzentration NaCl in Millimolen	Adsorbierte K-Ionen in Millimolen	Adsorbierte Na-Ionen in Millimolen
125	125		107,2	114,3		17,80	10,70
125		125	107,16		114,5	17,84	10,50
125	62,5		105,54	59,59		19,46	2,91
125		62,5	105,6		59,61	19,40	3,89
125	31,25		104	30,14		21,00	1,10
125		31,25	103,98		30,19	21,02	1,06
62,5	125		49,44	114,55		13,06	10,45
62,5		125	49,29		114,5	13,21	10,50
31,25	125		25,76	109		5,49	16,00
31,25		125	25,82		108,9	5,43	16,10
62,5	62,5		47,64	59,1		14,86	3,40
62,5		62,5	47,69		59,12	14,81	3,38
31,25	62,5		24,71	58,3		6,54	4,20
31,25		62,5	24,93		59,40	6,32	4,10
125	—		100,09			24,91	
62,5	—		60,72			17,80	
31,25	—		18,44			13,81	
—	125	125		105,4	105,5		19,55
—	62,5	62,5		50,22	50,20		11,29
—	31,25	31,25		24,04	24,04		7,24

Ich glaubte die Abweichung vom Adsorptionsgesetz dadurch erklären zu können, daß die Adsorption bei 300 g Ton geringer ist als bei 25 g, was veranlaßt wird durch die größere Konzentration der ausgewechselten Ionen; bei 300 g nämlich wird die Adsorption des NH₄-Ions mehr zurückgedrängt als bei 25 g, weshalb durch 1 g Ton im letzten Falle mehr adsorbiert wird. Ich habe nun die Konzentrationen der ausgewechselten Ionen im Falle von 300 g und 150 g bestimmt.

Das Resultat war, daß 300 g Ton in 500 ccm einer 1/8 n NH₄Cl-Lösung eine Endkonzentration von 6,4 Millimolen Ca, 8,0 Millimolen Mg, 0,8 Millimolen K und 2,2 Millimolen Na lieferten; 150 g Ton eine solche von 4,0 Millimolen Ca, 4,9 Millimolen Mg, 0,31 Millimolen K und 1,06 Millimolen Na. Das Verhältnis der verschiedenen Ionen ist bei 300 g und 150 g fast dasselbe. Deshalb darf man wohl daraus schließen, daß auch bei anderen Quantitäten dasselbe Verhältnis auftreten wird.

Nach einigen orientierenden Versuchen gelang es, die Menge der hinzuzufügenden Ionen so zu bestimmen, daß bei Eintreten des Gleichgewichts die Konzentration der ausgetretenen Ionen dieselbe sei, es wurden dann die in der Tabelle IX stehenden Zahlen erhalten.

Der Wert aus der Freundlich'schen

Formel $\lambda = \beta \left(\frac{a}{v} \right)^{\frac{1}{p} - 1}$ berechnet, ist

$$0,415 \left(\frac{62,5}{500} \right)^{-0,526} = 1,2390$$

und stimmt gut mit der Durchschnittszahl aus Tabelle XII.

Eine Adsorption von verschiedenen Quantitäten Knikklei mit 500 ccm 1/4 n NH₄Cl-Lösung lieferte die in der nächsten Tabelle stehenden Zahlen.

Da durch diese Versuche festgestellt worden ist, daß die Bodenadsorption keine rein chemische Umsetzung im Sinne des Massenwirkungsgesetzes ist, sich jedoch wie Kohle, Seide, Haut usw. verhält, so muß die Adsorption auch der Oberfläche proportional sein oder, mit anderen Worten, der Masse proportional sein.

Die folgenden Versuche sind gemacht worden, um dies festzustellen.

Aus den für die Adsorption des Ammoniums aus 500 ccm 1/8 n NH₄Cl mit 150 g Ton erhaltenen Zahlen sind die Quantitäten NH₄Cl, die bei anderen Tonmengen im Gleichgewicht stehen müssen, berechnet worden. Früher ist gefunden worden, daß 150 g Ton (Oerklei) aus 500 ccm 1/8 n NH₄Cl-Lösung 22,75 Millimole adsorbierten bei einer Endkonzentration von 38,75 Millimolen, das ist für resp. 300, 200, 150, 75, 50, 37,5 und 25 g Ton 47,6, 31,7, 15,85, 11,88, 7,93, 5,95 und 3,97 Millimole bei derselben Endkonzentration. Es sollten also 86,3, 70,4, 62,45, 54,55, 50,58, 46,63, 44,65 und 42,67 Millimole für die verschiedenen Quantitäten gelöst werden.

Tabelle XII

Quantität Ton = m Gramm	Millimole der hinzugefügt. Ionen	Adsorbierte Menge in Millimolen = x	Endkonzentration in Millimolen = a - x	x m gefundene Adsorption für 1 g Ton	$\frac{x}{m}$ berechnet aus der Formel $\frac{x}{m} = \beta \left[\frac{a-x}{v} \right]^{\frac{1}{p}}$	λ berechnet aus der Formel $\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x}$
300	—	31,12	30,38	0,1070	0,1090	1,2023
275	1,4	30,7	31,80	0,1110	0,1118	1,2279
250	3,4	28,72	33,78	0,1149	0,1157	1,2304
225	5,4	26,81	35,69	0,1191	0,1192	1,2447
200	7,6	24,44	38,06	0,1222	0,1224	1,2399
175	10	21,70	40,80	0,1240	0,1265	1,2184
150	12,6	19,59	42,91	0,1369	0,1296	1,2534
125	15,8	16,24	46,26	0,1300	0,1343	1,2035
100	18,7	13,52	48,98	0,1350	0,1378	1,2188
87,5	20,8	12,15	50,35	0,1390	0,1398	1,2347
75	21,5	10,60	51,90	0,1413	0,1418	1,2389
62,5	23	8,99	53,51	0,1438	0,1440	1,2412
50	24,8	7,34	55,16	0,1468	0,1460	1,2492
37,5	26,2	5,79	56,71	0,1492	0,1482	1,2961
25	28,4	3,76	58,74	0,1504	0,1503	1,2502
12,5	30	1,95	60,55	0,1560	0,1528	1,2672

durchschnittlich 1,2385

Tabelle XIII

Millimole der hinzugefügt. Ionen	Adsorbierte Menge in Millimolen = x	Endkonzentration in Millimolen = a - x	Adsorption für 1 g Ton = $\frac{x}{m}$ gefunden	$\frac{x}{m}$ berechnet aus der Formel $\frac{x}{m} = \beta \left[\frac{a-x}{v} \right]^{\frac{1}{p}}$ $\beta = 0,388$ $\frac{1}{p} = 0,474$	λ berechnet aus der Formel $\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x}$
0	48,26	76,74	0,1609	0,1596	0,8130
7,5	40,68	84,32	0,1627	0,1669	0,7892
14,5	34,14	90,86	0,1707	0,1729	0,7975
21,5	26,30	98,70	0,1753	0,1797	0,7874
30	17,94	107,06	0,1794	0,1869	0,7746
37	13,94	111,16	0,1860	0,1901	0,7883
40	9,72	115,25	0,1944	0,1936	0,8085
45	4,88	120,12	0,1952	0,1974	0,7965

durchschnittlich 0,7960

$$\lambda \text{ berechnet aus } \lambda = \beta \left(\frac{a}{v} \right)^{-\left(1 - \frac{1}{p}\right)} = 0,388 \left(\frac{125}{500} \right)^{-0,526} = 0,7950$$

Nach viertägigem Schütteln bei 32° C erhielt ich die in der Tabelle XIV stehenden Zahlen.

Tabelle XIV

Tonmenge in Gramm	Berechnete Millimole NH ₄ adsorbiert	Berechnete Millimole NH ₄ in Lösung	Adsorbierte Millimole NH ₄ gefunden	Gefundene Millimole NH ₄ in Lösung	Millimole NH ₄ -Ion ad- sorbiert durch 100 g Ton	Abweichung von der berechneten Menge
300	47,55	38,7	42,58	43,52	14,19	— 16,4
200	31,70	38,7	28,16	42,24	14,08	— 17,5
150	23,75	38,7	23,80	38,65	15,83	0
100	15,85	38,7	16,83	37,72	16,83	+ 1
75	11,88	38,7	13,66	36,92	18,21	+ 2,38
50	7,93	38,7	9,63	37	19,26	+ 3,43
37,5	5,95	38,7	7,45	37,2	19,87	+ 4,04
25	3,97	38,7	5,67	37	22,68	+ 6,85

Auch hier besteht wieder eine bedeutende Abweichung zwischen berechneten und gefundenen Werten. Aber es wäre möglich, daß die Abweichung durch die großen Tonmengen, die verursachen, daß die Lösung dickflüssig wird, veranlaßt würde; jedoch bei den kleinen Quantitäten, wie 25 g und 37,5 g kann die Dickflüssigkeit keinesfalls die Ursache sein. Zur völligen Sicherheit habe ich die Versuche

wiederholt, indem ich das Volumen auf 750 ccm brachte. Zuerst wurde die Adsorption für 100 g Ton und 750 ccm $\frac{1}{8}n$ NH_4Cl = 19,8 Millimole bestimmt, die Endkonzentration war 73,95 Millimole. Es sollten also durch 300, 200, 150, 75, 50, 37,5 und 25 g 59,46, 39,64, 29,73, 14,87, 9,91, 7,43 und 4,96 Millimole adsorbiert werden. Nach viertägigem Schütteln jedoch erhielt ich die in der Tabelle XV stehenden Zahlen.

Tabelle XV

Tonmenge in Gramm	Berechnete Millimole NH_4 adsorbiert	Berechnete Millimole NH_4 in Lösung	Adsorbierte Millimole NH_4 gefunden	Gefundene Millimole NH_4 in Lösung	Millimole NH_4 -Ion adsorbiert durch 100 g Ton	Abweichung von der berechneten Menge
300	59,46	73,92	49,30	84,08	16,43	— 3,37
200	39,64	73,92	35,05	78,53	17,53	— 2,27
150	29,73	73,92	27,69	75,96	18,46	— 1,34
100	19,80	73,92	19,78	73,95	19,78	0
75	14,81	73,92	16,45	72,34	21,93	+ 2,13
50	9,91	73,92	11,47	72,36	22,94	+ 3,14
37,5	7,43	73,92	9,47	71,88	25,26	+ 6,46
25	4,96	73,92	7,36	71,52	29,44	+ 10,64

Obwohl die Lösung nun dünnflüssig war, wiederholte sich die Abweichung zwischen gefundenen und berechneten Werten. Bei Ausführung der Berechnung ist die Endkonzentration dieselbe und die adsorbierte Menge der Tonmenge proportional angenommen, aber die Zahl

der ausgetretenen Ionen ist bei 300 g und 25 g sehr verschieden. Deshalb habe ich beim nächsten Versuch die Endkonzentration des NH_4 -Ions und der ausgetretenen Ionen bei allen Tonmengen gleichgemacht. Die Tabelle XVI enthält das Resultat.

Tabelle XVI

Tonmenge in Gramm	Berechnete Millimole NH_4 adsorbiert	Berechnete Millimole NH_4 in Lösung	Adsorbierte Millimole NH_4 gefunden	Gefundene Millimole NH_4 in Lösung	Millimole NH_4 ad- sorbiert durch 100 g Ton	Hinzugefügte Millimole der ausge- tretenen Tone
300	49,30	84,08	49,3	84,08	16,43	—
200	32,86	84,08	32,84	84,10	16,42	16,44
150	24,65	84,08	24,68	84,05	16,45	24,65
100	16,43	84,08	16,53	83,98	16,53	32,87
75	12,32	84,08	12,40	84	16,43	36,98
50	8,22	84,08	8,20	84,10	16,40	41,08
37,5	6,16	84,08	6,30	83,94	16,80	43,14
25	4,11	84,08	4,29	83,90	17,16	45,19

Bei diesem Versuch stehen die berechneten und gefundenen Mengen vollständig im Einklang miteinander, woraus folgt, daß, wenn die Endkonzentration der Ionen gleich ist, die Adsorption der Tonmenge oder der Oberfläche proportional ist. Hiermit ist bewiesen, daß die Konzentrationsfunktion auch für die Bodenadsorption gültig ist.

Es bleibt nun noch zu untersuchen, ob, weil die Adsorption der Oberfläche proportional ist

und man mit der Hygroskopizitätsbestimmung des Bodens nach E. A. Mitscherlich ein Maß für die Bodenoberfläche zu finden bezweckt, auch eine Proportionalität zwischen Bodenadsorption und Hygroskopizität besteht.

Dazu habe ich mehrere Bodenarten, wie Tone und Lehme, aus verschiedenen geologischen Formationen auf beide Größen untersucht. Tabelle XVII bringt das Resultat.

Tabelle XVII

	Bodenart	Hygroskopizität nach Mitscherlich	Adsorption in Millimolent NH_4 durch 100 g Boden aus 500 ccm Lösung, worin gelöst waren					
			125		62,5		15,625 Millimole NH_4	
			x	a-x	x	a-x	x	a-x
1	Lehm (Overysel)	6,3	13,38	111,62	12,27	50,23		
2	Ton (West-Noord-Brabant)	5,7	13,16	111,84	11,32	51,18		
3	Ton (Zeeuwsch Vlaanderen)	7,8	15,48	109,52	13	49,50		
4	Lehm (Limburg)	3,6	8,54	116,46	7,54	54,96		
5	Lehm (Noord-Brabant)	5	6,86	118,14	4,58	57,92		
6	Lehm, blau (Overysel)	5,1	10,42	114,58	8,90	53,60		
7	Lehm, blau (Eindhoven)	2,6	—	—	3,73	58,77		
8	Ton (Zeeuwsch Vlaanderen)	5	11,70	113,30	9,42	53,08		
9	Ton (Walcheren)	11,2	22,5	102,5	15,3	47,2	10,8	20,4
10	Ton, Woelklei (Groningen)	11,7	19,8	105,2	15,6	46,9	9,5	21,8
11	Ton, Oerklai	12,9	22,1	100,3	17,2	44,8	12,5	18,7
12	Ton, Knikklei	12,8	19,7	105,3	15,7	46,8		
13	Ton, Friessche Klei	11,8	—	—	16,4	46,1		
14	Rodoorngrond (eisenhaltiger Ton)	9,5	19,4	105,6	12,9	49,6	8,8	22,5

Berechnet man das Verhältnis zwischen adsorbierten Molen und Hygroskopizität, so findet man die in der Uebersicht stehenden Werte.

Uebersicht der gefundenen Werte

Nummer		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Hygroskopizität	Anfangskonzentration 12,5 Millimole	6,3	5,7	7,8	3,6	5	5,1	2,6	5	11,2	11,7	12,9	12,8	11,8	9,5
Adsorption in Milli- molen		13,38	13,16	15,48	8,54	6,86	10,42	—	11,70	20	19,8	22,1	19,7	—	19,4
Adsorption Hygroskopizität		2,12	2,30	2	2,37	1,37	2,02	—	2,32	1,78	1,7	1,71	1,54	—	2,04
Adsorption in Milli- molen	Anfangskonzentration 62,5 Millimole	12,27	11,32	13	7,54	4,58	8,90	3,73	9,12	15,3	15,3	17,2	15,7	16,4	12,9
Adsorption Hygroskopizität		1,95	1,99	1,54	2,1	0,91	1,74	1,48	1,88	1,47	1,42	1,34	1,23	1,4	1,36
Adsorption in Milli- molen	Anfangskonzentration 15,625 Millimole	—	—	—	—	—	—	—	—	10,8	9,5	12,5	—	—	8,8
Adsorption Hygroskopizität		—	—	—	—	—	—	—	—	0,97	0,81	0,97	—	—	0,93

Aus den Zahlen, die das Verhältnis zwischen Adsorption und Hygroskopizität angeben, ist zu ersehen, daß es wohl einige Uebereinstimmung gibt, wenn auch keine völlige. Aber man muß in Betracht ziehen, daß es niemals vollkommene Uebereinstimmung geben kann, da die Adsorption sich, wie gesagt, auf die Endkonzentration der Lösung bezieht. Die Erklärung der

Abweichung wird wohl darin liegen, daß die Hygroskopizität kein absolutes Maß für kolloide Substanzen ist, weil die Hygroskopizität von der ganzen Oberfläche, nicht nur von der der kolloiden Substanzen allein abhängig ist. So adsorbiert z. B. sehr fein geriebener Sand im Lehm Boden keine Ionen, nimmt aber wohl Wasser auf.

Da aus den verschiedenen Versuchen zu schließen ist, daß die Bodenadsorption der Adsorption durch andere kolloide Körper analog ist, war es von Interesse, die Adsorption bei verschiedenen Temperaturen zu prüfen.

H. Freundlich fand, daß Kohle weniger Essigsäure adsorbierte, wenn die Temperatur erhöht wurde. Ich habe nun mehrere Adsorptionsbestimmungen bei 54° C und bei 100° C gemacht. Aus den erhaltenen Zahlen (Tabelle XVII) folgt, daß die Abhängigkeit eine geringe ist, und die Adsorption, falls Temperatursteigerung eintritt, erniedrigt wird.

Tabelle XVII

Volumen in ccm	Anfangs- konzentration in Millimolen	Endkonzentration i. Milli- molen 31° C	Endkonzentration i. Milli- molen 54° C	Adsorbiert in Millimolen 31° C	Adsorbiert in Millimolen 54° C
300	75	53,08	55,09	21,92	19,91
300	37,5	21,99	23,39	15,51	14,11
300	18,75	8,63	9,42	10,12	9,33
300	62,5	46,06	50,18	16,44	12,32
300	31,25	18,19	19,22	13,06	12,03
300	175	147,99	150,36	25,23	24,64
300	87,5	66,48	68,65	21,02	18,85
300	43,75	22,04	30,15	14,71	13,60

Die Adsorption bei 100° C wurde mit 200 g Oerkei in 500 ccm mit resp. 12,5, 62,5 und 31,25 Millimolen NH_4Cl versetzt. Erhalten wurde bei

100° C 39,62, 26,40 und 15,80 Millimole
31° „ 42,08, 28,03 und 16,75
adsorbiert.

Zusammenfassung.

Aus diesen Versuchen geht hervor:

1. Es stellt sich bei der Bodenadsorption ein Gleichgewicht zwischen adsorbierten und ausgetriebenen Ionen ein.
2. Die Adsorption ist nicht eine chemische Wirkung im Sinne des Massenwirkungsgesetzes von C. M. Guldberg und P. Waage.
3. Die Adsorption wird erniedrigt, wenn zuvor Ionen, die durch Umsetzung mit einem Salz ausgetrieben werden könnten, hinzugefügt werden.
4. Die Bodenadsorption folgt denselben Gesetzen wie die Adsorption mittels Kohle, Wolle, Seide usw.
5. Die Bodenadsorption wird von der Oberfläche der kolloiden Substanzen veranlaßt.
Die ursprünglich sich im Boden befindenden Verbindungen, aus denen durch Aufnahme von Ca-, Mg-, K- und Na-Ionen die Adsorptionsverbindungen entstehen, die jetzt als wasserhaltige Doppelsilikate bezeichnet werden, sind unbekannt. Aller Wahrscheinlichkeit nach sind es Aluminiumsilikate.
6. Wenn die Endkonzentration der ausgetriebenen Ionen konstant ist, so ist die Adsorption der Masse oder, mit anderen Worten, der Oberfläche der kolloiden Substanzen proportional.
7. Es besteht wohl ein Zusammenhang zwischen Bodenadsorption und Hygroskopizität (nach E. A. Mitscherlich), wenn auch keine völlige Proportionalität.
8. Durch Steigerung der Temperatur wird die Adsorption erniedrigt, ebenso wie das Adsorptionsvermögen anderer kolloider Substanzen.

Wageningen, Dezember 1911.

Zur Kenntnis der Adsorption, II.

Ueber die chemische Hysteresis.

Von Adam Rakowski (Moskau).

(Eingegangen am 18. Juni 1911)

Die klassischen Untersuchungen von J. M. van Bemmelen haben die außerordentliche Kompliziertheit der Prozesse gezeigt, welche in den kolloiden Stoffen vor sich gehen. Es hat sich herausgestellt, daß die Eigenschaften der Gele nicht nur von den gewöhnlichen Variablen — wie der Temperatur und dem Druck, sondern auch von der Methode der Herstellung des Gels, dem Alter und der Vergangenheit abhängig sind. Die Dampfspannung der Lösungen eines

Kristallkörpers bei gegebener Temperatur wird im Koordinatensystem — Wassergehalt und Dampfdruck durch eine Kurve (Isotherme) ausgedrückt, bei einer Lösung von bestimmter Konzentration durch einen Punkt. Die Isotherme beim SiO_2 -Gel besteht aus einer größeren Anzahl von Kurven (die Zwischenkurven mitgerechnet); die Dampfspannung in einem Gel mit einem bestimmten Wassergehalt wird nicht durch einen Punkt, sondern durch eine ganze