

## Über Adsorption gelöster Stoffe.

Von  
**Erik Hägglund.**

(Aus dem biochemischen Laboratorium der Hochschule Stockholm.)

(Der Redaktion zugegangen am 20. Dezember 1909.)

In den letzten Jahren ist das Studium der Adsorption gelöster Stoffe immer mehr Gegenstand experimenteller und theoretischer Untersuchungen geworden. Unter denselben sind besonders diejenigen von Freundlich<sup>1)</sup> und die besonders von physiologischen Gesichtspunkten aus unternommenen Arbeiten von Michaelis und Rona zu nennen. Auf thermodynamischer Grundlage durch Betrachtung der Adsorption als Oberflächenphänomen ist folgende Beziehung abgeleitet worden:<sup>1)</sup>

$$u = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

In derselben ist:

$u$  = Überschuß von gelöstem Stoff pro Flächeneinheit,

$\sigma$  = Oberflächenspannung,

$c$  = Konzentration der Lösung.

Diese Gleichung bedeutet in Worten:

Nimmt die Oberflächenspannung mit steigender Konzentration zu, so ist  $u$  negativ: die Oberfläche enthält weniger gelösten Stoff als das Innere der Flüssigkeit; nimmt umgekehrt die Oberflächenspannung mit steigender Konzentration ab, so reichert sich der gelöste Stoff in der Oberfläche an. Den ersten Fall bezeichnet man als negative, den letzteren als positive Adsorption.

Auf Grund des Gibbs-Freundlich'schen Theorems konnte man erwarten, daß Stoffe wie NaCl, KCl u. a., welche die Oberflächenspannung des Wassers erhöhen, in wässriger Lösung nega-

<sup>1)</sup> Siehe H. Freundlich. Kapillarchemie, S. 52.

tive Adsorption zeigen. In der Tat glaubte Lagergren<sup>1)</sup> gefunden zu haben, daß Salzlösungen wie NaCl, KCl, KBr, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>Br, MgCl<sub>2</sub> nach der Behandlung mit Kohle, Kaolin oder Glaspulver negative Adsorption zeigen. Ich werde auf seine Arbeit später zurückkommen. Indessen haben andere Forscher bei verschiedenen Untersuchungen negative Adsorption nicht konstatieren können. Freundlich<sup>2)</sup> hat selbst negative Adsorption nicht beobachtet. Van Bemmelen<sup>3)</sup> hat eine große Menge Versuche mit verschiedenen Adsorbentien (SnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>) gemacht. Er hat immer positive Adsorption von Stoffen wie KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub> u. a. beobachtet. Zu demselben Resultat ist Kellner<sup>4)</sup> auf anderem Wege gekommen. Beachtenswert sind auch Untersuchungen von Evans.<sup>5)</sup> Als Adsorbentien wurden Filtrierpapier und SiO<sub>2</sub> benutzt. NaCl, KCl, BaCl<sub>2</sub>, HCl und CuSO<sub>4</sub> wurden untersucht. Negative Adsorption konnte er nicht finden. Schließlich sind noch Versuche von Thoulet<sup>6)</sup> zu erwähnen, welcher an Quarz, Kaolin und Marmor durchweg positive Adsorption von NaCl und BaCl<sub>2</sub> gefunden hat.

Da sich also die vorliegenden Resultate widersprechen und da andererseits der experimentellen Aufklärung der tatsächlichen Verhältnisse ein erhebliches Interesse zukommt,<sup>7)</sup> habe ich auf Veranlassung von Professor H. Euler eine neue Reihe von Versuchen ausgeführt. Dabei wurden diejenigen Salzlösungen untersucht, die gemäß den Untersuchungen Lagergrens die größte negative Adsorption zeigten.

Wie gleich erwähnt werden soll, stehen meine Befunde nicht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen Lagergrens. Da auf die Reinheit der Adsorptionsmittel und die Methodik

<sup>1)</sup> Bih. t. Sv. Vet. Akad. Handl. 1898.

<sup>2)</sup> Zeitschrift f. physik. Chem., Bd. LVII, S. 315.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem., Bd. XXIII, S. 324, 379 (1881). — Zeitschrift f. physik. Chem., Bd. XVIII, S. 331 (1895). — Zeitschrift f. anorg. Chem., Bd. XXIII, S. 111, 321 (1900); Bd. XXXVI, S. 380 (1903).

<sup>4)</sup> Wied, Ann., Bd. LVII, S. 79 (1896).

<sup>5)</sup> The Journ. of Phys. Chem., Bd. X, S. 290 (1906).

<sup>6)</sup> Compt. rend., Bd. XCIX, S. 1072 (1884), und Bd. C. S. 1002 (1885).

<sup>7)</sup> Vgl. Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie. S. 406 (1909). — H. Freundlich, Kapillarchemie, S. 165 (1909).

die größte Sorgfalt verwendet wurde, so darf also behauptet werden, daß negative Adsorption bei den untersuchten Salzlösungen nicht existiert.

### Versuche.

Die Adsorptionsmittel Kohle und Kaolin wurden aufs sorgfältigste gereinigt. Die Kohle, die bei anderen Versuchen sich sehr wirksam gezeigt hatte, wurde mit ca. 1-n-HCl ausgekocht und darauf so lange mit heißem destillierten Wasser gewaschen, bis jede Spur von Cl-Ionen verschwunden war. 3,1141 g Kohle gaben beim Glühen einen Rückstand von 0,0469 g Asche. Die Kohle wurde darauf im Trockenschrank bei 160° getrocknet und darauf in Wägeflaschen mit geschliffenen Stöpseln gebracht, da die trockene Kohle schnell Wasser aus der Atmosphäre aufnimmt. In der gleichen Weise wurde auch Kaolin behandelt, indem es im Trockenschrank in Platinschalen bis zur Gewichtskonstanz gewogen wurde. Beträchtliche Quantitäten wurden in dieser Weise hergestellt, um stofflich einheitliches Material zur Verfügung zu haben. Lagergren hat auch Glaspulver als Adsorbens angewandt. Anstatt Glaspulver habe ich Glaswolle benutzt, die durch HCl und dann mit Wasser von Überschuß an Alkali befreit wurde.

Die Adsorbentien wurden nach der Abwägung in Röhren gefüllt. Die Salzlösung wurde sodann abpipettiert und in die Röhren gebracht, worauf dieselben sofort zugeschmolzen wurden. Sie wurden dann in einem Thermostaten mittels eines Motors in rotierende Bewegung versetzt. Nachdem die Röhren eine bestimmte Zeit geschüttelt worden waren, wurden sie im gleichen Thermostaten in vertikale Stellung gebracht, wobei sich das Adsorbens absetzte. Sobald die überstehende Lösung sich geklärt hatte, wurden die Röhren geöffnet. Die Lösung wurde hierauf mit einer Pipette entnommen und die Konzentrationsbestimmung bezieht sich somit auf die gleiche Temperatur, bei welcher die Röhren geschüttelt wurden.

Die Kontrollversuche, also die Gehaltbestimmung der ursprünglichen Salzlösung geschah bei den in den Tabellen angegebenen nahe liegenden Temperaturen; in dieser Weise wurden

Versuchsfehler durch die Ausdehnung eliminiert. Der Gehalt der Lösungen wurde durch Titrierungen mit Silbernitrat ermittelt. Als Indikator diente Kaliumchromat. Die folgenden Tabellen geben eine Übersicht der Versuche.

Tabelle I.

MgCl<sub>2</sub>.

Adsorbens	Volumen der Lösung	Temp.	Anzahl Stunden ge- schüttelt	Gehalt von 10 ccm der Lösung vor der Adsorption	Gehalt von 10 ccm der Lösung nach der Adsorption	Adsor- bierte Menge
I. Kaolin 18 g	80 ccm	33,2°	3	1.175 g	1,171 g	+ 0,004
II.     20 "	60 "	37,5°	4	(Mittel aus 1.176 u.	1,171 "	+ 0,004
III. Kohle 5 "	70 "	37,5°	4	1.174 g)	1,172	+ 0,003

Tabelle II.

KCl.

Adsorbens	Volumen der Lösung	Temp.	Anzahl Stunden ge- schüttelt	Gehalt von 10 ccm der Lösung vor der Adsorption	Gehalt von 10 ccm der Lösung nach der Adsorption	Adsor- bierte Menge
I. Kaolin 3 g	30 ccm	33,2°	3	0,9685 g	0,9661 g	+ 0,0024
II. Glaswolle 2 "	30 "	33,2°	3	Mittel von	0,9590	+ 0,0095
III. Kaolin 20 "	60 "	37,5°	4	0,9680 g	0,9680	+ 0,0005
IV. Kohle 5 "	60 "	37,5°	4	0,9690 "	0,9632 "	+ 0,0053

Tabelle III.

KBr.

Adsorbens	Volumen der Lösung	Temp.	Anzahl Stunden ge- schüttelt	Gehalt von 10 ccm der Lösung vor der Adsorption	Gehalt von 10 ccm der Lösung nach der Adsorption	Adsor- bierte Menge	
I. Kohle 3 g	30 ccm	33,2°	3	0,7696 ) 0,7694 )	0,7695	0,7668	+ 0,0028
II.     5 "	40 "	37,5°	4	- Mittel von 0,9725 ) 0,9721 )	0,9723	0,9623	+ 0,0100

Tabelle IV.

NH<sub>4</sub>Br.

Adsorbens	Volumen der Lösung	Temp.	Anzahl Stunden ge- schüttelt	Gehalt von 10 ccm der Lösung vor der Adsorption	Gehalt von 10 ccm der Lösung nach der Adsorption	Adsor- bierte Menge
I. Kaolin 18 g	70 ccm	33,2°	3	0,744	0,744	0,000
II. Kohle 5 "	70 "	33,2°	3	0,744	0,737	+0,007
III. Kaolin 6,5 "	40 "	37,5°	4	0,744	0,744	0,000

Tabelle V.

NaCl.

Adsorbens	Volumen der Lösung	Temp.	Anzahl Stunden ge- schüttelt	Gehalt von 10 ccm der Lösung vor der Adsorption	Gehalt von 10 ccm der Lösung nach der Adsorption	Adsor- bierte Menge
I. Kaolin 8 g	30 ccm	33,2°	3	0,5028 } Mittel 0,5026 } 0,5027 g	0,5015 g	+0,0012
II. Kohle 3 g	30	33,2°	3		0,5020 "	+0,0007
III. Kohle 5 g	40	37,5°	5		0,4951 "	+0,0076

Aus diesen Tabellen geht direkt hervor, daß negative Adsorption nicht beobachtet worden ist. Diese Resultate stehen also in Widerspruch mit denen von Lagergren.

Um eine Vorstellung von der Größe des von Lagergren beschriebenen Effektes zu geben, setzen wir seine Versuche, welche den Lesern dieser Zeitschrift vielleicht nicht leicht zugänglich sind, hierher (s. Tab. VI).

Wie zunächst bemerkt werden soll, besteht Parallelität zwischen den von Lagergren gefundenen Adsorptionswerten und den von Röntgen und Schneider<sup>1)</sup> gemessenen Oberflächenspannungen der entsprechenden Salzlösungen.

<sup>1)</sup> Wied. Ann., Bd. XXIX, S. 165 (1886).

Die Ursache der durchgehend starken Abweichung zwischen meinen Versuchen und denen von Lagergren muß auf der verschiedenen Reinheit der Adsorptionsmittel und auf Verschiedenheiten in der der Versuchsmethodik beruhen.

Tabelle VI.

Salzlösung	Adsorbens	Gehalt der Salzlösung auf 100 ccm	Temp.	Adsorbierte Menge
NaCl	Tierkoble 5 g	5,712 g	0°	— 0,023
	» 5 »	5,713 »	0°	— 0,026
	Kaolin 20 »	2,944 »	35°	— 0,039
	» 20 »	5,325 »	35°	— 0,051
NaNO <sub>3</sub>	Tierkohle 5 »	8,304 »	35°	+ 0,037
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	» 10 »	2,381 »	0°	+ 0,039
	Kaolin 20 »	3,273 »	0°	+ 0,019
	Tierkohle 10 »	2,381 »	35°	— 0,008
	Kaolin 20 »	5,989 »	35°	— 0,009
KCl	Tierkohle 5 »	7,327 »	35°	— 0,019
	Kaolin 10 »	5,639 »	35°	— 0,057
	» 20 »	15,426 »	35°	— 0,093
KNO <sub>3</sub>	Tierkohle 5 »	9,629 »	35°	+ 0,096
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	» 5 »	8,149 »	35°	+ 0,010
	Kaolin 20 »	3,967 »	35°	— 0,004
	Tierkohle 10 »	3,967 »	0°	+ 0,027
NH <sub>4</sub> Cl	» 5 »	5,335 »	35°	— 0,078
	» 10 »	5,337 »	35°	— 0,131
	Kaolin 10 »	5,062 »	35°	— 0,037
	» 20 »	5,062 »	35°	— 0,069
	Glas 15 »	5,060 »	35°	— 0,082
NH <sub>4</sub> Br	Kaolin 10 »	6,958 »	35°	— 0,056
	» 20 »	6,958 »	35°	— 0,084
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Tierkohle 5 »	7,920 »	35°	+ 0,063
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	» 5 »	9,034 »	35°	— 0,060
BaCl <sub>2</sub>	Kaolin 20 »	8,851 »	35°	0,000
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	» 20 »	2,425 »	35°	+ 0,013
MgCl <sub>2</sub>	» 20 »	20,640 »	35°	— 0,125



Salzgehaltes, also «negative» Adsorption gefunden wurde, dürfte zweifellos auf der aus dem Adsorptionsmittel gelösten Substanz beruhen. Bei anderen Salzen wie Natriumnitrat und Ammoniumnitrat ist offenbar die Löslichkeit des Adsorptionsmittels durch die wirklich vorhandene positive Adsorption verdeckt. Bei diesen Salzen dürfte also die positive Adsorption zu klein gefunden worden sein.

Die obigen Resultate zusammenfassend kann also gesagt werden, daß negative Adsorption an den Adsorptionsmitteln Kaolin, Kohle und Glas bei den bis jetzt untersuchten Salzen nicht eintritt.

Ein Widerspruch gegen die eingangs erwähnte Theorie braucht indessen nicht angenommen zu werden. Die Oberflächenspannung von Lösungen gegen feste Substanzen kennen wir nämlich nicht, und es ist keineswegs notwendig, anzunehmen, daß Salze die Oberflächenspannung des Wassers gegen Kohle und Kaolin in der gleichen Weise ändern wie gegen Luft.

---