

## Ueber Adsorptionsvorgänge und ihre Beziehungen zur analytischen und Agricultur-Chemie.

Von Dr. R. Schaller.

Mittheilung der Versuchs- und Controlstation der Landw. Kammer f. d. Herzogth. Oldenburg.

Bekanntlich hat poröse Kohle (z. B. Knochenkohle) die Eigenschaft, aus der Luft riechende und auch andere Gase oder aus Flüssigkeiten Farb- und Riechstoffe u. s. w. aufzunehmen. Man hat es dabei nicht mit einem Lösungsvorgang zu thun, wie bei der Aufnahme von Kohlendioxyd durch Wasser, ebensowenig aber mit einer sonstigen ausgeprägten chemischen Reaction; denn sowohl die Kohle, als auch die von derselben aufgenommenen Stoffe, bleiben dabei unverändert. Derartigen rein physikalischen Vorgängen hat man neuerdings den Namen „Adsorption“ beigelegt, im Gegensatz zur Absorption, bei welcher chemische Reactionen in Betracht kommen, wobei einfache Lösungsvorgänge ebenfalls als chemische Reactionen aufzufassen sind.

Die Ursache der Adsorption<sup>1)</sup> ist in einer besonderen Energieart, der Oberflächenenergie, welche u. A. die bekannten Erscheinungen der Oberflächenspannung oder Capillarität bewirkt, zu suchen. An der Grenzfläche zwischen dem adsorbirenden Körper und dem umgebenden Medium, welches den der Adsorption unterliegenden Stoff selbst darstellt oder ihn gelöst enthält, stellt sich eine andere Concentration her, als in dem betr. Medium selbst. Die Grösse der Adsorption hängt von der Entwicklung der Oberfläche des adsorbirenden Körpers ab und steigt proportional mit der Grösse derselben. Eine messbare Wirkung wird nur durch eine sehr grosse Oberfläche, die auf einen möglichst kleinen Raum beschränkt ist, erzielt, wie es bei äusserst feinpulverigen Stoffen oder solchen von sehr feinzelliger Natur der Fall ist. Wird der in einem für die Adsorption geeigneten Zustand befindliche Körper in eine compactere Form übergeführt, so nimmt auch sein Adsorptionsvermögen ab. Z. B. lässt sich der durch Zink gefällte Platinschwamm durch Auswaschen, selbst mit kochendem Wasser, äusserst schwer von seinen Verunreinigungen trennen — d. h. der Platinschwamm adsorbirt diese Stoffe in hohem Maasse — während dasselbe Platinmetall nach vorangegangenen Glühen sehr leicht von den begleitenden löslichen Stoffen befreit werden kann. Das Platin ist eben durch

das Glühen aus dem schwammigen Zustand in einen viel compacteren mit sehr viel kleinerer Oberfläche übergegangen.

Die Adsorption spielt in der analytischen Chemie eine zu beachtende Rolle insofern, als durch sie viele Fehlerquellen entstehen können. So ist bekannt, dass voluminöse Niederschläge, wie Chromhydroxyd, Aluminiumhydroxyd u. s. w. sich nur unvollständig von etwa gegenwärtigen Alkalien durch Auswaschen befreien lassen; erst nach dem Glühen der Niederschläge können sie genügend vollständig ausgewaschen werden. Das äusserst feinpulverige Baryumsulfat nimmt aus Flüssigkeiten gefällt, welche Eisenoxydsalz enthalten, wie ebenfalls bekannt ist, ziemliche Mengen Eisen auf. Von zwei Lösungen mit gleichem Eisenchloridgehalt gab die eine, in welcher ein Sulfat mit Baryumchlorid gefällt worden war, mit Ferrocyankalium nur noch eine grüne Färbung, ohne Bildung eines Niederschlages, während die andere ohne Baryumsulfat mit Ferrocyankalium eine tiefblaue Färbung und nach kurzer Zeit eine ansehnliche Menge des blauen Niederschlages von Berliner Blau lieferte.

Eine unerwartet hohe Adsorption ergaben Kalksalzlösungen bei Gegenwart von Eisenhydroxyd. Im hiesigen Laboratorium wurde versucht, Kalkbestimmungen in Ackerböden mit möglichster Schnelligkeit, wenn auch nicht mit absoluter Genauigkeit in der Weise auszuführen, dass ein bestimmter Theil der Bodenlösung im 250 ccm-Kolben mit Ammoniak gefällt wurde; nach dem Erkalten sollte in einem bestimmten Theil des Filtrats der Kalk mit oxalsaurem Ammon gefällt werden. Es stellte sich aber heraus, dass hierbei oft weniger als die Hälfte des wirklich vorhandenen Kalkes gefunden wurde.

In verschiedenen analytischen Werken ist angegeben, dass ein Theil des Kalkes leicht als Carbonat durch das anwesende Kohlendioxyd ausgefällt und mit dem Eisenhydroxyd niedergezogen wird. Dies ist aber nicht unbedingt der Fall. Bei Gegenwart von Ammonsalzen wird Kalk nicht sofort von Kohlendioxyd gefällt, erst nach einiger Zeit bildet sich beim Einleiten desselben allmählich ein Niederschlag, während geringe Mengen gar keine Fällung bewirken. Eine 0,5 proc. Lösung von Chlorcalcium wurde mit Ammoniak im Überschuss und mit Ammonchlorid versetzt und im offenen Kolben stehen gelassen, wobei selbst nach einigen Tagen keine Trübung eintrat. In dieselbe Flüssigkeit wurde 3 Minuten lang Atmungs-luft eingeblasen; erst nach 15 Minuten entstand eine Trübung. Directes Einleiten von

<sup>1)</sup> Vergl. Ostwald, Grundlinien der anorg. Chemie S. 388f.

Kohlendioxyd bewirkte ebenfalls keine sofortige Fällung, sie trat aber nach kurzer Zeit ein. Überdies lässt sich der vom Ferrihydroxyd mitgenommene Kalk so gut wie vollständig von ersterem durch heisses Wasser auswaschen, was nicht der Fall sein könnte, wenn das Calcium als Carbonat ausgefällt wäre. Es lag also wirklich mechanische Adsorption vor.

Da es von Interesse ist, die Grösse der Adsorption bei Änderung der an derselben beteiligten Stoffmengen kennen zu lernen, wurden einige Versuche gemacht, die in Folgendem mitgeteilt werden sollen. Die Versuchsanstellung bietet einige Schwierigkeit. Da nämlich das vom Ferrihydroxyd adsorbierte Calciumhydroxyd nicht direct gemessen werden kann, weil der Niederschlag zusammen mit dem adsorbirten Stoff nicht genügend vollständig von der umgebenden Lösung zu trennen ist, bleibt nur übrig, die durch die Adsorption bewirkte Konzentrationsänderung der Lösung zu messen. Soll nun aber die wirkliche einer Lösung von bestimmtem Gehalt entsprechende Adsorption gefunden werden, so muss die Konzentrationsänderung so klein wie möglich, d. h. praktisch gleich Null sein: nur dann kann der Satz, dass die Adsorption der Grösse der Oberfläche — in unserem Falle also der Menge Ferrihydroxyd — proportional ist, Gültigkeit haben. Dies bedeutet aber wiederum, dass auch dieser Weg nicht gangbar ist. Es bliebe nur übrig, die Fällung in einer grossen Flüssigkeitsmenge vorzunehmen, sodass die Konzentrationsänderung sich der Null näherte, den Niederschlag sich absetzen zu lassen, die klare Lösung schliesslich abzuhebern und nun, nachdem Niederschlag und Rest der Lösung auf ein bestimmtes, möglichst kleines Volum gebracht wären, die Summen der adsorbirten und noch in Lösung befindlichen Calciumverbindung zu messen. Das gegenüber der ursprünglichen Lösung mehr gefundene Calcium wäre auf Rechnung der Adsorption zu schreiben.

Auch diese Methode der Versuchsanstellung wäre nichts weniger als einfach. Zudem kommt es hier weniger auf exacte Bestimmung der Adsorptionsgrössen an, als darauf, kennen zu lernen, wie gewisse Lösungsmengen durch die Adsorption beeinflusst werden.

Die Versuche wurden auf folgende Weise ausgeführt: In einem 250 ccm-Kolben wurde Eisenchlorid- und Calciumchloridlösung eingemessen, 1 g Ammonchlorid zugefügt und dann mit destillirtem Wasser soweit aufgefüllt, dass bis zum Strich noch Raum für 20 ccm Ammoniakflüssigkeit blieb. Nachdem

auch dieses zugefügt und gegebenenfalls bis zur Marke aufgefüllt war, wurde eine zeitlang kräftig geschüttelt und hierauf sofort filtrirt. In einem gemessenen Theil des Filtrates wurde das Calcium bestimmt und die gefundene Menge auf 250 ccm umgerechnet. Der Unterschied zwischen ursprünglich vorhandenem und gefundenem Calcium wurde auf das Conto der Adsorption gesetzt. Gleichgewicht war sofort nach dem Schütteln eingetreten: die Resultate blieben, wie die daraufhin angestellten Versuche ergaben, dieselben, gleichviel, ob nach 5 Stunden oder sofort abfiltrirt wurde.

Tabelle I zeigt die Adsorptionsgrössen bei gleichem Ferrihydroxydgehalt aber steigender Concentration der Calciumlösung. Zu jedem Versuch wurde verwendet:

10 ccm  $\text{FeCl}_3$ -Lös. (= 0,5 g  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )  
+ 1 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 20 ccm  $\text{NH}_3$ -Lös. (10 Proc.)

Zugesetzte $\text{CaCl}_2$ -Lös. entspr. $\text{CaO}$	Gef. $\text{CaO}$	Adsorb. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entspr. $\text{CaO}$	
		g	Proc. der ursprüngl. Menge
0,02	0,0066	0,0134	67,0
0,05	0,0266	0,0234	46,8
0,10	0,0684	0,0316	31,6
0,20	0,1600	0,0400	20,0
0,30	0,2553	0,0447	14,9
0,40	0,3530	0,0470	11,7
0,50	0,4498	0,0502	10,0

Wie man sieht, wird umsomehr Ca adsorbirt, je concentrirter die verwendete Lösung ist; doch nimmt die Adsorptionsgrösse viel langsamer zu, als die Concentration, sodass von der ursprünglich vorhandenen Calciummenge concentrirteren Lösungen relativ viel weniger entzogen wird, als verdünnteren, wie aus der letzten Columnne zu ersehen ist, welche die adsorbirten Mengen in Procenten der ursprünglich vorhandenen angiebt.

Tabelle II zeigt die Adsorptionswerthe bei gleichem Calcium aber steigendem Ferrihydroxydgehalt an. Auf jeden Versuch kamen:

100 ccm  $\text{CaCl}_2$ -Lös. (= 0,1 g  $\text{CaO}$ )  
+ 1 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 20 ccm  $\text{NH}_3$ -Lös. (10 Proc.)

Zugesetzte $\text{FeCl}_3$ -Lös. entspr. $\text{Fe}(\text{OH})_3$	Gef. $\text{CaO}$	Adsorb. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entspr. $\text{CaO}$	
		g	Proc. der ursprüngl. Menge
0,25	0,0824	0,0176	17,6
0,5	0,0684	0,0314	31,4
1,0	0,0495	0,0505	50,5
3,0	0,0389	0,0611	61,1
4,0	0,0355	0,0645	64,5
5,0	0,0344	0,0656	65,6

Die Tabelle zeigt ein Ansteigen der adsorbirten Kalkmenge bei steigendem Ferrihydroxydgehalt; aber nicht ein proportionales.

Dass Proportionalität nicht bestehen kann, wie es die oben ausgeführten theoretischen Erwägungen erforderten, kommt daher, dass, wie ebenfalls schon oben auseinandergesetzt ist, durch die Adsorption die Lösung verdünnter wird; da aber aus verdünnteren Lösungen weniger adsorbirt wird, kann bei Einhaltung der obigen Versuchsanordnung der theoretische Werth nicht erreicht werden. Ausserdem wird die Adsorptionsgrösse sicher noch durch den verschiedenen Ammoniak- und Ammonchloridgehalt beeinflusst.

Von grosser Wichtigkeit sind die sog. Absorptionserscheinungen in der Agriculturchemie, besonders in der Chemie des Ackerbodens. Man fasst dort unter diesem Namen alle die Erscheinungen zusammen, durch welche in Wasser gelöste Stoffe beim Durchsickern durch den Boden niedergeschlagen und zurückgehalten werden, sodass die durchfiltrirte Lösung ärmer an diesen Stoffen ist. Über die dabei in Betracht kommenden Vorgänge haben sich die Ansichten im Laufe der Zeit sehr geändert: Während man früher eine rein mechanische Absorption — also Adsorption — annahm, steht man jetzt auf dem Standpunkt, dass die daran beteiligten Stoffe chemisch niedergeschlagen werden. Eine eingehendere Darlegung dieser Verhältnisse findet man in Mayer, Lehrbuch der Agriculturchemie II. 1895 S. 83 ff. Mayer bespricht dort die verschiedenen Ansichten für und wider und kommt zu dem Schluss, dass eine mechanische Adsorption in Wasser gelöster Stoffe ausgeschlossen sei. Er schreibt wörtlich: „Es ist also Alles in Allem genommen in dieser Richtung zu sagen, dass bei keinem andern Medium mit Zuverlässigkeit eine rein mechanische Absorption der Art constatirt ist, wie man sie ganz allgemein und arglos für die Ackererde angenommen hat. Für Alkalien, für deren Salze und für die von alkalischen Erden ist bis jetzt niemals eine Fixirung aus einer wässrigen Lösung unter Umständen wahrgenommen worden, wo chemische Wirkungen vollständig ausgeschlossen waren, und Jedermann muss zugeben, dass damit die Theorie der mechanischen Absorption für diese Körper auf schwachen Füßen steht.“

Bei den oben besprochenen Versuchen ist eine chemische Reaction ausgeschlossen. Die einzige dabei in Betracht kommende wäre die Fällung des Calciums als Carbonat durch das Kohlendioxyd der Luft. Es ist schon oben gezeigt worden, dass dies nicht der Fall ist; hier sei noch erwähnt, dass die in den Tabellen ersichtlichen Werthe, in ein Coordinatensystem eingetragen, eine

stetig verlaufende Kurve ergeben, was nicht der Fall sein könnte, wenn eine von Zufälligkeiten abhängige theilweise Fällung als Carbonat im Spiel wäre. Es kann nicht zweifelhaft sein, dass die hier durch reines Ferrihydroxyd bewirkte Adsorption auch durch andere Stoffe verursacht werden kann — im Ackerboden sind es namentlich die sog. Colloide — und auch nicht, dass andere Stoffe als Calciumverbindungen der Adsorption unterliegen können. Für Magnesiumhydroxyd (durch Ammonverbindungen in Lösung gehalten) und Kaliumchromat liegen Versuche vor, deren Resultate hier mitgeteilt werden sollen. Die Versuchsanstellung war dieselbe, wie sie für die obigen Versuche beschrieben ist, nur dass anstatt  $\text{CaCl}_2$  benutzt wurden  $\text{MgCl}_2$  bez.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Tab. III. Auf jeden Versuch kommen:

0,5 g  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 1 \text{ g } \text{NH}_4\text{Cl}$   
+ 20 ccm  $\text{NH}_3$  (10 Proc.).

Zugesetzte $\text{MgCl}_2$ - Lös. entspr. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Gef. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Adsorb. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ entspr. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	
		g	Proc. der ursprüngl. Menge
0,1507	0,0807	0,0700	46,4
0,3015	0,1927	0,1088	36,1

Tab. IV. Auf jeden Versuch kommen:

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lös. (= 0,0530 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) + 1 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$   
+ 20 ccm  $\text{NH}_3$  (10 Proc.).

Zugesetzte $\text{FeCl}_3$ - Lös. entspr. $\text{Fe}(\text{OH})_3$	Gef. $\text{Cr}_2\text{O}_3$	Adsorb. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ entspr. $\text{Cr}_2\text{O}_3$	
		g	Proc. der ursprüngl. Menge
1,0	0,0440	0,0090	17,0
2,5	0,0302	0,0228	43,0

Die Adsorptionsgrössen sind so hoch, dass aus verdünnten Lösungen, wie sie ja im Ackerboden in der Regel in Betracht kommen, der grösste Theil, ja sogar die Gesamtmenge der gelösten Salze vom Boden aufgenommen werden können. Mechanische Adsorption ist demnach durchaus nicht ausgeschlossen, spielt vielmehr eine wichtige Rolle bei den Vorgängen im Boden, wenn auch nach wie vor die chemische Absorption, die hierbei in der Umwandlung leichter löslicher Salze in schwer lösliche Verbindungen besteht, die Hauptrolle hat.

Die Adsorptionsvorgänge sind theoretisch ebenso interessant als praktisch wichtig, sodass es sich verlohnte, möglichst viele Stoffe daraufhin zu untersuchen, um event. Gesetzmässigkeiten aufzufinden. Leider erlaubten die hiesigen Verhältnisse vor der Hand nicht, den Gegenstand weiter zu bearbeiten.