

## 248. Fritz Paneth und Wilhelm Thimann: Über die Adsorption von Farbstoffen an Krystallen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Juni 1924.)

Als Beitrag zu der für das Verständnis des Adsorptionsvorganges grundlegenden Frage, ob die adsorbierte Substanz in einfacher oder in mehrfacher Molekülschicht festgehalten wird, ist vor einiger Zeit eine Methode entwickelt worden, welche es gestattet, die Oberfläche adsorbierender Krystallpulver mit Hilfe radioaktiver Indicatoren zu messen<sup>1)</sup>. Ein Bleisulfat-Präparat, dessen Oberfläche in dieser Weise bestimmt worden war, wurde mit einem Farbstoff, Ponceau 2R, bis zur Erreichung des Maximums der Adsorption behandelt, und aus den erhaltenen Daten ließ sich berechnen, daß die Oberfläche der Bleisulfatkrystalle auch bei dieser »Sättigung« nur zu etwa 30% von einer monomolekularen Schicht des Farbstoffs bedeckt war.

In diesem Fall ist demnach — analog wie bei den Versuchen von Langmuir<sup>2)</sup> über die Adsorption von Gasen an glatten Flächen — die Anlage einer mehrfachen Schicht von Farbstoffmolekülen mit dem Mechanismus des Adsorptionsvorganges unvereinbar. Bei der Wichtigkeit, die eine Verallgemeinerung dieses Resultates hätte, haben wir es für empfehlenswert gehalten, die Versuche auf eine größere Zahl von Krystallen und von Farbstoffen — und gelegentlich auch einige andere Adsorptive — auszudehnen.

Zunächst sollte aber auch noch die Sicherheit der radioaktiven Oberflächenbestimmung nachgeprüft werden, da diese Methode bestimmte Annahmen über den Austauschvorgang an der Oberfläche von Krystallen in ihrer gesättigten Lösung zugrunde legen muß. In der erwähnten Arbeit hatten wir uns in zwei Fällen, bei besonders gleichmäßigen Krystallen von Bleisulfat, durch mikroskopische Messungen überzeugt, daß der radioaktiv erhaltene Wert Vertrauen verdiente, und haben ihn dann auch bei jenen Krystallpulvern benutzt, bei denen eine mikroskopische Nachprüfung unmöglich war. Da aber bei nur zwei untersuchten Fällen eine bloß zufällige Übereinstimmung der Werte nicht völlig ausgeschlossen war, haben wir uns jetzt bemüht, die mikroskopische Nachprüfung unserer Methode auch an anderen Krystallen möglichst verschiedener Größenordnung vorzunehmen. Eine Schwierigkeit besteht darin, daß nur eine verhältnismäßig geringe Zahl von Krystallen gleichzeitig radioaktiv und mikroskopisch bestimmt werden kann; jene, bei denen die Methode des radioaktiven Austausches gut anwendbar ist, wie in erster Linie die Blei- und Wismutsalze, können häufig nur in so unregelmäßiger Form erhalten werden, daß die Größenbestimmung unter dem Mikroskop ganz unsicher ist. In einzelnen Fällen konnten wir uns dadurch helfen, daß wir durch sehr langsames Diffundierenlassen der fallenden Lösung oder durch Erhitzen im geschlossenen Rohr besonders große und gut ausgebildete Krystalle züchteten, oder statt aus wässriger Lösung die Krystalle aus dem Schmelzfluß gewannen. Auf diese experimentellen Einzelheiten soll in einer Mitteilung in der »Zeitschrift für physikalische Chemie« näher eingegangen werden, wo auch Mikrophotogramme der von

<sup>1)</sup> F. Paneth, Z. El. Ch. 28, 113 [1922]; F. Paneth und W. Vorwerk, Ph. Ch. 101, 445 und 480 [1922].

<sup>2)</sup> J. Langmuir, Am. Soc. 40, 1361 [1918]; E. K. Carver, ebenda 45, 63 [1923].

uns erhaltenen Krystalle wiedergegeben werden sollen. Hier wollen wir uns darauf beschränken, kurz die Zahlenresultate in Tabellenform mitzuteilen.

Tabelle I. Spezifische Oberfläche von Krystallen.

Krystall	mikroskopisch bestimmt				radioaktiv bestimmt		
	Durchschnittliche		Spezifische Oberfl. in		Thorium B	Thorium X	
	Höhe in $\mu$	Breite in $\mu$	qdm	Molekülen	in Molekülen		
Pb SO <sub>4</sub>	P	1.8	1.8	55	$294 \times 10^{16}$	$338 \times 10^{16}$	$87 \times 10^{16}$
	C	22	2.0	33	$180 \times 10^{16}$	$310 \times 10^{16}$	
	X	28	3.0	21	$115 \times 10^{16}$	$213 \times 10^{16}$	
	B	49	3.6	19	$100 \times 10^{16}$	$190 \times 10^{16}$	$44 \times 10^{16}$
	K	54	3.6	19	$100 \times 10^{16}$	$240 \times 10^{16}$	
	Y	17.5	4.4	16	$88 \times 10^{16}$	$187 \times 10^{16}$	
	M	12.6	6.7	12	$66 \times 10^{16}$	$61 \times 10^{16}$	
	Z	57.7	25.1	3.6	$19.5 \times 10^{16}$	$25.8 \times 10^{16}$	
	N	91	67	1.3	$7.1 \times 10^{16}$	$7.4 \times 10^{16}$	
Pb Cr O <sub>4</sub>	I	1030	139	0.57	$2.9 \times 10^{16}$	$2.0 \times 10^{16}$	
	II	1160	157	0.49	$2.5 \times 10^{16}$	$2.3 \times 10^{16}$	
Pb Cl <sub>2</sub>	A	9	2.9	28	$151 \times 10^{16}$	$163 \times 10^{16}$	
	B	32.5	6.6	12	$63 \times 10^{16}$	$100 \times 10^{16}$	
Pb S	V	114	84	0.87	$6.2 \times 10^{16}$	$2.9 \times 10^{16}$	
	I	118	91	0.81	$5.8 \times 10^{16}$	$4.0 \times 10^{16}$	
	IV	125	89	0.81	$5.8 \times 10^{16}$	$4.1 \times 10^{16}$	
	VI	142	106	0.69	$4.9 \times 10^{16}$	$2.9 \times 10^{16}$	
	III	168	122	0.58	$4.2 \times 10^{16}$	$2.9 \times 10^{16}$	
	II	170	128	0.57	$4.1 \times 10^{16}$	$1.8 \times 10^{16}$	
Ba SO <sub>4</sub>	X	0.6	0.6	233	$1170 \times 10^{16}$	$2770 \times 10^{16}$	$1090 \times 10^{16}$
	Z	20	20	7	$35 \times 10^{16}$	$63 \times 10^{16}$	
Sr SO <sub>4</sub>	A	8.3	12.6	15	$80 \times 10^{16}$	$81 \times 10^{16}$	$75 \times 10^{16}$
Ca SO <sub>4</sub>	A	135	6.7	34	$136 \times 10^{16}$	$7 \times 10^{16}$	$13 \times 10^{16}$

In der Tabelle I sind in der ersten Spalte 9 verschiedene Präparate von Bleisulfat, 2 von Bleichromat, 2 von Bleichlorid und 6 von Bleisulfid angeführt, und zwar sind sie, wie aus den folgenden Spalten zu ersehen ist, nach steigender Größe der Krystalle, also nach abnehmender spezifischer Oberfläche (= Oberfläche pro 1 g Substanz geordnet<sup>3)</sup>). In der zweiten und dritten Spalte sind die aus zahlreichen Einzelmessungen gefundenen Durchschnittswerte für Höhe und Breite der Kryställchen (in  $\frac{1}{1000}$  mm) angegeben, in der vierten die hieraus berechneten spezifischen Oberflächen in qdm ausgedrückt. Aus diesem Wert läßt sich, bei Kenntnis des spezifischen Gewichts der Substanz und unter der Annahme einer würfelförmigen Anordnung der Moleküle, auch die Zahl der Moleküle, welche die Oberfläche

<sup>3)</sup> Des Zusammenhangs wegen wurden die beiden bereits veröffentlichten Messungen an Bleisulfat (B und C) auch in obige Tabelle aufgenommen.

von 1 g bilden, berechnen. Diese zweite Angabe für die spezifische Oberfläche findet sich in der fünften Spalte. Die sechste und siebente Spalte enthält den Wert der spezifischen Oberfläche, in Zahl der Moleküle ausgedrückt, wie er sich aus der Methode der radioaktiven Indicatoren ergab; als Indicator wurde meist Thorium B (isotop mit Blei; sechste Spalte), in manchen Fällen auch Thorium X (isotop mit Radium; siebente Spalte) angewendet<sup>4</sup>).

Man erkennt aus dem Vergleich der fünften mit der sechsten und siebenten Spalte, daß beide Methoden der Oberflächenbestimmung, die mikroskopische und die radioaktive, zu so gut übereinstimmenden Werten führen, wie man es bei den unvermeidlichen Fehlern (namentlich der mikroskopischen Messung bei den kleinsten Krystallen) nur erwarten kann. Wir haben z. B. Bleisulfatkrystalle ganz verschiedener Größe gemessen, deren spezifische Oberflächen, mikroskopisch bestimmt, zwischen den Grenzen  $294 \cdot 10^{16}$  und  $7.1 \cdot 10^{16}$  Moleküle lagen. Die entsprechenden radioaktiven Messungen ergaben Werte zwischen  $338 \cdot 10^{16}$  und  $7.4 \cdot 10^{16}$ . Wenn man bedenkt, daß die beiden Bestimmungsmethoden vollständig unabhängig voneinander sind, die eine auf Längen-, die andere auf Aktivitätsmessungen beruht, wird man die Übereinstimmung als einen Beweis für die Richtigkeit der Grundlagen der radioaktiven Methode der Oberflächenbestimmung ansehen. Bei den Krystallpulvern, welche wir zur Adsorption von Farbstoffen verwendet haben, ist die radioaktive Methode allein zur Bestimmung der Oberfläche verwendet worden, da die mikroskopische bei der Kleinheit und schlechten Ausbildung der Teilchen (etwa des gefällten Bleisulfids) vollständig versagt.

Einer kurzen Erläuterung bedarf noch die radioaktive Oberflächenbestimmung bei den Erdalkalisulfaten (s. Tabelle I, letzte 4 Zeilen). Bekanntlich besitzt weder Barium noch Strontium oder Calcium radioaktive Isotope; die Grundformel unserer Methode 
$$\frac{\text{Isotop}_\text{Oberfläche}}{\text{Isotop}_\text{Lösung}} = \frac{\text{Element}_\text{Oberfläche}}{\text{Element}_\text{Lösung}}$$
 ist daher nicht anwendbar. Wir gingen hier von der Annahme aus, daß bei Stoffen mit so gut ausgeprägtem Isomorphismus, wie etwa  $\text{SrSO}_4$  und  $\text{PbSO}_4$ , die Bleiatome beim kinetischen Austausch ungehindert in die äußerste Schicht des Strontiumsulfats eintreten können; nur wird das Verhältnis zwischen ihnen und den  $\text{SrSO}_4$ -Molekülen an der Oberfläche und in der Lösung nicht dasselbe sein (wie im Fall der Isotopie), sondern sie werden entsprechend ihrer geringeren Löslichkeit an der Oberfläche gegenüber den  $\text{SrSO}_4$ -Molekülen angereichert sein<sup>5</sup>). Wir haben darum den Ansatz gemacht, daß die Formel bei isomorphen und nicht isotopen Stoffen durch einen »Löslichkeitsfaktor«  $k$  zu ergänzen ist, welcher einfach das Verhältnis der Löslichkeiten in dem betreffenden Lösungsmittel wiedergibt<sup>6</sup>). Zum Beispiel

<sup>4</sup>) Die Verwendung von Thorium X stützt sich auf die weiter unten angegebene Formel für isomorphe Salze und ist weniger genau.

<sup>5</sup>) vergl. F. Paneth, Phys. Z. 15, 924 [1914].

<sup>6</sup>) Bei Fällungen ist die Anreicherung bei weitem nicht so stark, ja bei rascher partieller Fällung kommen die Löslichkeitsunterschiede zwischen isomorphen Stoffen oft überhaupt nicht zur Geltung; so etwa wenn man ein Gemisch von Radium und Barium als Sulfate fällt. Das Radium ist dann in den Krystallen ebensowenig angereichert, als ob es isotop wäre. Bei fraktionierter Krystallisation sind die Löslichkeitsunterschiede aber wirksam, und zwar um so mehr, je langsamer die Fraktionierung erfolgt (vergl. Cl. E. Schall, Am. Soc. 42, 889 [1920]). Im kinetischen Austausch an der Oberfläche, wie er bei unseren Versuchen vorliegt, haben wir den idealen Grenzfall, wo die Löslichkeitsunterschiede voll zur Geltung kommen.

$k \frac{\text{ThB}_{\text{Ob.}}}{\text{ThB}_{\text{Lös.}}} = \frac{\text{Sr}_{\text{Ob.}}}{\text{Sr}_{\text{Lös.}}}$ . Dieser Ansatz scheint in erster Annäherung zulässig zu sein;

denn obwohl der Faktor  $k$  unter Umständen recht groß und von Fall zu Fall wechselnd ist <sup>7)</sup>, haben wir mittels der so erweiterten Grundformel sowohl bei Verwendung von Thorium B wie von Thorium X als Indicator Werte für die Oberfläche von Bariumsulfat und Strontiumsulfat erhalten, welche mit den mikroskopischen gut übereinstimmen. Eine weitere Bestätigung ist dadurch erbracht worden, daß bei Bleisalzen, welche mikroskopisch und mittels des isotopen Thorium B gemessen waren, auch Thorium X als Indicator zu nicht sehr verschiedenen Werten führte <sup>8)</sup> (s. Tabelle I, PbSO<sub>4</sub>, X und Y). Es scheint demnach, daß die Methode der radioaktiven Oberflächenbestimmung über ihren ursprünglichen Geltungsbereich hinaus auch auf isomorph kristallisierende Stoffe anwendbar ist. Bei CaSO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O, welches monoklin kristallisiert, mit den bisher besprochenen rhombischen Sulfaten also nicht isomorph ist, war natürlich kein dem Löslichkeitsverhältnis entsprechendes Eintreten des Thorium B oder Thorium X in das Kristallgitter zu erwarten, und wir fanden daher auch, wie aus der letzten Zeile der Tabelle I zu ersehen ist, auf radioaktivem Weg viel zu kleine Oberflächen.

Eine nähere Betrachtung der Tabelle I lehrt, daß Bleisulfid sich insofern von den anderen Substanzen unterscheidet, als hier die radioaktiv bestimmte Oberfläche nicht wie sonst gleich oder etwas größer, sondern deutlich etwas kleiner als die mikroskopische ist. Die erstere Abweichung ließ sich leicht dadurch erklären, daß kleine Risse und Spalten unter dem Mikroskop unberücksichtigt bleiben, bei der korrekteren radioaktiven Oberflächenbestimmung aber mitgemessen werden <sup>9)</sup>; die beim Bleisulfid vorliegende Erscheinung ist viel auffälliger, kann aber bei der Regelmäßigkeit, mit der sie bei den gut meßbaren Bleisulfidkristallen auftritt, nicht als Zufall betrachtet werden, wenn auch eine Unterschreitung des mikroskopischen Wertes kaum auf weniger als die Hälfte erfolgt und die Größenordnung immer richtig bleibt. Die weitere Verfolgung dieser Erscheinung führte uns zur Auffindung einer vom mineralogischen und kristallographischen Standpunkt aus nicht uninteressanten Tatsache.

Die zu den bisherigen Versuchen verwendeten Bleisulfid-Kristalle waren in der Weise gewonnen, daß Bleisulfid geschmolzen und dann zerkleinert wurde; als Material für die Schmelze verwendeten wir dabei ohne merkliche Unterschiede gefälltes Bleisulfid oder natürlichen Bleiglanz. Wenn aber natürlicher Bleiglanz ohne vorheriges Schmelzen, bloß durch Pulvern in den gewünschten Feinheitsgrad überführt wurde, konnte überhaupt kein kinetischer Austausch an seiner Oberfläche wahrgenommen werden. Die Methode der radioaktiven Oberflächenbestimmung versagte also in diesem Fall vollständig. Erhitzen auf 750° und nachheriges Abschrecken, bei welcher Behandlung noch keine sichtbare Veränderung wahrnehmbar war, hatte bereits das Auftreten einer merklichen Austauschfähigkeit zur Folge (etwa  $\frac{1}{10}$  der normalen), und durch Erhitzen auf 850°, eine Temperatur, bei welcher das Zusammensintern eben beginnt, wurde dem Bleiglanz bereits dieselbe Austauschfähigkeit verliehen, wie sie der aus der Schmelze gewonnene besaß (etwa  $\frac{1}{2}$  der zu erwartenden).

<sup>7)</sup> Bei der Bestimmung von Bariumsulfat mittels Thorium B ist  $k = 14$ , mittels Thorium X  $k = \frac{1}{130}$ ; bei der Bestimmung von Strontiumsulfat mittels Thorium B ist  $k = \frac{1}{15}$ , mittels Thorium X  $k = \frac{1}{8000}$ . Zu beachten ist, daß das Verhältnis der Löslichkeiten in der bei den Versuchen verwendeten gesättigten Salzlösung, nicht das in reinem Wasser, zugrunde zu legen ist.

<sup>8)</sup> Das genaue Löslichkeitsverhältnis der Sulfate in gesättigter Bleisulfatlösung ist hier nicht bekannt, daher rührt vermutlich die merkliche Abweichung.

<sup>9)</sup> Paneth und Vorwerk, loc. cit. S. 479.

Dieser scharf ausgeprägte Unterschied zwischen natürlichem und künstlich hergestelltem Bleisulfid ist theoretisch wahrscheinlich so zu verstehen, daß das Gitter des natürlichen Krystalls eine besonders hohe Regelmäßigkeit aufweist und der Austausch darum nicht an den Flächen, sondern nur von den Kanten aus erfolgen kann, entsprechend den Vorstellungen, die Volmer<sup>10)</sup> vom Krystallwachstum entwickelt hat. Jedenfalls beruht der Unterschied beider Formen von Bleisulfid nicht etwa auf einer Verschiedenheit der Modifikation, wie die röntgenographische Untersuchung des Gitters ergab<sup>11)</sup>. Die natürlichen unterscheiden sich, abgesehen von der mangelnden Austauschfähigkeit, durch einen etwas höheren Glanz, eine kleinere Auflösungs-geschwindigkeit — sie beträgt rund  $\frac{1}{6}$  der des künstlichen Bleisulfids — und vollkommen fehlendes Adsorptionsvermögen. Während der geschmolzene Bleiglanz Methylenblau bis zu 72% Bedeckung der Oberfläche adsorbiert, konnte bei dem unveränderten natürlichen nicht die geringste adsorbierende Wirkung auf Methylenblau festgestellt werden<sup>12)</sup>.

Ebenso wie Bleiglanz zeigen auch der natürlich gewachsene Schwergspat ( $\text{BaSO}_4$ ) und Cölestin ( $\text{SrSO}_4$ ) einen auffallend geringen Austausch an der Oberfläche, und auch Anglesit ( $\text{PbSO}_4$ ) und gediegenes Wismut verhalten sich, in abgeschwächtem Maße, ähnlich. Doch kann man diese Oberflächen-Festigkeit nicht etwa bei allen natürlichen Krystallen beobachten; z. B. fanden wir bei den sehr gut ausgebildeten, stark glänzenden und regelmäßigen Krystallen von Crocoit ( $\text{PbCrO}_4$ ), daß hier der Austausch eben so vollständig erfolgt, wie bei künstlich hergestelltem Bleichromat. Auch Wulfenit ( $\text{PbMoO}_4$ ), Cerussit ( $\text{PbCO}_3$ ) und Wismutglanz ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) gehören dieser letzteren Gruppe an. Wir sind dabei, diesen Unterschieden näher nachzugehen<sup>13)</sup>, für das Thema der vorliegenden Untersuchung folgt aus den bisherigen Beobachtungen das eine, daß die Methode der radioaktiven Oberflächenbestimmung auf natürliche Krystalle nur angewendet werden darf, wenn durch eine eigene Untersuchung das Zutreffen der Grundvoraussetzung — kinetischer Austausch an der gesamten Oberfläche — nachgewiesen ist. Bei künstlich hergestellten Krystallen haben wir bisher keine einzige Ausnahme von der Anwendbarkeit des Verfahrens gefunden und können es darum bei den folgenden Berechnungen der Oberflächenbedeckung durch Farbstoffe, die sich sämtlich auf künstlich hergestellte Adsorbentien beziehen, zugrundelegen.

Als Farbstoffe verwendeten wir außer dem schon in der ersten Arbeit benutzten Ponceau 2R diesmal auch Methylenblau, Naphtholgelb und Methylgrün; wir haben absichtlich recht verschieden konstituierte Farbstoffe gewählt (einen Azo-, Thiazin-, Nitro- und Triphenylmethanfarbstoff). Sie genügten sämtlich den Bedingungen, nicht kolloid zu sein und sich gut colorimetrieren zu lassen. Ferner haben wir auch ein Alkaloid, brucinsulfonsaures Natrium, welches sich mikropolarimetrisch bestimmen ließ, und Aceton, welches sich mit Jod titrieren

<sup>10)</sup> M. Volmer und J. Estermann, Z. f. Phys. 7, 13 [1921]; M. Volmer, ebenda 9, 193 [1922].

<sup>11)</sup> Für die Ausführung der Röntgenuntersuchung sind wir Hrn. Dr. H. Mark. Dahlem, sehr zu Dank verpflichtet.

<sup>12)</sup> Diese und eine größere Anzahl der in Tabelle II angegebenen Farbstoff-Versuche hat Hr. A. Radu ausgeführt.

<sup>13)</sup> Dem Direktor des mineralogischen Instituts der Universität Prof. Dr. A. Johansen, sowie dem Leiter der dortigen Sammlung Prof. Dr. Belowsky danken wir verbindlichst für die freundliche Unterstützung durch Mineralproben.

läßt<sup>14)</sup>, als Adsorptive verwendet; das letztere deshalb, um auch einen typisch unpolaren Stoff zu untersuchen. In allen Fällen wurde darauf geachtet, daß das Maximum der Adsorption erreicht war. Die Resultate sind aus Tabelle II zu ersehen<sup>15)</sup>.

Tabelle II.  
Adsorption von Farbstoffen, Brucin und Aceton an Krystallen.

Adsorbens	Spezif. Oberfl. in		Farbstoff	Adsorb. Mengen in		100 a' a	100 b' b	
	Molekülen = a	qdm = b		Molekülen = a'	qdm = b'			
Pb SO <sub>4</sub>	H	290×10 <sup>16</sup>	58	Ponceau 2 R	27×10 <sup>16</sup>	17	9.3	32
Pb S	A	800×10 <sup>16</sup>	116	Ponceau 2 R	150×10 <sup>16</sup>	95	19	82
Pb S	D	480×10 <sup>16</sup>	61	Ponceau 2 R	80×10 <sup>16</sup>	51	19	84
Pb S	E	2800×10 <sup>16</sup>	400	Ponceau 2 R	540×10 <sup>16</sup>	340	19	85
Pb S	E	2800×10 <sup>16</sup>	400	Methylenblau B extra	490×10 <sup>16</sup>	270	18	68
Pb S	C	2580×10 <sup>16</sup>	374	Methylenblau H B	712×10 <sup>16</sup>	371	28	99
Pb S	C	2580×10 <sup>16</sup>	374	Methylgrün	298×10 <sup>16</sup>	235	12	63
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		590×10 <sup>16</sup>	138	Ponceau 2 R	181×10 <sup>16</sup>	82	22	59
Bi PO <sub>4</sub>		1400×10 <sup>16</sup>	258	Ponceau 2 R	22×10 <sup>16</sup>	14	1.6	5.4
Bi PO <sub>4</sub>		1400×10 <sup>16</sup>	258	Naphtholgelb	52×10 <sup>16</sup>	23	3.7	8.8
Ba SO <sub>4</sub>	C	1580×10 <sup>16</sup>	306	Ponceau 2 R	52×10 <sup>16</sup>	32	3.3	10
Pb SO <sub>4</sub>	J	180×10 <sup>16</sup>	32	Brucin	30×10 <sup>16</sup>	20	17	63
Pb S	E	2800×10 <sup>16</sup>	400	Aceton	1560×10 <sup>16</sup>	380	55	95
Pb S	F	1450×10 <sup>16</sup>	204	Aceton	735×10 <sup>16</sup>	179	51	88

Die vorletzte Spalte gibt, in wohl ohne weiteres verständlicher Berechnung, die Bedeckung der Oberfläche in Molekülprozenten an, die letzte in Flächenprozenten. So sehen wir etwa, daß die Zahl der adsorbierten Moleküle von Ponceau nur 19% der Moleküle PbS beträgt, welche sich an der Oberfläche von 1 g PbS (Präparat E) befinden, daß aber — wegen der größeren Ausdehnung der Ponceau- als der PbS-Moleküle — die Oberfläche dieses Präparates trotzdem bereits als zu 85% bedeckt angenommen werden muß. Die letzte Spalte ist für uns die interessantere; wir erkennen aus ihr, daß sämtliche Farbstoffe, und auch Brucin und Aceton, das Maximum der Adsorption bereits erreicht haben, ehe 100% der Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht bedeckt sind.

Wegen unserer Unkenntnis der räumlichen Gestalt der kompliziert gebauten Farbstoffmoleküle ist die Umrechnung von Molekülprozenten auf Flächenprocente notwendig mit einer gewissen Unsicherheit behaftet<sup>16)</sup>. Trotzdem dürfte die letzte Spalte der Tabelle II als starke Stütze der Ansicht gelten können, daß bei der Adsorption von Farbstoffen aus wäßriger Lösung an Krystallen höchstens eine Bedeckung der Krystallflächen mit einer einfachen Molekülschicht erreicht werden kann.

<sup>14)</sup> s. z. B. Lunge-Berl, Chem. techn. Untersuchungsmethoden III (Berlin 1923), S. 823.

<sup>15)</sup> Ebenso wie in Tabelle I ist auch hier der eine bereits veröffentlichte Wert (PbSO<sub>4</sub> H) der Übersichtlichkeit wegen mit aufgenommen worden.

<sup>16)</sup> Näheres s. bei Paneth und Vorwerk, loc. cit., S. 487.