

# Studien über Adsorption in Lösungen.

II. Abhandlung:

## Die dualistische Natur der Adsorptionserscheinungen

von

**G. v. Georgievics.**

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der  
k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Oktober 1911.)

Im Jahre 1908 hat Morris W. Travers<sup>1</sup> die Ansicht ausgesprochen, daß die Adsorption von Gasen durch Kohle kein einheitlicher Vorgang sein dürfte; daß hier neben Adsorption auch eine Lösung des Gases in der Kohle stattfinden könnte, weil sich der Ausdruck für die Verteilung der adsorbierten Substanz bei steigender Temperatur der einfachen Form des für Lösungen geltenden Henry'schen Gesetzes nähert. Ein solches Verhalten von Gasen ist auch schon von Wilh. Ostwald<sup>2</sup> aus den Versuchen von Joulin mit Kohle und Kohlendioxyd gefolgert worden, doch ist es erst James W. Mc. Bain<sup>3</sup> gelungen, einen experimentellen Beweis dafür zu erbringen, daß bei der Adsorption von Wasserstoff durch Kohle tatsächlich auch eine Diffusion des Gases in das Innere der Kohle, also eine Lösung stattfindet. A. Titow<sup>4</sup> hat später auch die Gültig-

---

<sup>1</sup> Zeitschr. für physik. Chemie, 61, 241. Die früheren Arbeiten dieses Forschers (Proc. Royal Soc., 78, A, 9) waren mir nicht zugänglich.

<sup>2</sup> Lehrb. der allg. Chemie, II. Aufl., Bd. 2<sup>3</sup>, p. 235.

<sup>3</sup> Zeitschr. für physik. Chemie, 68, 471 (1910),

<sup>4</sup> Ibidem, 74, 641 (1910).

keit des Henry'schen Gesetzes für diesen Fall, innerhalb eines gewissen Temperaturintervalls nachgewiesen.

Wir haben demnach die Aufnahme von Gasen durch Kohle nicht als eine Adsorption, sondern als einen dualistischen Vorgang aufzufassen, wobei man aber nicht so weit zu gehen braucht wie Ida Frances Homfray,<sup>1</sup> welche den ganzen Vorgang der Aufnahme von Gasen durch Holzkohle als eine Lösungserscheinung auffaßt.<sup>2</sup>

Es entsteht nun die Frage, ob nicht auch bei der »Adsorption in Lösungen« neben eigentlicher Adsorption eine teilweise Diffusion der gelösten Substanz in das Innere des Adsorbens, also eine Lösung stattfindet?

Travers (l. c.) hält dies für wahrscheinlich; man darf aber nicht außer acht lassen, daß die Adsorption von Gasen und die Adsorption aus Lösungen zwei Vorgänge sind, die doch nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar sind, da bei der letzteren das Lösungsmittel zweifellos eine wichtige Rolle spielt. Davis<sup>3</sup> hat nun wirklich geglaubt, aus seinen Versuchen über die Aufnahme von Jod durch Kohle den Schluß ziehen zu können, daß auch hier neben Adsorption die Bildung einer starren Lösung statthat, da er hierbei nach einem rasch eintretenden ersten Gleichgewichtszustand eine noch mehrere Wochen dauernde geringe Aufnahme von Jod durch die Kohle konstatieren konnte.

Dieses Resultat erinnert sehr lebhaft an einen alten Versuch, der von Saussure bei seinen grundlegenden Studien über die Adsorption von Gasen ausgeführt worden ist.<sup>4</sup> Saussure fand nämlich, daß bei der Adsorption von Sauerstoff durch Kohle auch nach Jahren kein unveränderlicher Zustand eintrat, da die Menge des Sauerstoffs stetig abnahm. Er erklärte diese Erscheinung durch die Annahme einer chemischen Wirkung und ich glaube, daß eine solche auch bei dem Versuche von Davis angenommen werden könnte.

---

<sup>1</sup> Ibidem, 74, 129 (1910).

<sup>2</sup> Es mag hier übrigens erwähnt werden, daß nach P. Mülfarth (Drude's Ann. der Phys.) auch die Aufnahme von Gasen durch Glaspulver dem Henry'schen Gesetze gehorcht.

<sup>3</sup> Trans. Chem. Soc., 91, 1666 (1907).

<sup>4</sup> Ostwald's Lehrb. der allg. Chemie, II. Aufl., Bd. 2<sup>3</sup>, p. 229.

Abgesehen davon erscheinen überhaupt solche Versuche mit Kohle als Adsorbens nicht beweiskräftig genug, um einen so wichtigen Schluß auf die Natur der Adsorption in Lösung ziehen zu dürfen. Es lassen sich gegen dieselben zwei Einwände machen: Erstens können, wie Mc. Bain (l. c.) hervorgehoben hat, durch Okklusion von kleinen Mengen der Lösung in Hohlräumen der Kohleteilchen Fehler bedingt werden. Eine zweite Fehlerquelle erblicke ich in dem Umstande, daß bei lange fortgesetztem Schütteln von Kohle mit einer Lösung ein Zerbröckeln einzelner Kohleteilchen eintreten kann. Wenn das aber stattfindet, dann werden frische Oberflächen gebildet, die eine weitere Adsorption des in Lösung befindlichen Stoffes bewirken müssen.

Bei der Anwendung einer Faser als Adsorbens ist eine solche während des Versuches stattfindende Zerkleinerung praktisch ausgeschlossen; und auch der erste, von Mc. Bain gemachte Einwand wird bei solchen Fasern, welche, wie Wolle und Seide, kein Lumen besitzen, im Hinblick auf ihre außerordentlich feine Struktur kaum Geltung haben. Sie sind daher für derartige Versuche besser geeignet als Kohle.

Bei der Adsorption von Säuren durch Wolle ist nun eine solche, längere Zeit dauernde, sehr langsam verlaufende Aufnahme von Säure nach dem einmal erreichten Gleichgewicht, also ein solcher Vorgang, wie er nach Davis bei Jod und Kohle stattfindet, nicht zu konstatieren. Ich habe solche Versuche sowohl mit Salzsäure, wie auch mit Schwefelsäure ausgeführt. Es wurden die betreffenden Lösungen, nachdem das Gleichgewicht erreicht war, noch etwa 10 Tage unter zeitweisem Schütteln mit der Wolle in Berührung gelassen und täglich einmal auf ihren Säuregehalt untersucht. Eine Abnahme des letzteren war in keinem Falle nachweisbar!

Hierbei wurde aber eine andere Beobachtung gemacht, welche hier mitgeteilt werden möge. Es zeigte sich, daß die Schnelligkeit, mit welcher das Adsorptionsgleichgewicht erreicht wird, nicht allein von der Natur der adsorbierten und adsorbierenden Substanz abhängt, wie man offenbar bisher angenommen hatte, sondern auch von der Konzentration der angewendeten Lösung.

So z. B. wird in einer Lösung, welche 0·5 g HCl in 250  $cm^3$  (und 5 g Wolle) enthält, das Gleichgewicht in einer Viertelstunde erreicht, während bei Anwendung von 0·25 g HCl unter sonst gleichen Umständen die Adsorption der Säure erst nach 1½ Stunden aufhört.

Um die Frage, ob bei der Aufnahme von Säuren durch Wolle neben Adsorption auch Lösung stattfindet, zu entscheiden, schien es mir am besten, diesen Vorgang in möglichst verdünnten Lösungen zu studieren. Daß Adsorptionen in Lösungen überhaupt im Anfang, also bei den niedrigsten Konzentrationen scheinbar unregelmäßig verlaufen und erst in einem gewissen Stadium die Formel

$$\frac{\sqrt[x]{C_1}}{C_2} = K$$

Geltung hat, ist gewiß schon manchem auf diesem Gebiete tätigen Forscher aufgefallen, aber noch niemals einer Beachtung wert gehalten worden. Und doch liegt gerade hier der Schlüssel zur Lösung der oben aufgeworfenen Frage.

Betrachtet man nämlich die Resultate solcher Adsorptionsversuche, die sich über ein größeres Konzentrationsgebiet erstrecken, so bemerkt man häufig, daß mit steigender Verdünnung ein Kleinerwerden des Wurzelexponenten der obigen Formel eintritt. Bei den vor kurzem in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Arthur Pollak veröffentlichten Versuchen ergibt die Rechnung, daß bei den in Tabelle III angeführten Versuchen Nr. 1, 2 und 3, für die Verteilung von Oxalsäure zwischen Wasser und Wolle der Wurzelexponent  $x = 2·19$  zu einer annähernden Konstanz des Ausdruckes  $\frac{\sqrt[x]{C_{\text{Flotte}}}}{C_{\text{Faser}}}$  führt, während derselbe für die Versuche in konzentrierteren Lösungen (Nr. 4, 5, 6) den Wert 4 besitzt:

Bei einem  $x = 2·19$  ist

für Nr. 1 . . . . .	$K = 0·10$
» » 2 . . . . .	0·102
» » 3 . . . . .	0·12

Bei den Versuchen mit Essigsäure (l. c., Tabelle VI) erhält man für die ersten drei Versuche bei einem  $x = 1.395$  (statt  $1.75$  wie für Nr. 4, 5, 6) sogar eine ausgezeichnete Konstanz:

Für Nr. 1.....	$K = 0.454$
» » 2.....	$0.453$
» » 3.....	$0.454$

Dadurch wird die Möglichkeit angedeutet, daß bei noch verdünnteren Lösungen  $x$  gleich Eins werden könnte, wodurch sich die obige Exponentialformel in die einfache Form des Henry'schen Gesetzes, das für Lösungsvorgänge charakteristisch ist, verwandeln würde. Bei den Versuchen mit Schwefelsäure (Tabelle II) und Bernsteinsäure (Tabelle V) zeigt sich zwar in verdünnteren Lösungen ein Steigen des  $x$  (bei Schwefelsäure für Versuch Nr. 2 und 3 ist das  $x$  ungefähr  $= 7.5$ ; bei Bernsteinsäure für Versuch Nr. 1 und 2  $= 2.12$ ). Damit ist aber natürlich nicht ausgemacht, daß bei noch größeren Verdünnungen das  $x$  nicht auch kleiner wird. Bei Schwefelsäure ist dies tatsächlich der Fall (siehe weiter unten).

Um nun solche Versuche mit äußerst verdünnten Lösungen durchführen zu können, mußte zunächst ermittelt werden, wie weit man in der Verdünnung gehen kann, um noch die nach erfolgter Säureaufnahme in den Lösungen verbliebenen Säuremengen durch Titration bestimmen zu können. Die Grenze liegt, wenn man Phenolphthalein als Indikator anwendet,<sup>1</sup> für Salzsäure bei etwa  $0.028\text{ g}$  und für Schwefelsäure bei zirka  $0.04\text{ g}$  pro Liter. Genau titrierbar sind aber nur etwa zehnmal so starke Lösungen, während man bei jenen Verdünnungen, welche hier angewendet werden mußten, die bis zu der angegebenen Grenze heruntergingen, bei Anwendung von Phenolphthalein und  $1/50$ -normaler Lauge mehr Säure findet als die Lösungen tatsächlich enthalten. Man kann aber die Größe dieses Fehlers leicht bestimmen, wenn man sich eine solche Reihe von äußerst verdünnten Lösungen, wie man sie zu den Versuchen verwenden will, mit genau bekanntem Säuregehalte

<sup>1</sup> Ich glaube, daß in diesem Falle Phenolphthalein der geeignetste Indikator sein dürfte.

herstellt und diese titriert. Es zeigt sich dann, daß die erhaltenen Werte zwar von den direkt gefundenen verschieden sind, man erhält aber eine vollkommen analoge Zahlenreihe, woraus folgt, daß die durch direkte Titration gefundenen, nicht korrigierten Zahlen als Vergleichswerte ganz gut brauchbar sind, da der oben erwähnte Fehler bei allen diesen Titrationen ungefähr gleich groß ist.

In den folgenden Tabellen sind die angewendeten Mengen und die erhaltenen Resultate zusammengestellt, wobei noch bemerkt werden mag, daß nur für die stärkeren Lösungen 5 g Wolle und 250  $cm^3$  Flotte (wie bei den schon früher veröffentlichten Versuchen), für die anderen aber ein Mehrfaches dieser Mengen genommen wurde, weil hier entsprechend größere Anteile der Flotten für die Titrationen angewendet werden mußten.

Tabelle I.

Nummer des Versuches	Gramm HCl				$\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$
	an- gewendet	in Flotte geblieben	aufgenommen		
			in Gramm	in Prozent	
1	0·007	0·00214	0·00486	70	2·3
2	0·01	0·00266	0·00734	73	2·7
3	0·03	0·00874	0·0213	71	2·4
4	0·05	0·01657	0·0334	67	2·02

Tabelle II.

Nummer des Versuches	Gramm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				$\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$
	an- gewendet	in Flotte geblieben	aufgenommen		
			in Gramm	in Prozent	
1	0·01	0·001025	0·008975	90	8·7
2	0·02	0·002005	0·018	90	9
3	0·04	0·00401	0·036	90	9
4	0·05	0·0047	0·0453	90·6	9·6

Wenn man berücksichtigt, daß bei diesen Versuchen eine besondere Genauigkeit der Resultate nicht erwartet werden kann, so muß man die Konstanz der in der letzten Vertikalreihe der Tabellen enthaltenen Zahlen als eine sehr befriedigende bezeichnen. Die Fehler werden hier auch noch durch die Art der Berechnung dieser Zahlen erheblich vergrößert, weil ja nur die Menge von Säure, welche der Lösung entzogen worden ist, direkt bestimmt werden kann. Wenn nun diese z. B. zu groß gefunden wird, so wird der Wert für die Säureaufnahme, welche durch Subtraktion erhalten wird, um denselben Betrag kleiner sein, der schließlich bei Berechnung des Wertes für  $\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$  resultierende Fehler mithin entsprechend vergrößert. Es wäre daher besser, wenn man in solchen Fällen nur die Prozentzahlen für die von einem Adsorbens aufgenommene Menge (fünfte Vertikalreihe der Tabellen I und II) in Betracht ziehen würde.

Die obigen Versuche haben also ergeben, daß auch bei der Adsorption in Lösungen ein Lösungsvorgang stattfindet. Bei Salzsäure sowohl wie bei Schwefelsäure tritt mit dem Verdünntwerden der Adsorptionslösungen zunächst ein Fallen des  $x$  (siehe oben) ein, bis es schließlich  $\equiv 1$  wird, wodurch die für Adsorptionen geltende Exponentialformel in jene des Henry'schen Gesetzes übergeht. Bis zu einer Konzentration von (rund)  $0.05 \text{ g Säure pro } 250 \text{ cm}^3$  werden also Salzsäure und Schwefelsäure von der Substanz der Wolle gelöst; von hier ab, also bei größeren Konzentrationen der angewendeten Säurelösungen, zeigt der Vorgang den Charakter einer Adsorption, ohne daß man heute schon sagen könnte, ob nicht auch noch weiter eine Diffusion von Säure in das Innere der Faser stattfindet.

Aus den obigen Tabellen ist weiters ersichtlich, daß im »Lösungsbereiche« von Schwefelsäure  $90\%$ , von Salzsäure  $70\%$  von der Faser aufgenommen worden sind. Schwefelsäure ist demnach bei den stattgehabten Versuchsbedingungen in der Wolle leichter »löslich« als Salzsäure, und zwar stehen diese Löslichkeiten zueinander im Verhältnis von  $9:7$ .

Die in der I. Mitteilung gemachte Angabe, daß bei der Adsorption aus verdünnteren Lösungen Schwefelsäure stärker als Salzsäure adsorbiert wird und sich dieses Verhältnis erst bei größeren Konzentrationen der angewendeten Lösungen umkehrt, findet nunmehr seine Erklärung: Salzsäure wird tatsächlich von Wolle stärker adsorbiert als Schwefelsäure; bei geringeren Konzentrationen erscheint die Aufnahme der Schwefelsäure nur deshalb größer, weil hier, wo die eigentliche Adsorption erst anfängt, die größere Löslichkeit dieser Säure in der Wolle stärker zum Ausdruck kommt.

Man muß nun aber die Frage aufwerfen, ob bei der Adsorption in konzentrierteren Lösungen überhaupt Lösung von Säure in der Wolle stattfindet!

Wenn man die in der Literatur mehrfach ausgesprochene Ansicht, daß eine Diffusion in das Innere eines festen oder starren Adsorbens nur sehr langsam stattfindet, für richtig hält, dann müßte man diese Frage mit »Nein« beantworten, da die Aufnahme von Mineralsäuren aus konzentrierteren Lösungen sehr rasch erfolgt.

Auch diese Frage konnte durch das Experiment beantwortet werden. Gibt man nämlich die für einen Adsorptionsversuch in konzentrierterer Lösung bestimmte Säuremenge nicht auf einmal zu der in Wasser befindlichen Wolle, sondern in kleinen Anteilen, so zwar, daß zunächst eine Säureaufnahme aus sehr verdünnter Lösung, also eine Lösung der Säure in der Wolle stattfindet, dann wird nach Beendigung des Versuches die Wolle einen Teil der aufgenommenen Säure in gelöster Form enthalten müssen. Die Gesamtmenge der aufgenommenen Säure müßte also in diesem Falle größer sein als jene, welche aus einer Lösung aufgenommen wird, welcher man gleich anfangs die ganze Säuremenge zugefügt hat — wenn in dem letzteren Falle nicht auch dieselbe Säuremenge von der Wolle gelöst wird, wie beim ersten Versuch. Aus den Tabellen I und II und den in der ersten Mitteilung enthaltenen Tabellen I und II läßt sich berechnen, daß diese Differenz etwa  $0.04\text{ g}$  betragen müßte.

Die Versuche, welche mit (rund)  $0.5\text{ g HCl}$ ,  $5\text{ g}$  Wolle und  $250\text{ cm}^3$  Wasser durchgeführt wurden, haben nun ergeben, daß



in beiden Fällen. (die oben beschrieben worden sind) dieselbe Menge von Salzsäure aufgenommen wird. Bei dem ersten Versuch (allmählicher Säurezusatz) entsprachen  $10\text{ cm}^3$  der Adsorptionslösung (nach eingetretenem Gleichgewicht)  $10 \cdot 3\text{ cm}^3$  Lauge, bei dem zweiten  $10 \cdot 25\text{ cm}^3$  Lauge. Wenn bei dem zweiten Versuch nur Adsorption stattgefunden hätte, so hätte der Laugenverbrauch viel (um etwa  $1\text{ cm}^3$ ) größer sein müssen. Dasselbe Resultat erhielt ich auch bei Versuchen mit Schwefelsäure.

Endlich sei noch erwähnt, daß die aufgenommene Säuremenge auch von der Art, wie die Wolle der Säurelösung zugefügt wird (auf einmal oder in Partien), unabhängig ist, daß also hier keine »Gewöhnung« stattfindet, wie sie z. B. Bayliss<sup>1</sup> bei Kongorot und Filtrierpapier nachgewiesen hat.

Das Ergebnis dieser Versuche gestattet die zwei folgenden Schlußfolgerungen zu ziehen:

1. Die Aufnahme von Säuren durch Schafwolle ist ein dualistischer Vorgang; in den verdünntesten Lösungen findet nur Lösung von Säure in der Wolle, in konzentrierteren Lösungen Lösung und Adsorption statt.

2. Die Raschheit, mit welcher eine Substanz von einem starren Adsorbens aufgenommen wird, ist kein Kennzeichen für eine stattgefundenene Adsorption, da auch eine Diffusion in das Innere eines Adsorbens — bei Anwendung konzentrierterer Adsorptionslösungen — rasch erfolgen kann. —

Eine eigentümliche Erscheinung habe ich bei der Aufnahme von Pikrinsäure durch Seide beobachtet. In einer früheren Abhandlung<sup>2</sup> hatte ich schon erwähnt, daß bei einer gewissen Konzentration (Versuch Nr. 1 der dort befindlichen Tabelle) der Ausdruck  $\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$  eine auffallende Abweichung von der Regel zeigt. Bei allen bisher studierten Fällen steigt nämlich dieser

<sup>1</sup> Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, p. 411.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 1911, 319.

Ausdruck mit fallender Konzentration der angewendeten Adsorptionslösungen, während hier das Gegenteil eingetreten war. Die Vermutung, daß ein Versuchsfehler vorliegt, hat sich bei der Wiederholung dieses Versuches als nicht richtig erwiesen, da hierbei das gleiche Resultat erhalten wurde.<sup>1</sup> Die weiteren Angaben für diesen Versuch, wie auch für zwei andere, die in noch verdünnteren Lösungen durchgeführt worden waren, sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle III.

Nummer des Versuches	Menge der			Pikrinsäure			$\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}}$
	Seide	Pikrin- säure	Flotte	in der Flotte geblieben	aufgenommen		
					in Gramm	in Proz.	
1	1 g	0·005 g	100 cm <sup>3</sup>	0·0036 g	0·0014	28	39
2	1	0·01	100	0·0072	0·0028	28	39
3	1	0·02	100	0·01	0·01	50	100

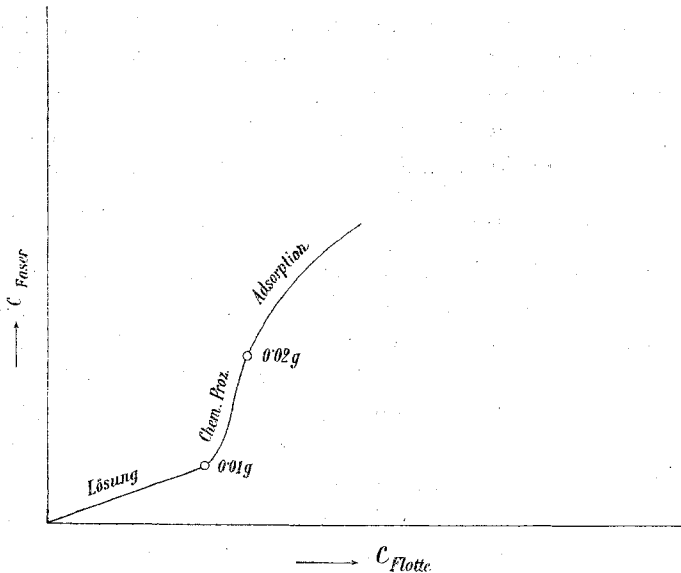
Für diese Versuche ist die Seide durch Behandeln in einer Lösung von 4 g konzentrierter Salzsäure pro Liter gereinigt worden. Ihr Wassergehalt betrug 7·36%.

Aus diesen Versuchen folgt, daß bei sehr stark verdünnten Lösungen (bis etwa 0·01 g Pikrinsäure pro 100 cm<sup>3</sup>, Versuch Nr. 1 und 2) die Aufnahme von Pikrinsäure durch Seide eine Lösungserscheinung ist. Bei etwas höherer Konzentration (0·01 bis 0·02 g Pikrinsäure pro 100 cm<sup>3</sup>) findet eine auffallende Steigerung der Farbstoffaufnahme statt. Bei noch höheren Konzentrationen folgt die Aufnahme von Pikrinsäure durch Seide, wie schon früher Walker und Appleyard<sup>2</sup> gefunden hatten, dem Gesetze der Adsorption.

<sup>1</sup> Früher hatte ich — bei vierwöchentlicher Einwirkung von Pikrinsäurelösung auf Seide — für die adsorbierte Säuremenge die Zahl 0·011 g gefunden; die Wiederholung des Versuches — bei dreimonatlicher Dauer — ergab 0·01 g.

<sup>2</sup> Journ. of the Chem. Soc., 1896, p. 1334.

Die den ganzen Verlauf der Aufnahme von Pikrinsäure durch Seide darstellende Kurve besitzt darnach ungefähr folgende Form:



In dem Konzentrationsbereich von 0.01 bis 0.02 g Pikrinsäure pro 100  $cm^3$  ist der Vorgang offenbar ein chemischer Prozeß. Eine andere Erklärung scheint kaum möglich, und zwar aus folgenden Gründen: Erstens sind die bei diesen Versuchen vorkommenden Konzentrationsunterschiede sehr gering, so daß eine besondere Änderung in der Zusammensetzung der (sehr verdünnten) Lösung, also etwa ein den Vorgang bedingendes Auftreten größerer Mengen von nicht dissoziierter Farbsäure in der Lösung, wohl nicht angenommen werden kann. Zweitens hat der Versuch, die nach der kolorimetrischen Methode ermittelten Farbstoffmengen in den Lösungen nach Beendigung der Aufnahme, auch durch Titration mit Lauge und Lakmoid als Indikator zu bestimmen, ergeben, daß in diesen Lösungen die Pikrinsäure zum größten Teil in gebundenem Zustand enthalten war.

Es ist dies also ein Fall, bei welchem das Auftreten von Lösung, chemischer Prozeß und Adsorption

nebeneinander mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden konnte.<sup>1</sup>

Schon vor Jahren hatte ich gefunden, daß beim Färben von sechs Azofarbstoffen (in essigsaurer Lösung),<sup>2</sup> von Patentblau (in essigsaurer und schwefelsaurer Lösung)<sup>3</sup> und von Pikrinsäure (in schwefelsaurer Lösung)<sup>4</sup> auf Schafwolle, also in acht Fällen, die Aufnahme des Farbstoffes durch die Faser gemäß dem Ausdrucke  $\frac{C_1}{C_2} = \text{konstant}$  verläuft. Alle diese Färbungen sind in sehr verdünnten Farbstofflösungen ausgeführt worden. Den sich von selbst ergebenden Schluß, daß es sich hier um einen Lösungsvorgang handeln müsse, wie es O. N. Witt<sup>5</sup> schon im Jahre 1890 für substantive Färbungen überhaupt vermutet hatte, wollte ich damals nicht ziehen, ohne vorher ähnliche Vorgänge einfacherer Art näher kennen gelernt zu haben. Merkwürdigerweise sind aber diese Resultate auch von den Verteidigern der »Lösungstheorie« des Färbens nicht weiter beachtet worden.

Auf Grund des nunmehr vorliegenden Tatsachenmaterials ist man berechtigt, zu sagen, daß Adsorption in Lösung überhaupt kein einheitlicher Vorgang ist. Bei allen Vorgängen, die man bisher als Adsorption bezeichnet hat, wird man damit zu rechnen haben, daß neben eigentlicher Adsorption auch Lösung stattfindet. In einem Falle wird Lösung, in anderen Fällen Adsorption überwiegen. Für die Aufnahme aus sehr verdünnten Adsorptionlösungen ist ja das alleinige Auftreten von Lösung nachgewiesen worden und ebenso könnte es Fälle geben, wo nur Adsorption allein vorkommt. In vereinzeltten Fällen wird

<sup>1</sup> Da Seide gegen Säuren weniger widerstandsfähig ist als Schafwolle, so wäre es möglich, daß die zu diesen Versuchen verwendete Seide bei der Reinigung eine Veränderung erlitten hat. Es könnte also sein, daß der hier beobachtete Verlauf der Farbstoffaufnahme bei normaler Seide nicht stattfindet.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 1900, p. 845.

<sup>3</sup> Zeitschr. für Farben- und Textilchemie, 1903, p. 255.

<sup>4</sup> Ibidem, 1903, p. 256.

<sup>5</sup> Lehne's Färberzeitung, 1890/91, p. 1.

endlich auch eine teilweise chemische Wechselwirkung zwischen aufgenommener Substanz und Adsorbens aufzufinden sein.

Bei der Aufnahme von Farbstoffen durch Fasern, also bei substantiven Färbungen und wahrscheinlich auch bei der Aufnahme der Leukoverbindungen der Küpen- und Schwefelfarben wird im allgemeinen Adsorption der vorherrschende Vorgang sein. Beim Färben in sehr verdünnten Farbstofflösungen wird hauptsächlich Lösung des Farbstoffes in der Substanz der Faser (Witt'sche Theorie) stattfinden. Chemische Wechselwirkungen zwischen Farbstoff und Faser werden wohl, wie bei Pikrinsäure und den animalischen Fasern, vorkommen, aber stets nur nebensächlich sein.

Man wird voraussichtlich gegen diese neue Auffassung der Färbeprozesse dieselben Einwände wie gegen die von mir seinerzeit aufgestellte Adsorptionstheorie<sup>1</sup> machen. Es sollte aber hierbei doch nicht übersehen werden, daß man von einer Theorie nicht mehr verlangen darf, als sie zu geben vermag. Eine Theorie, welche lediglich die Art, wie ein Farbstoff von einer Faser aufgenommen wird, zum Inhalt hat, wird nicht über Veränderungen, die der aufgenommene Farbstoff auf der Faser erfährt, Auskunft geben können. Um dies zu erfahren, wird man die einzelnen Fälle speziell untersuchen müssen, was bisher noch kaum geschehen ist.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1894, p. 705.

<sup>2</sup> Siehe diesbezüglich die Bemerkung auf p. 327 meiner Abhandlung »Zur Kenntnis der Pikrinsäurefärbungen«, Monatshefte für Chemie, 1911.