

Studien über Adsorption in Lösungen.

I. Abhandlung.

Über die Aufnahme von Säuren durch Schafwolle

von

G. v. Georgievics und Artur Pollak.

(Mit 7 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1911.)

Es ist schon lange bekannt, daß Schafwolle und Seide die Fähigkeit besitzen, nicht nur Farbsäuren, sondern auch farblose Säuren aus ihren wässrigen Lösungen aufzunehmen und mit mehr oder weniger großer Energie festzuhalten. Das Wesen dieser Erscheinung und ihre Abhängigkeit von den Eigenschaften der betreffenden Säuren ist aber bis heute noch fast vollkommen unerforscht; es ist hierüber nur folgendes bekannt geworden:

Stepanor¹ hat konstatiert, daß Schafwolle aus verdünnten Lösungen verhältnismäßig mehr Säure aufnimmt als aus konzentrierten, und Vignon² konnte dieses Resultat bestätigen. Dieser Vorgang ist also jenem ähnlich, den man heute Adsorption nennt.

Weiters haben J. Walker und J. Appleyard³ mitgeteilt, daß die Aufnahme von Säuren durch Seide von der Stärke derselben, wie auch von ihrer Konstitution abhängig ist. Nach den Untersuchungen dieser Forscher werden aromatische Säuren stärker als Fettsäuren aufgenommen, während Mineral-

¹ Rev. mat. col., 1906, 246.

² Ib., 11, 15; Compt. rend., 143, 550.

³ Journ. of the chem. Soc., 69, 1334 (1896).

säuren in dieser Beziehung eine Mittelstellung zwischen den genannten zwei Gruppen von Säuren einnehmen. Bei Säuren von gleichem Typus soll die Aufnahme proportional ihrer Stärke verlaufen, so daß es wahrscheinlich wird, daß bei diesem Vorgang die Dissoziation eine maßgebende Rolle spielt.

Alle anderen Arbeiten über dieses Thema, wie die von Mills und Takamine,¹ Edm. Knecht,² Fürstenhagen und Appleyard,³ Gelmo und Suida,⁴ Vorlaender und Perold⁵ u. a., haben keinen nennenswerten Beitrag zu der in Rede stehenden Frage geliefert, da sie meist zu dem Zweck ausgeführt worden sind, die »Basizität« der verschiedenen Fasern zu ermitteln. Es gelangten hierbei meist nur Salzsäure und Schwefelsäure zur Anwendung und man begnügte sich mit der Feststellung, wieviel von diesen Säuren die Fasern bei verschiedenen Temperaturen aufzunehmen imstande sind und wie rasch dieser Prozeß verläuft. P. D. Zacharias hat allerdings auch den Versuch gemacht, aus den von Edm. Knecht ausgeführten Versuchen durch Rechnung zu ermitteln, ob hier eine Gesetzmäßigkeit in der Verteilung der Säure zwischen Faser und Flotte vorhanden ist, und es gelang ihm auch, eine solche, wenigstens bei drei Versuchen, aufzufinden. Doch kann dieses Resultat kaum ernst genommen werden, da die genannten Versuche in anderer Absicht angestellt worden waren und hierbei weder auf Gleichhaltung des Volumens während der Versuchszeit noch auf Erreichung des Gleichgewichtes Rücksicht genommen worden ist. Es war hier überdies die Möglichkeit einer teilweisen Bindung der Säure durch Aschenbestandteile vorhanden gewesen.

Wie man aus dem Gesagten entnehmen kann, handelt es sich also hier in erster Linie um die folgenden zwei Fragen:

1. Ist die Aufnahme von Säuren durch animalische Fasern ein Adsorptionsvorgang?

¹ *Ib.*, 1883, 142.

² *Chem. Ztg.*, 12 (1888), 1172.

³ *Dy. col.*, 1888, 104.

⁴ *M. f. Ch.*, 1905, 863; 1906, 225.

⁵ *Ann. Chem.*, 345, 288 (1906).

2. Steht dieser Vorgang in einem nachweisbaren und definierbaren Zusammenhang mit der Stärke der betreffenden Säuren?

Es schien aber recht verlockend zu sein, eine möglichst eingehende Untersuchung dieses Vorganges durchzuführen, weil man hier einfach konstituierte und wohlstudierte Substanzen, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure u. a., anwenden kann, die leicht in reinem Zustand beschaffbar und genau quantitativ bestimmbar sind und man erwarten konnte, daß die hier erhaltenen Resultate das weitere Studium des Färbeprozesses erleichtern werden, da ja auch bei diesen Substanzen zur Anwendung kommen, die den Charakter von Säuren besitzen. Auch werden in diesem speziellen Falle stets Mineralsäuren oder niedrige Fettsäuren als unentbehrlicher Zusatz¹ angewendet, so daß es nur natürlich erscheinen muß, wenn man zunächst das einfachere Problem, d. i. die Aufnahme von Mineralsäuren und Fettsäuren durch Gespinnstfasern, einer Untersuchung unterzieht.

Diese Untersuchung, deren Resultate in den folgenden Blättern mitgeteilt werden sollen, ist schon vor längerer Zeit, zunächst bei Schafwolle als dem leichter beschaffbaren Material begonnen worden.

Reinigung der Schafwolle.

Es ist bekannt, daß man bei Versuchen mit Schafwolle ganz besonderen Schwierigkeiten begegnet. Diese liegen zunächst darin, daß sich verschiedene Wollsorten verschieden verhalten, und weiters in dem Umstand, daß auch die feinsten und reinsten Sorten des Handels für wissenschaftliche Untersuchungen nicht genügend rein sind. Solche Versuche sind demnach nur dann miteinander direkt vergleichbar, wenn sie mit ein und demselben Material durchgeführt worden sind, das in einer Partie, also vollkommen gleichmäßig und in zweckentsprechender Art gereinigt worden ist. Die Wollen des Handels

¹ Daß Pikrinsäure eine Ausnahme macht, ist vor kurzem mitgeteilt worden: Georgievics, M. f. Ch., 1911.

enthalten häufig etwas Alkali,¹ viel seltener Säure (Schwefelsäure).² Man kann dies meist leicht erkennen, wenn man die (genetzte) Wolle mit einem empfindlichen Läckmuspapier zusammenpreßt. Es ist aber ganz falsch, die genannten Verunreinigungen von Schafwolle durch Titrieren mit Säure und Lauge und einem Indikator ermitteln zu wollen, weil ja, wie in den oben zitierten Arbeiten nachgewiesen worden ist, Schafwolle sowohl für Säuren als auch für Alkalien ein Aufnahmevermögen besitzt. Wenn man z. B. eine Wollprobe zunächst durch Kochen mit Wasser reinigt, hierauf mit einer schwachen lauwarmen Lösung von Ammoncarbonat eine Zeitlang behandelt und schließlich mit kochendem Wasser das letztere entfernt, so hat man auch sicher jede Spur einer freien Säure, die eventuell in der Wolle vorhanden gewesen war, entfernt. Und doch wird eine durch etwas Alkali rot gefärbte Lösung von Phenolphthalein durch diese Schafwolle sofort entfärbt! Es sei uns gestattet, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß A. Binz und G. Schröter³ durch die eben beschriebene Reaktion bewiesen zu haben glaubten, daß die Versuche über die Aufnahme von azobenzol-*p*-sulfosaurem Natron durch Wolle, welche der eine von uns vor längerer Zeit publiziert hatte,⁴ »wertlos« wären, weil die zu denselben verwendete Schafwolle, wie Binz und Schröter konstatiert hatten, die Fähigkeit zeigte, eine alkalische Lösung von Phenolphthalein zu entfärben.

Diese Schlußfolgerung ist um so auffallender, als schon im Jahre 1888 von Mills und Takamine und später auch noch von Edm. Knecht u. a. konstatiert worden war, daß Alkalien aus wässrigen Lösungen von Schafwolle in nicht unbeträchtlichen Mengen aufgenommen werden. Wenn also eine Wolle eine mit Natronlauge rot gefärbte Lösung von Phenolphthalein zu entfärben vermag, so ist dies kein Beweis für die Anwesenheit einer freien Säure in derselben; und wenn umgekehrt eine Wolle eine schwach alkalische Lösung von

¹ Von der Wollwäsche herrührend.

² Wenn sie mit schwefeliger Säure gebleicht worden sind.

³ Ber., 1904, p. 728.

⁴ Georgievics, ib., 1903, p. 3789.

Phenolphthalein nicht entfärbt, so ist das kein Zeichen ihrer Reinheit, sondern vielmehr ein Beweis dafür, daß diese Wolle alkalihaltig ist.¹

Schafwolle kann nun nicht nur alkalisch reagierende Verunreinigungen, sondern auch infolge ihres natürlichen Aschengehaltes noch andere säurebindende Bestandteile enthalten, so daß nur eine solche Schafwolle zur Untersuchung ihres Verhaltens gegen Säuren angewendet werden darf, welche man durch Behandlung mit einer starken Säure gereinigt hat. Das ist nun allerdings ein Übelstand, weil Schafwolle gegen Säuren nicht ganz indifferent ist. Es ist aber mehrfach nachgewiesen worden und wird auch in dieser Arbeit gezeigt werden, daß ein kurzes Kochen mit einer entsprechend verdünnten Säurelösung Schafwolle entweder gar nicht oder nur wenig angreift und daß eine solche Wolle im wesentlichen dasselbe Verhalten zeigt wie vor dieser Behandlung. Wir haben uns weiter überzeugt, daß sich auch verschiedene Wollsorten nach entsprechender Reinigung (s. w. u.) gegen Säurelösungen durchaus gleichartig verhalten, wenn auch die absoluten Werte für die aufgenommenen Säuremengen bei den einander entsprechenden Versuchen nicht immer ganz gleich sind. Direkt vergleichbar sind daher nur jene Versuche, die mit ein und demselben Material durchgeführt worden sind.

Zu unseren Versuchen ist ein feines Kammgarn benützt worden, das wir in folgender Weise gereinigt hatten: Das in kleine Strähne geteilte Garn wurde

1. mit destilliertem Wasser einige Male ausgekocht;
2. mit warmer Seifenlösung behandelt, mit Wasser gut ausgewaschen;
3. mit einer Lösung, die zirka 2% HCl auf das Wollgewicht gerechnet enthielt, eine halbe Stunde gekocht, hierauf mit heißem Wasser ausgewaschen;

¹ Ich hatte auf den besprochenen Angriff der Herren A. Binz und G. Schröter seinerzeit nicht geantwortet, weil die genannten Herren bei Wiederholung ihrer Versuche zu demselben Ergebnis gelangt sind (l. c., p. 729), welches ich früher aus meinen angeblich »wertlosen« Versuchen gefolgert hatte.

4. behandelt mit einer lauwarmen, sehr verdünnten Lösung von Ammoncarbonat, wobei darauf geachtet wurde, daß die Lösung stets schwach alkalisch blieb; mit Wasser ausgewaschen;

5. behandelt mit warmem Wasser, das mit Essigsäure sehr schwach angesäuert worden war; mit kochendem Wasser mehrmals ausgewaschen;

6. in reiner Atmosphäre getrocknet.

Verteilungsversuche.

Die auf solche Weise gereinigten Wollsträhnchen wurden in lufttrockenem Zustand gewogen,¹ dann genetzt, stark und gleichmäßig ausgequetscht und in verkorkten Glaskolben mit den entsprechenden Säurelösungen unter häufigem Schütteln bei Zimmertemperatur bis zum Eintritt des Gleichgewichtes stehen gelassen. Dasselbe trat bei Mineralsäuren früher ein als bei den angewendeten Fettsäuren; es wurde aber immer viel länger, als nötig, mindestens 24 Stunden, stehen gelassen. Hierauf wurden die von der Wolle aufgenommenen Säuremengen indirekt, durch Titration von aliquoten Teilen der Säurelösungen (Flotten) mit Natronlauge und Phenolphthalein, die anorganischen Säuren auch mittels Methylorange als Indikator ermittelt. Salzsäure und Schwefelsäure wurden überdies meist auch gewichtsanalytisch (als Chlorsilber, beziehungsweise Bariumsulfat) bestimmt, wobei vollkommen übereinstimmende Zahlen erhalten wurden, ein Beweis, daß keine Bindung der Säure in der Flotte stattgefunden hatte. Die Versuche wurden, wie schon erwähnt, bei Zimmertemperatur durchgeführt, weil dies am bequemsten und sichersten ist und weil spezielle Versuche gezeigt hatten, daß eine Erhöhung der Temperatur von geringem Einfluß ist und keine wesentliche Änderung des Adsorptionsvorganges bedingt.

Angewendet wurden Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure und Essigsäure, also Säuren von verschiedener

¹ Schafwolle kann bei 100° C. nicht bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden; bei höheren Temperaturen tritt teilweise Zersetzung ein.

Zusammensetzung und Stärke. Die Menge der Wolle betrug in allen Fällen 5 g, die der Flotte (mit Ausnahme der Essigsäureversuche) 250 cm³. Die erhaltenen Resultate sind im folgenden tabellarisch zusammengestellt.

Tafel I.

Verteilung von Salzsäure zwischen Wasser und Schafwolle.

Nummer des Versuchs	HCl in Grammen				$C_{\text{Faser}} = \text{Gramm HCl in 100 Teilen}$	$C_{\text{Flotte}} = \text{Gramm HCl in 100 Teilen}$	$\sqrt[5]{\frac{C_{\text{Flotte}}}{C_{\text{Faser}}}} = 0.293$
	angewendet	in Flotte geblieben	adsorbiert	in Prozenten ausgedrückt			
1	0.05	0.0192	0.0308	62	0.616	0.0077	0.613
2	0.1	0.0441	0.0559	56	1.118	0.0176	0.399
3	0.25	0.1521	0.0979	39	1.958	0.0608	0.292
4	0.5	0.381	0.119	24	2.38	0.1524	0.288
5	1	0.8633	0.1361	13.6	2.732	0.3453	0.296
6	2	1.8403	0.1597	8	3.194	0.7361	0.294
7	3	2.8266	0.1734	5.8	3.465	1.1306	0.295

Tafel II.

Verteilung von Schwefelsäure zwischen Wasser und Schafwolle.

Nummer des Versuchs	H ₂ SO ₄ in Grammen				$C_{\text{Faser}} = \text{Gramm H}_2\text{SO}_4 \text{ in 100 Teilen}$	$C_{\text{Flotte}} = \text{Gramm H}_2\text{SO}_4 \text{ in 100 Teilen}$	$\sqrt[3]{\frac{C_{\text{Flotte}}}{C_{\text{Faser}}}} = 0.149$
	angewendet	in Flotte geblieben	adsorbiert	in Prozenten ausgedrückt			
1	0.05	0.0053	0.0447	89	0.892	0.0021	0.143
2	0.1	0.0171	0.0829	83	1.658	0.0068	0.114
3	0.25	0.1065	0.1435	57	2.87	0.0426	0.122
4	0.5	0.3262	0.1738	35	3.476	0.1305	0.146
5	1	0.7772	0.2228	22	4.456	0.3109	0.152
6	2	1.7091	0.2909	14.5	5.818	0.6836	0.151
7	3	2.6515	0.3486	11.6	6.97	1.0606	0.146

Tafel III.

Verteilung von Oxalsäure zwischen Wasser und Schafwolle.

Nummer des Versuchs	C ₂ H ₂ O ₄ in Grammen				C _{Faser} = Gramm C ₂ H ₂ O ₄ in 100 Teilen	C _{Flotte} = Gramm C ₂ H ₂ O ₄ in 100 Teilen	$\frac{\sqrt[4]{C_{Flotte}}}{C_{Faser}} = 0.153$
	angewendet	in Flotte geblieben	adsorbiert	in Prozenten ausgedrückt			
1	0.05	0.009	0.041	82	0.82	0.0036	0.292
2	0.1	0.0285	0.0715	72	1.43	0.0114	0.228
3	0.25	0.1186	0.1314	53	2.628	0.0474	0.177
4	0.5	0.3104	0.1896	38	3.792	0.1241	0.156
5	1	0.7537	0.2463	24.6	4.926	0.3015	0.15
6	2	1.7027	0.2973	14.8	5.946	0.6811	0.153

Es seien hier einige Kontrollversuche der letzten Versuchsreihe angeführt, aus welchen zu ersehen ist, bis zu welchem Grad von Genauigkeit derartige Versuche durchgeführt werden können:

Tafel IV.

Nummer des Versuchs	Gramm C ₂ H ₂ O ₄ adsorbiert	Differenz gegen die Werte in Tafel III in Gramm
3	0.1293	0.002
4	0.1847	0.005
5	0.2461	0.0002
6	0.3031	0.009

Tafel V.

Verteilung von Bernsteinsäure zwischen Wasser und Schafwolle.

Nummer des Versuchs	Gramme $C_4H_6O_4$				$C_{Faser} =$ Gramm $C_4H_6O_4$ in 100 Teilen	$C_{Flotte} =$ Gramm $C_4H_6O_4$ in 100 Teilen	$\sqrt[1.25]{\frac{C_{Flotte}}{C_{Faser}}} = 0.23$
	angewendet	in Flotte geblieben	adsorbiert	in Prozenten ausgedrückt			
1	0.1	0.0701	0.0299	30	0.598	0.028	0.184
2	0.25	0.2009	0.0491	20	0.982	0.0804	0.215
3	0.5	0.4278	0.0722	14.4	1.444	0.1711	0.233
4	1	0.8868	0.1132	11.3	2.264	0.3547	0.232
5	2	1.8212	0.1788	9	3.576	0.7285	0.23

Tafel VI.

Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser und Schafwolle.¹

Nummer des Versuchs	Gramme $C_2H_4O_2$				$C_{Faser} =$ Gramm $C_2H_4O_2$ in 100 Teilen	$C_{Flotte} =$ Gramm $C_2H_4O_2$ in 100 Teilen	$\sqrt[1.25]{\frac{C_{Flotte}}{C_{Faser}}} = 0.545$
	angewendet	in Flotte geblieben	adsorbiert	in Prozenten ausgedrückt			
1	0.025	0.0223	0.0027	10.8	0.108	0.0149	0.337
2	0.05	0.0455	0.0045	9	0.18	0.0303	0.753
3	0.125	0.1162	0.0088	7	0.352	0.0775	0.658
4	0.25	0.2341	0.0159	6.4	0.636	0.1561	0.544
5	0.5	0.4764	0.0236	4.7	0.944	0.3176	0.55
6	1	0.9642	0.0358	3.6	1.432	0.6428	0.542

¹ Diese Versuche sind ausnahmsweise mit je 2.5 g Wolle und 150 cm³ Flotte ausgeführt worden.

Graphische Darstellung.

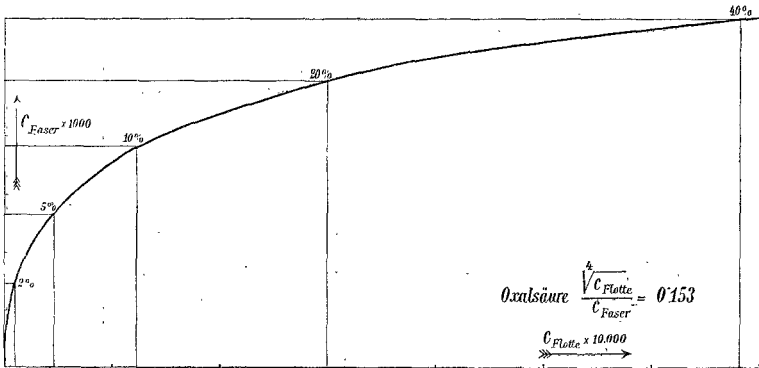
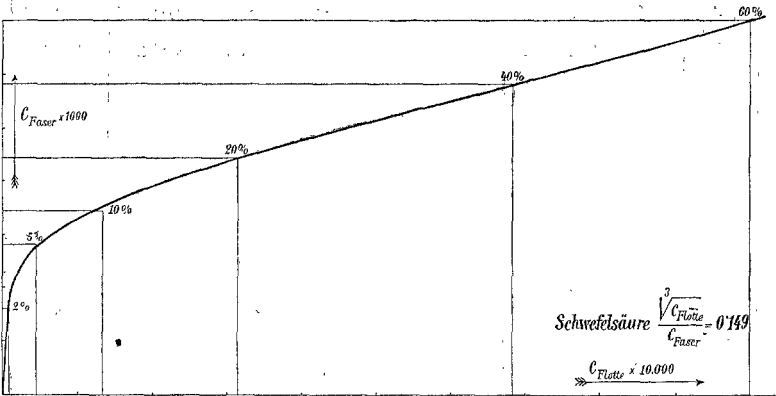
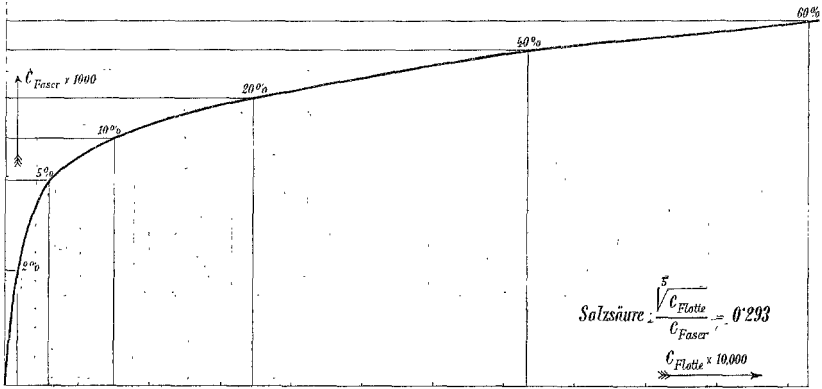


Fig. 1 bis 3.

Aus diesen Versuchen ergibt sich zunächst, daß die Aufnahme von Säuren durch Schafwolle tatsächlich ein Adsorptionsvorgang ist, der innerhalb gewisser Grenzen gesetzmäßig verläuft. Bei allen fünf Versuchsreihen ist im Anfang, bei den niedersten Konzen-

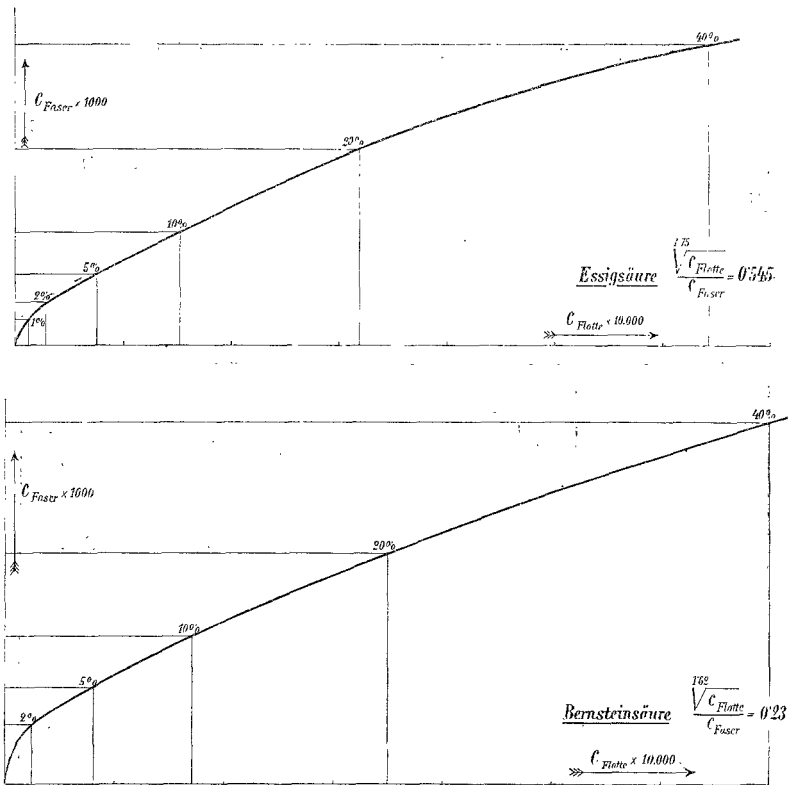


Fig. 4 und 5.

trationen ein unregelmäßiger Verlauf der Säureaufnahme bemerkbar, denn es zeigen die in den letzten Vertikalreihen der

Tabellen angeführten Werte für $\sqrt{\frac{C_{Flotte}}{C_{Faser}}}$ erst bei einer Konzentration von etwa 0.5 g Säure pro 250 cm^3 Flotte eine befriedigende Konstanz. Diese eigentümliche Erscheinung, welche bei allen anderen Adsorptionsvorgängen vorzukommen

scheint, wird in einer nächsten Abhandlung näher besprochen werden.

Es schien nun zunächst notwendig, das Beobachtungsmaterial durch Adsorptionsversuche mit einigen anderen Säuren zu erweitern, um die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Adsorbierbarkeit und anderen Eigenschaften der Säuren leichter prüfen zu können. Gewählt wurden: Salpetersäure, Ameisensäure und Adipinsäure, welche in ganz gleicher Weise zur Einwirkung auf Schafwolle¹ gebracht wurden.

Um die erhaltenen Resultate mit den früheren vergleichen zu können, sind die den angewendeten Säuremengen entsprechenden Zahlen für die früher untersuchten Säuren durch Interpolation gerechnet und in der folgenden Tabelle beige setzt worden.

Tafel VII.

Angewendete Säure	Nummer des Versuchs	Menge der Säure			Aus den früheren Versuchen gerechnet für		
		angewendet	adsorbiert		H ₂ SO ₄	C ₂ H ₂ O ₄	C ₄ H ₆ O ₄
			in Gramm	in Prozenten			
Salpetersäure ..	1	0·4271	0·1943	45·5	41	42	—
	2	0·8543	0·2223	26	25·8	28	—
Ameisensäure ..	1	0·3072	0·0452	14·7	—	—	18·4
	2	0·6144	0·0686	11	—	—	13·7
Adipinsäure . . .	1	0·4007	0·0785	19·6	—	—	15·5
	2	0·4875	0·0831	17	—	—	14·7
	3	0·975	0·1279	13	—	—	11·5

¹ Für diese Versuche wie auch für alle folgenden mußte eine andere Wolle verwendet werden, da die früher benützte aufgebraucht war. Die Adsorptionsfähigkeit derselben wurde mit Salzsäure und Schwefelsäure geprüft und gefunden, daß sie um zirka 0·8%₀ mehr Säure aufzunehmen vermag als die früher angewendete. Hierauf wird bei dem Vergleich der neuen Versuche mit den früheren Rücksicht genommen werden.

In den obigen 7 Tabellen ist der Betrag der Adsorption von gleichen Säuremengen ausgehend verzeichnet. In den folgenden zwei Tabellen ist derselbe auf molekulare Säuremengen umgerechnet worden, da dies für eine Diskussion der Resultate vorteilhafter erscheint.

Tafel VIII.

Salpetersäure		Salzsäure		Oxalsäure		Schwefelsäure	
ange-wendet Gramm	ad-sorbiert Prozent	ange-wendet Gramm	ad-sorbiert Prozent	ange-wendet Gramm	ad-sorbiert Prozent	ange-wendet Gramm	ad-sorbiert Prozent
—	—	—	—	0·0918	72	0·1	83
—	—	0·093	56	0·23	56	0·25	57
—	—	0·186	43	0·4592	41	0·5	35
0·4271	45·5	0·247	40·5	0·61	35	0·6643	27
—	—	0·372	29	0·918	27·5	1	22
0·8543	26	0·4942	25	1·2203	23	1·329	20
—	—	0·744	17·7	1·836	17	2	14·5

Tafel IX.

Bernsteinsäure		Adipinsäure		Ameisensäure		Essigsäure	
ange-wendet Gramm	ad-sorbiert Prozent	ange-wendet Gramm	ad-sorbiert Prozent	ange-wendet Gramm	ad-sorbiert Prozent	ange-wendet Gramm	ad-sorbiert Prozent
0·3239	18·5	0·4007	19·5	—	—	0·1647	6·8
0·394	17	0·4875	17	—	—	0·2004	6·6
0·788	13·5	0·975	13	0·3072	14·7	0·4008	5·4
1·576	10	—	—	0·6144	11	0·8016	4·3

Die Betrachtung dieser Zusammenstellungen ergibt, daß es meist nicht möglich ist, die Frage, ob eine Säure von Wolle stärker oder schwächer adsorbiert wird als eine andere, einfach

mit ja oder nein zu beantworten. Denn die Abnahme der prozentischen Aufnahme bei steigender Konzentration der angewendeten Säurelösungen ist bei den verschiedenen Säuren verschieden groß, so daß manche Säuren aus verdünnteren Lösungen stärker als andere adsorbiert werden, während sich bei größeren Konzentrationen dieses Verhältnis umkehrt. Das zeigt sich namentlich dann, wenn man von gleichen Gewichtsmengen der einzelnen Säuren ausgeht. In diesem Falle kann man z. B. nicht sagen, welche der drei Säuren: Salpetersäure, Schwefelsäure und Oxalsäure am stärksten adsorbiert wird, während sich für die übrigen die Reihenfolge: Salzsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Ameisensäure und Essigsäure ergibt.

Besser gelingt dieser Vergleich, wenn man von molekularen Säuremengen ausgeht. Wie aus den Tafeln VIII und IX ersichtlich ist, kann man dann bei Weglassung der Versuche in den verdünntesten Lösungen zu folgender »Adsorptionsreihe« gelangen: Salpetersäure, Salzsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Essigsäure, zu Folge welcher Salpetersäure am stärksten und Essigsäure am schwächsten adsorbiert wird.

Nimmt man das Resultat dieser Berechnungsart als Grundlage für die weiteren Versuche und ihre Diskussion an — und das wird in der Folge geschehen —, so kann man zunächst sagen, daß Mineralsäuren im allgemeinen, aber nicht durchwegs stärker als Fettsäuren adsorbiert werden.

Das stimmt fast überein mit dem Resultat, zu dem J. Walker und J. Appleyard bei ihren Untersuchungen über die Aufnahme von Säuren durch Seide gelangt sind, und die Übereinstimmung wird wahrscheinlich eine vollkommene werden, wenn auch die Konzentration der angewendeten Säurelösungen, die ja, wie schon erwähnt, hier eine wichtige Rolle spielt, entsprechend berücksichtigt wird.

Gegen Kohle als Adsorbens scheinen sich aber Säuren anders zu verhalten, da hier nach den Angaben von H. Freundlich¹ Mineralsäuren nur schwach, Fettsäuren aber mittelstark

¹ Kapillärchemie, p. 159, 160.

bis stark adsorbiert werden. Es wäre dies ein neuerlicher Beweis dafür, daß die Annahme von H. Freundlich, zufolge welcher die Reihenfolge, in der verschiedene Stoffe adsorbiert werden, von der Natur des festen adsorbierenden Körpers unabhängig sein soll, nicht richtig ist. Daß diese Annahme, welche Freundlich für wichtig zu halten scheint, auch nicht einmal den Wert einer »Regel«¹ hat, kann man sehr deutlich aus dem Verhalten von Farbstoffen gegen Fasern ersehen. Man erkennt hier auch die große Rolle, welche die Temperatur in dieser Hinsicht spielen kann. Wir erinnern z. B. daran, daß basische Farbstoffe bei niedriger Temperatur von Seide durchwegs viel stärker als von Schafwolle adsorbiert werden und daß umgekehrt einige Säurefarbstoffe, wie Tartrazin, Indigkarmin u. a. (aber nicht alle), namentlich bei höherer Temperatur eine viel größere Affinität für Wolle als für Seide besitzen. Im Lehrbuch der chemischen Technologie der Gespinnstfasern, welches der eine von uns verfaßt hat, wird man eine Reihe solcher Fälle angeführt finden.² Noch viel größer werden diese Unterschiede im Verhalten der Fasern als Adsorbentien, wenn man auch die aus Cellulose bestehenden Fasern mitberücksichtigt. —

Warum werden nun die verschiedenen Säuren in so verschiedenem Grade von der Wollfaser aufgenommen? Durch welche Eigenschaften derselben wird ihre Adsorbierbarkeit bedingt?

Versucht man der Beantwortung dieser Frage, welche für das ganze Gebiet der Adsorptionserscheinungen von fundamentaler Bedeutung ist, näher zu treten, so muß man zunächst wohl an die »Stärke« der Säuren denken, welche ja auch Walker und Appleyard (l. c.) als jene Eigenschaft betrachten, von welcher ihre Adsorption durch Seide in erster Linie abhängt, sofern man nur solche Säuren in Betracht zieht, die miteinander vergleichbar sind. Auch in anderen Publikationen, namentlich in solchen über die Theorie des Färbeprozesses, wird vielfach, und zwar ohne besondere Begründung angenommen, daß die elektrolytische Dissoziation der Säuren

¹ Z. f. phys. Chem., Bd. 61, p. 250 (1908).

² Georgievics, p. 300 bis 304 (II. Aufl.).

eine maßgebende Rolle bei den hier in Betracht kommenden Vorgängen spiele. Freundlich¹ hingegen ist der Ansicht, daß bei Adsorptionen der Einfluß der Dissoziation nur sekundär in Frage komme.

Die Untersuchung dieser Frage hat nun das Resultat ergeben, daß zwischen der Stärke der Säuren und ihrer Adsorbierbarkeit keine Proportionalität besteht und daß überhaupt ein Zusammenhang zwischen dieser letzteren und dem Dissoziationsgrad einer Säurelösung nicht nachweisbar ist.

Das Nähere hierüber wird in einer der nächsten Abhandlungen mitgeteilt werden.

Abhängigkeit der Adsorption von der Temperatur.

Um den Einfluß der Temperatur auf die Adsorption von Säuren durch Wolle kennen zu lernen, wurden die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Adsorptionsversuche mit je 5 g Wolle und 250 cm³ Säurelösung, einmal bei Zimmertemperatur, dann bei 95 bis 100° C. durchgeführt. Da in letzterem Falle die Adsorption rascher verläuft, so wurde nur fünf Viertelstunden lang erhitzt.

Tafel X.

Säuren	an- gewendete Menge ² in Gramm	Es wurde adsorbiert			
		bei gewöhnlicher Temperatur		bei 95 bis 100° C.	
Salzsäure	0·1	0·0548 g	55 %	0·0523 g	52 %
Schwefelsäure	0·1345	0·1042	77·5	0·1012	75
Oxalsäure	0·1234	0·0805	65	0·0759	61·5
Bernsteinsäure	0·1619	0·0372	23	0·029	18
Essigsäure	0·1649	0·0116	7	0·0105	6·4

¹ Z. f. phys. Chem., 57, p. 401.

² Es sind hier versuchsweise äquivalente Säuremengen angewendet worden, um zu sehen, ob nicht etwa in diesem Falle die hier herrschenden Verhältnisse leichter beurteilt werden könnten.

Diese Versuche haben also ergeben, daß die Adsorption von Säuren durch Wolle von der Temperatur wenig abhängig ist. Bei höherer Temperatur wird durchwegs, ebenso wie bei Farbsäuren, weniger adsorbiert. Die gewichtsanalytischen Bestimmungen von Salzsäure und Schwefelsäure nach der Adsorption stimmten mit den durch Titration ermittelten Werten sehr genau überein, ein Beweis, daß eine »Aufschließung« der Wolle, von welcher manche Autoren sprechen, nicht so leicht eintritt und bei den obigen Versuchen jedenfalls nicht stattgefunden hat.

Adsorption aus Säuregemischen.

Das Studium der Änderungen, welche die Adsorption einer Säure durch den Zusatz einer anderen erfährt, erschien in doppelter Hinsicht von Interesse. Es konnte dadurch einerseits eine Förderung unserer Kenntnisse der Adsorptionserscheinungen überhaupt erwartet werden und andererseits schien dies der richtige Weg zu sein, um zu einem Verständnis jenes Vorganges zu gelangen, welchen man das »Färben im sauren Bad« nennt, bei welchem auch ein Gemisch zweier Säuren, einer Farbsäure und einer farblosen Säure, angewendet wird.

Die folgenden Versuche, deren Ergebnisse in Tabelle XI zusammengestellt sind, wurden wie die früheren mit 5 g Wolle und 250 cm^3 Flotte ausgeführt. Bei den Gemischen von Schwefelsäure und Salzsäure wurden die nach der Adsorption in Lösung verbliebenen Säuremengen gewichtsanalytisch ermittelt. Außerdem wurden auch aliquote Teile der Flotten mit Lauge titriert, um eine Kontrolle für die Genauigkeit der Bestimmungen zu gewinnen.

Tafel XI.

Adsorption von Salzsäure und Schwefelsäure aus Gemischen der beiden Säuren.

Nummer des Versuchs	Menge der angewendeten Säuren	Salzsäure adsorbiert			Schwefelsäure adsorbiert			$\sqrt[3]{\frac{C_{Flotte}}{C_{Faser}}}$ für Salzsäure	$\sqrt[3]{\frac{C_{Flotte}}{C_{Faser}}}$ für Schwefelsäure
		im Gemisch		ohne Zusatz von H_2SO_4	aus dem Gemisch		ohne Zusatz von HCl		
		in Grammen	in Prozenten		in Grammen	in Prozenten			
1	je 0·05	0·0225	45	62	0·0468	94	89	0·37	0·78
2	> 0·1	0·0261	26	56	0·0905	90·5	83	0·47	0·42
3	> 0·125	0·0275	22	—	0·101	81	—	0·5	0·39
4	> 0·25	0·0338	14	39	0·1177	47	57	0·54	0·37
5	> 0·5	0·0491	10	24	0·1229	25	35	0·5	0·37
6	> 1	0·0738	7·4	13·6	0·1274	13	22	0·46	0·37

Aus der Konstanz der Werte für $\frac{\sqrt[3]{C_{Flotte}}}{C_{Faser}}$ (Nr. 3, 4, 5, 6)

in den letzten zwei Vertikalreihen der Tabelle XI ersieht man, daß auch hier — von den Versuchen mit den verdünntesten Lösungen (Nr. 1 und 2) abgesehen — ein Adsorptionsvorgang stattfindet. Die Versuche zeigen weiters, daß die Adsorption einer Säure durch die Gegenwart einer zweiten stark beeinflusst wird, und zwar in recht verschiedener Weise. Die Aufnahme von Schwefelsäure wird durch Salzsäure zunächst (in den verdünntesten Lösungen) befördert (Nr. 1 und 2), dann stark gehemmt (Nr. 4, 5, 6).¹ Die Aufnahme der Salzsäure wird durch Schwefelsäure auch in den verdünntesten Lösungen, im allgemeinen aber nicht so stark wie die Adsorption von Schwefelsäure durch Salzsäure gehemmt.

¹ Es wird hier fast genau um 10% weniger adsorbiert als bei reiner Adsorption.

Im allgemeinen stimmt dieses Verhalten mit jenem überein, welches Masius,¹ Michaelis und Rona² und Schulz³ bei der Adsorption durch Kohle in Gemischen erhalten haben;

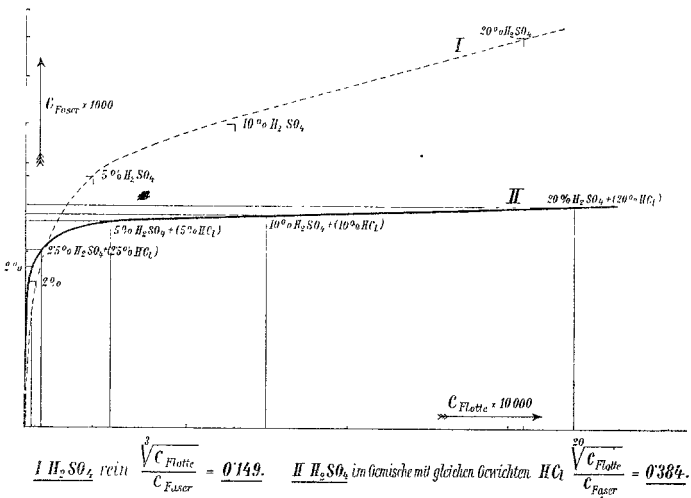
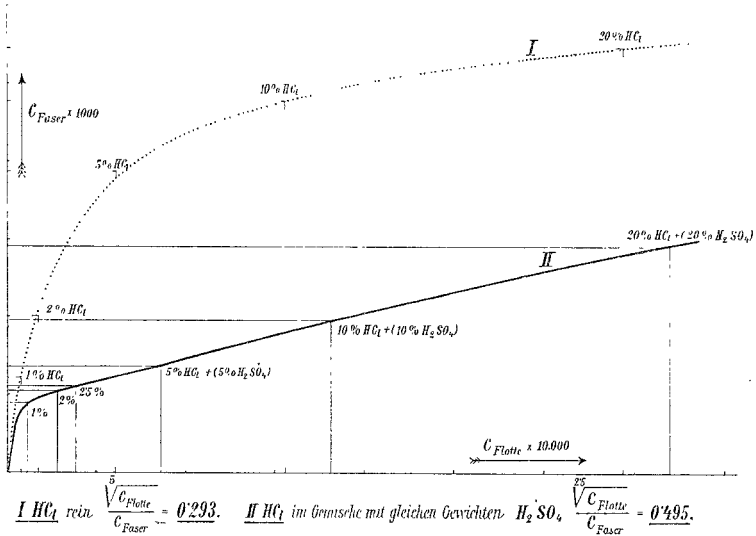


Fig. 6 und 7.

Graphische Darstellung der Versuche.

¹ Dissertation, Leipzig 1908.

² Biochem. Z., 15, 196.

³ Adsorption in Lösungen. Dissertation, Königsberg 1908.

d. h. es ist sowohl bei Kohle wie auch bei Wolle die Adsorption aus Säuregemischen kleiner als jene, welche bei Anwendung jeder Säure für sich allein stattfindet. Die Folgerung von Masius, daß »der rein stärker adsorbierte Stoff auch im Gemisch stärker adsorbiert« wird, gilt aber für Wolle als Adsorbens nicht ganz. Dieser Vorgang ist komplizierter und hängt von den angewendeten Konzentrationsverhältnissen ab. Denn es wird, wie schon erwähnt, die Adsorption von Schwefelsäure durch die Anwesenheit von Salzsäure anfangs (bei Anwendung geringerer Säuremengen) sogar befördert und erst später, in einem höheren Konzentrationsbereich, gehemmt. Man wird daher der Ansicht Freundlich's,¹ daß es sich hier um einen »typischen Fall einer Vergiftung« handelt, nicht beistimmen können.

Wie schon in der Einleitung erwähnt worden ist, sind von verschiedenen Seiten Versuche gemacht worden, das »Absättigungsvermögen« von Wolle Säuren gegenüber zu ermitteln, in der Absicht, einen Beweis für die Annahme zu erbringen, daß die Aufnahme von Säuren durch Wolle eine einfache Salzbildung ist. Die Adsorptionsversuche mit Säuregemischen geben nun die Möglichkeit, diese Annahme zu prüfen; denn, wenn hier wirklich eine Salzbildung zwischen Säure und Fasersubstanz stattfindet, dann müßte, wenn man einmal jede Säure für sich allein und dann zwei Säuren im Gemisch auf Wolle einwirken läßt, in beiden Fällen äquivalente Säuremengen aufgenommen werden. Wenn also z. B. 1 Teil HCl allein auf 5 g Wolle und 1 Teil H₂SO₄ auf ebensoviel Wolle allein zur Einwirkung gebracht wird, so sollte im Falle einer Salzbildung die Summe der in beiden Fällen adsorbierten Säuremenge, dividiert durch zwei, gleich sein jener Säuremenge, welche 5 g Wolle aus einem Gemisch von 1/2 Teil HCl + 1/2 Teil H₂SO₄ aufnehmen, vorausgesetzt natürlich, daß in beiden Fällen die Schwefelsäuremengen auf Salzsäure umgerechnet worden sind.

Dies ist nun nicht der Fall! Die folgende Zusammenstellung in Tafel XII ergibt vielmehr, daß das »Absätti-

¹ Kapillarchemie, p. 164.

gungsvermögen« der Wolle für Säuren bei Anwendung eines Säuregemisches kleiner ist. Es kann also hier von einer einfachen Salzbildung zwischen Faser-substanz und Säure, welche von Edm. Knecht, Gelmo und Suida u. a. ohneweiters angenommen worden ist, nicht gesprochen werden.

Tafel XII.

HCl allein		H ₂ SO ₄ allein			Summe der adsorbierten Säuremengen, dividirt durch 2	HCl+H ₂ SO ₄ im Gemisch	
angewendet	adsorbiert	angewendet	adsorbiert	umgerechnet auf HCl		angewendet	adsorbierte Säuremenge auf HCl umgerechnet
Gramm							
0·1	0·0559	0·1	0·0829	0·0617	0·0588	je 0·05	0·0573
0·5	0·119	0·5	0·1738	0·1293	0·1241	> 0·25	0·1214
1	0·1361	1	0·2228	0·1695	0·1528	> 0·5	0·1405
2	0·1597	2	0·2909	0·2164	0·188	> 1	0·1686

Auch diese Versuche werden fortgesetzt und es wird über die erhaltenen Resultate in diesen Blättern berichtet werden.