

Studien über Adsorption in Lösungen.

IV. Abhandlung:

Über die Bedeutung des x der Verteilungsformel und die Ursachen der Sorption

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 6. Februar 1913.)

Bis in die neueste Zeit ist die Verteilungsformel $\frac{\sqrt{x}C_1}{C_2} = K$ überall dort angewendet worden, wo es sich um die Frage handelte, ob die Aufnahme eines Stoffes durch einen festen Körper eine Adsorption ist oder ob die Bildung einer starren Lösung stattgefunden hat.

Über den Ursprung dieser so viel gebrauchten Formel wird in den zahlreichen neueren Arbeiten über Adsorption keine Andeutung gemacht und es wird daher manche interessieren, zu erfahren, daß dieselbe zufolge einer Angabe von van Bemmelen¹ schon im Jahre 1859 von Boedecker² für die Ad-

¹ Die Adsorption, p. 110.

² J. f. Landw., 7, 48. Dieselbe ist aber von Boedecker nicht korrekt angewendet worden, weil statt der Endkonzentration der Sorptionslösungen ihre Anfangskonzentration in Rechnung gesetzt wurde. Van Bemmelen spricht sich über diese Formel in folgender Weise aus: »Ich brauche nicht besonders hervorzuheben, daß dergleichen Formeln und Berechnungen keinen Wert haben.«

sorption der Ackererde aufgestellt worden ist. In den letzten Jahren ist die Boedecker'sche Formel in den Hintergrund getreten; man war eifrig bestrebt, sie durch eine bessere zu ersetzen (Freundlich, Schmidt, Arrhenius), da dieselbe den ganzen Verlauf einer Sorption nicht darzustellen vermag. Das K derselben ist nämlich nur innerhalb eines recht beschränkten Konzentrationsgebietes eine wirkliche Konstante, da die Formel den Abweichungen, welche namentlich bei Sorptionen aus den verdünntesten Lösungen stattfinden, meist nicht zu folgen vermag. In der Mehrzahl der Fälle erhält man nur dann eine gute Konstanz des K , wenn man für die Versuche mit den verdünnteren Lösungen einerseits, für jene mit den konzentrierteren Lösungen andererseits den entsprechenden Wurzelexponenten x berechnet.¹ Wenn man z. B. bei der früher publizierten Versuchsreihe für Essigsäure² ein $x = 1.395$ anwendet, so erhält man für K bei den Versuchen Nr. 1, 2 und 3 ausgezeichnet stimmende Zahlen:

Tabelle I.

Versuchsnummer	K
1	0.454
2	0.453
3	0.454

während für die übrigen Versuche in konzentrierteren Lösungen ein $x = 1.75$ zu sehr gut stimmenden K -Werten führt. Wendet

¹ Die Berechnung des x aus zwei Versuchen geschieht mit Hilfe der Gleichung

$$\frac{\sqrt[x]{C \text{ Flotte}}}{C \text{ Faser}} = \frac{\sqrt[x]{C' \text{ Flotte}}}{C' \text{ Faser}};$$

diese gibt logarithmiert:

$$\frac{1}{x} \log C \text{ Flotte} - \log C \text{ Faser} = \frac{1}{x} \log C' \text{ Flotte} - \log C' \text{ Faser};$$

hieraus folgt:

$$\frac{1}{x} = \frac{\log C \text{ Faser} - \log C' \text{ Faser}}{\log C \text{ Flotte} - \log C' \text{ Flotte}}.$$

² Monatshefte für Chemie, 1911, p. 663.

man ein α an, das sich als Mittelwert der aus allen Versuchen berechneten α -Werte ergibt, so erhält man meist nicht gut übereinstimmende K -Werte; das betreffende α ist aber ein charakteristischer Ausdruck für den ganzen Verlauf der betreffenden Sorption, innerhalb der durch die Versuche gegebenen Konzentrationsgrenzen.

Mit Hilfe der Boedecker'schen Formel, beziehungsweise des in derselben enthaltenen α konnte schon früher¹ konstatiert werden, daß bei der Sorption aus den verdünntesten Lösungen der Vorgang in der Bildung einer starren Lösung besteht. Eine weitere Verwertung des α war bisher nicht möglich, weil das hierzu nötige experimentelle Material nicht vorhanden war. Nachdem nun bei einer größeren Anzahl von Säuren die Verteilung zwischen Wasser und Wolle ermittelt worden ist, erschien es von Interesse, den Versuch anzustellen, Beziehungen, die möglicherweise zwischen diesen Werten und den Eigenschaften der Säuren existieren, aufzusuchen.

Zur Ermittlung der noch unbekanntenen α -Werte für Ameisensäure, Malonsäure und Adipinsäure mußten die bereits mitgeteilten Sorptionsversuche dieser Säure noch ergänzt werden. Die erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

Verteilung von Ameisensäure zwischen Wasser und Wolle.

Tabelle II.

Nummer des Versuches	Ameisensäure				$\frac{1.87}{\sqrt{C}} \text{Flotte}$
	angewendet in Gramm	in Flotte geblieben in Gramm	aufgenommen		
			in Gramm	in Prozent	
1	0.0311	0.01778	0.0133	42.8	8.7
2	0.0622	0.0417	0.0205	33	8.93
3	0.1536	0.1187	0.0349	22.7	9.17
4	0.3072	0.262	0.0452	14.7	10.8
5	0.6144	0.5458	0.0686	11	10.6
6	1.2432	1.1425	0.1007	8.1	10.9

¹ L. c., p. 1075.

Verteilung von Malonsäure zwischen Wasser und Wolle.

Tabelle III.

Nummer des Versuches	Malonsäure				$2.6 \sqrt{C \text{ Flotte}}$
	angewendet in Gramm	in Flotte geblieben in Gramm	aufgenommen		
			in Gramm	in Prozent	
1	0.0578	0.0178	0.04	69.2	5.3
2	0.1156	0.0462	0.0694	60	4.4
3	0.2889	0.1634	0.1255	43.4	4
4	0.5778	0.3908	0.187	32.4	3.73
5	1.1556	0.9187	0.2369	20.5	4.1
6	2.3112	1.9938	0.3174	13.7	4.1

Verteilung von Adipinsäure zwischen Wasser und Wolle.

Tabelle IV.

Nummer des Versuches	Adipinsäure				$1.8 \sqrt{C \text{ Flotte}}$
	angewendet in Gramm	in Flotte geblieben in Gramm	aufgenommen		
			in Gramm	in Prozent	
1	0.0811	0.0506	0.0305	37.6	6.25
2	0.1622	0.1173	0.0449	27.7	6.77
3	0.4007	0.3226	0.0781	19.5	6.83
4	0.4875	0.4046	0.0829	17	7.3
5	0.975	0.8482	0.1268	13	7.2
6	1.6222	1.4566	0.1656	10.2	7.44
7	3.2444	2.9958	0.2486	7.7	7.4

Bis jetzt sind die x -Werte für zwölf Säuren ermittelt worden. Dieselben sind aber nicht durchwegs zu einem Vergleich untereinander gut geeignet, weil sie meist nur im Hinblick auf die Erzielung von möglichst gut stimmenden K -Werten gewählt worden sind; es wurden hierbei die Versuche mit den verdünntesten Lösungen wegen den hier vorkommenden Abweichungen meist nicht in Rechnung gezogen. Ein richtiges Bild von dem ganzen Sorptionsverlauf kann aber natürlich nur

von jenen α -Werten erwartet werden, die sich als Mittelwerte aller Versuche ergeben, und diese Versuche müssen überdies, um die verschiedenen α miteinander vergleichen zu können, innerhalb desselben molekularen Konzentrationsgebietes liegen.

Von diesem Standpunkt aus ist eine Neuberechnung der α -Werte für alle untersuchten Säuren durchgeführt worden,¹ deren Resultate in der folgenden Tabelle zusammengestellt erscheinen.

Tabelle V.

Säure	α -Wert	Koeffizienten für die innere Reibung
Salpetersäure	6·95	1·0266
Bromwasserstoffsäure	6·35	1·032
Salzsäure	5·25	1·067
Schwefelsäure	4·37	—
Oxalsäure	3	—
Malonsäure	2·46	—
Ameisensäure	1·89	1·031
Bernsteinsäure	1·82	—
Adipinsäure	1·79	—
Essigsäure	1·63	1·113
Propionsäure	1·59	1·1968
Buttersäure	1·48	1·28

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man zunächst, daß die starken Mineralsäuren die höchsten, die schwachen, einbasischen Fettsäuren die kleinsten α -Werte besitzen. Die zwei-basischen Fettsäuren und die relativ starke Ameisensäure

¹ Es wurden die einzelnen α aus je zwei aufeinanderfolgenden Versuchen ermittelt und dann das arithmetische Mittel dieser Werte berechnet. Hierbei hat man folgendes zu beachten: Wenn eines dieser α von den zwei nächstliegenden auffallend stark differiert, dann sind die betreffenden Versuche zu überprüfen, da solche starke Abweichungen fast immer durch einen Fehler der betreffenden Bestimmungen bedingt werden. In der vorliegenden Untersuchung konnte dies in den folgenden Fällen konstatiert werden: bei Schwefelsäure das α aus Versuch Nr. 1 und 2, bei Adipinsäure das α aus Nr. 3 und 4, bei Ameisensäure das α aus Nr. 3 und 4, bei Essigsäure das α aus Nr. 3 und 4, bei Buttersäure das α aus Nr. 2 und 3. Diese α sind daher nicht verwendet worden.

nehmen diesbezüglich eine Mittelstellung ein. Die genauere Betrachtung ergibt, daß die α -Werte der Säuren ihrer Stärke parallel laufen, und zwar in vollkommenster Weise, sofern man annehmen darf, daß Bromwasserstoffsäure in bezug auf Stärke zwischen Salpetersäure und Salzsäure und Propionsäure zwischen Essigsäure und Buttersäure zu stehen kommen, wie man aus den Koeffizienten für die innere Reibung schließen kann.

Ein schönes Beispiel für das Zutreffen dieser Beziehung bietet die Phosphorsäure, deren Verteilung zwischen Wasser und Wolle erst kürzlich Herr A. Dietl studiert hat und später auch mitteilen wird. Diese Untersuchung hat nämlich ergeben, daß Phosphorsäure eine sehr große Sorbierbarkeit besitzt, die bei konzentrierteren Lösungen die aller anderen bisher untersuchten Säuren übertrifft. Ihr α ist aber = 2 (also relativ klein); sie kommt daher zwischen Malonsäure und Ameisensäure zu stehen, was ihrer Stärke vollkommen entspricht.

Sehr lehrreich sind auch die ebenfalls von Herrn A. Dietl ausgeführten Sorptionsversuche mit Benzoesäure und Salicylsäure.¹ Diese haben zunächst ergeben, daß aromatische Säuren nicht durchwegs stärker als Mineralsäuren sorbiert werden, wie man nach den Versuchen von J. Walker und J. Appleyard² glauben könnte. Benzoesäure steht in bezug auf Sorbierbarkeit zwischen Oxalsäure und Schwefelsäure; Salicylsäure wird aus sehr verdünnten Lösungen weniger stark als Schwefelsäure, aus konzentrierteren aber stärker als alle bisher untersuchten fünfzehn Säuren sorbiert.

Trotz starker Sorbierbarkeit besitzen aber beide Säuren ein kleines α . Für Benzoesäure ist dasselbe = 1.78, für die stärkere Salicylsäure 2.15.³

Die auch hier vorhandene Parallelität zwischen den α -Werten und der Stärke als Säuren geht aber noch weiter.

¹ Die Versuche sind so wie die mit den anderen Säuren durchgeführt worden.

² Journ. of the chem. Soc., 69, 1334 (1896).

³ Infolge der Schwerlöslichkeit dieser Säuren konnten nur wenige Sorptionsversuche mit sehr verdünnten Lösungen gemacht werden; die oben angegebenen α -Werte sind daher nur annähernd richtig.

Denn zufolge der obigen x -Werte kommt Benzoesäure zwischen Ameisensäure und Essigsäure, Salicylsäure zwischen Malonsäure und Ameisensäure zu stehen, was ebenfalls ihrer Stärke als Säuren entspricht. Man kann hieraus schließen, daß konstitutionelle Einflüsse in bezug auf die in Rede stehende Beziehung nicht in Erscheinung treten. Ob sich solche nicht doch (z. B. bei ungesättigten Säuren) geltend machen werden, kann heute allerdings noch nicht gesagt werden.

Wie soll nun diese Beziehung zwischen der Stärke der Säuren und ihren x -Werten gedeutet werden?

Die Beantwortung dieser Frage würde offenbar sofort möglich sein, wenn man wüßte, welche Bedeutung das x der Boedecker'schen Formel haben kann. Zu dieser Erkenntnis gelangen wir nun durch die folgende Betrachtung:

Wenn die in Prozentzahlen ausgedrückte Aufnahme einer Substanz durch ein Adsorbens aus verschiedenen starken Lösungen die gleiche ist, dann entspricht die Verteilung derselben zwischen

Lösungsmittel und Adsorbens dem Henry'schen Gesetz: $\frac{C_1}{C_2} = K$,

bei welchem das x der Boedecker'schen Formel $= 1$ ist. Diese einfache Gesetzmäßigkeit trifft aber nur bei der Sorption von Säuren aus den verdünntesten Lösungen zu; bei konzentrierteren Lösungen macht sich immer eine Kraft geltend, die bei steigender Konzentration der angewendeten Sorptionslösungen die Aufnahme der gelösten Substanz durch das Adsorbens mehr oder weniger stark hemmt, wodurch eben jene Erscheinung bedingt wird, welche man Adsorption nennt. Die Prozentzahlen für die Aufnahme fallen demnach mit steigender Konzentration der Säurelösungen und es muß, um zu einem konstanten K zu gelangen, ein $x > 1$ angewendet werden. Je stärker die besagte Sorptionshemmung ist, um so mehr werden die Prozentzahlen für die Aufnahme der betreffenden Säure durch das Adsorbens auseinanderliegen und um so größer wird das x zu wählen sein, damit das K der Formel einen konstanten Wert erlangt. Es liegen also z. B. bei Salpetersäure die Prozentzahlen für die Aufnahme derselben durch Wolle weiter auseinander als bei Ameisensäure und bei dieser wieder differieren

sie stärker als bei Buttersäure.¹ Das x für Salpetersäure ist dementsprechend größer als jenes für Ameisensäure und das letztere ist größer als das x für Buttersäure.

Die Sorptionshemmung ist demnach eine Funktion des x der Boedecker'schen Formel. Ist sie nicht vorhanden, dann wird gar keine Adsorption, sondern nur »Lösung« im Adsorbens stattfinden, insofern überhaupt etwas aufgenommen wird; das x wird $\equiv 1$ werden und die graphische Darstellung des Vorganges wird eine gerade Linie, die vom Nullpunkt ausgeht, ergeben. Wenn hingegen eine Sorptionshemmung eintritt und allmählich wächst, dann wird die Adsorption immer stärker in Erscheinung treten und die x -Werte entsprechend größer werden. Steigt die Sorptionshemmung noch mehr, dann wird schließlich die ganze Sorption (Adsorption + Lösung) ganz aufhören; die Sorptionskurve wird schließlich in eine Horizontale übergehen.

Nehmen wir nun an, es wäre bei einer (beliebig starken) Sorption das aus allen Versuchen gerechnete x im Mittel nur sehr wenig > 1 , dann wird man schließen dürfen, daß in diesem Falle der größte Teil der aufgenommenen Substanz im Adsorbens »gelöst« und nur ein geringer Bruchteil desselben »adsorbiert« worden ist. Ist hingegen das x recht groß, dann wird der größte Teil der aufgenommenen Substanz »adsorbiert« und nur ein kleiner Bruchteil im Adsorbens »gelöst« sein. Die Größe des x , beziehungsweise die Form der Sorptionskurven und ihre Lage in bezug auf die Lösungslinie² wird uns demnach ein Bild von der Verteilung der sorbierten Substanz im Adsorbens geben: Bei einem sehr kleinen x wird die sorbierte Substanz im Adsorbens recht gleichmäßig verteilt sein, bei einem großen x hingegen wird sie in stärkerer Verdichtung um die Moleküle des Adsorbens gelagert sein.³

Aus den Einzelwerten der x bei ein und derselben Sorption kann man weiters auch eine ungefähre Vorstellung von dem

¹ Dies gilt für die Versuche mit konzentrierteren Lösungen.

² Es ist damit die Linie gemeint, die sich bei der graphischen Darstellung der Sorptionsversuche mit den verdünntesten Lösungen ergibt, in welchem Falle, wie schon erwähnt, der Vorgang eine »Lösung« ist.

³ Siehe diesbezüglich auch die nächste Abhandlung.

Verlauf dieses Verdichtungsvorganges gewinnen. Es hat sich nämlich bei den Sorptionen der starken Säuren gezeigt, daß hier die Einzelwerte der x bei einer Sorption mit steigender Konzentration der Sorptionslösungen zuerst größer, dann kleiner werden. Die betreffenden Sorptionskurven zeigen dort, wo die Adsorption beginnt, eine starke Krümmung, beziehungsweise Abweichung von der Lösungslinie, während sie später gleichmäßiger verlaufen. Man kann hieraus schließen, daß in diesen Fällen beim Beginn der Adsorption, die Verdichtung relativ am stärksten eintritt. Bei den schwachen einbasischen Fettsäuren hingegen verlaufen die Sorptionskurven gleichmäßiger; es wird also hier auch die Verdichtung gleichmäßiger vor sich gehen.

Während es bisher nur möglich war, von der Verteilung eines Stoffes zwischen Lösungsmittel und Adsorbens zu sprechen, kann man also mit Hilfe der x -Werte und der Sorptionskurve auch ein Bild von der Art seiner Verteilung im Adsorbens selbst gewinnen.

Wenden wir nun die gewonnene Vorstellung auf die früher besprochene Beziehung zwischen den x -Werten der Säuren und ihrer Stärke an, so folgt, daß bei der Sorption der starken Säuren durch Wolle die Adsorption, bei jener der schwachen Säuren die Bildung einer starren Lösung relativ stärker auftritt. Je stärker eine Säure ist, um so stärker wird sie von Wolle adsorbiert.

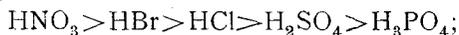
Der lange vergeblich gesuchte, von manchen aber trotz vorhandener Widersprüche ohne weiteres angenommene Parallelismus von Adsorption und Stärke der Säuren erscheint hiermit erwiesen, sofern man die von mir gegebene Interpretation der x -Werte für richtig hält. Dieser Nachweis war früher deshalb nicht möglich, weil man nur die Größe der Gesamtaufnahme einer Säure durch Wolle, also nur die Sorption zum Vergleich mit der Stärke der betreffenden Säure heranziehen konnte. Die Sorption läuft aber, wie zum Teil schon früher¹ gezeigt worden ist, nicht parallel mit der Stärke der Säuren; die dort angegebene »Sorptionssreihe« (damals noch

¹ Monatshefte für Chemie, 1912, p. 45.

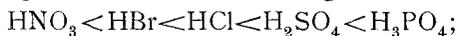
Adsorptionsreihe genannt) ist von der »Adsorptionsreihe«, die in Tabelle V angeführt worden ist, nicht unwesentlich verschieden. Diese Verschiedenheit wird aber noch viel größer, wenn man auch die erst später untersuchten aromatischen Säuren und Phosphorsäure berücksichtigt. Es erscheint jetzt auch erklärlich, daß der früher (l. c.) gemachte Versuch, eine Beziehung zwischen den in einer Lösung vorhandenen Mengen von dissoziierter Säure und dem Betrag der Sorption aus dieser Lösung zu finden, ein negatives Resultat gegeben hatte.

Aus der ermittelten Beziehung zwischen Adsorption und der Stärke der Säuren folgt unmittelbar, daß auch zwischen Adsorption und innerer Reibung jene Beziehung bestehen könnte, welche schon früher¹ vermutet worden ist; denn nach R. Reyher² entspricht im allgemeinen eine große Leitfähigkeit einer schwachen inneren Reibung und umgekehrt. Das Zutreffen der oben erwähnten Beziehung konnte auch schon damals für die Reihe der Mineralsäuren konstatiert werden, da ja bei diesen — mit Ausnahme der damals noch nicht berücksichtigten Phosphorsäure — Sorptionsreihe und Adsorptionsreihe identisch sind. Der Vergleich der Sorptionsreihe für die einbasischen Fettsäuren mit den entsprechenden Koeffizienten für die innere Reibung hatte aber einen auffallenden Widerspruch ergeben, der sich auch schon bei den Mineralsäuren gezeigt hätte, wenn die Sorbierbarkeit der Phosphorsäure damals schon bekannt gewesen wäre. Bei Anwendung der »Adsorptionsreihe« schwindet jeder Widerspruch, wie aus den nachstehenden Zusammenstellungen ersehen werden kann, wobei aber nur die zu einer Gruppe gehörenden Säuren miteinander verglichen werden dürfen.

Adsorptionsreihe für die Mineralsäuren:



Reihenfolge dieser Säuren in bezug auf innere Reibung:



Adsorptionsreihe für die einbasischen Fettsäuren:

Ameisensäure > Essigsäure > Propionsäure > Buttersäure;

¹ L. c., 1912, p. 59.

² Zeitschr. f. phys. Chem., 2 (1888), 744.

Reihenfolge dieser Säuren in bezug auf innere Reibung:

Ameisensäure < Essigsäure < Propionsäure < Buttersäure.

Innerhalb ein und derselben Gruppe ist demnach die Adsorption einer Säure durch Wolle um so größer, je kleiner die innere Reibung ihrer Lösung ist.

Auch dieser Schluß fand durch die erst später gemachten Sorptionsversuche mit Benzoesäure, Salicylsäure und Phosphorsäure eine Bestätigung. Es konnte im vorhinein vermutet werden, daß das α für Benzoesäure, deren Lösungen eine größere innere Reibung als jene der Salicylsäure besitzen, kleiner sein wird als das α der Salicylsäure. Wie schon oben erwähnt, ist dies tatsächlich der Fall.

Noch eine andere Folgerung kann aus der gefundenen Beziehung zwischen den α -Werten und der inneren Reibung abgeleitet werden. Da sich nämlich der Vorgang der Sorption aus Adsorption und Lösung im Adsorbens zusammensetzt, deren Verhältnis zueinander durch die Größe des α der Boedecker'schen Formel bestimmt wird, so muß auch zwischen »Lösung der Säuren im Adsorbens« und ihrer inneren Reibung eine Beziehung bestehen, und zwar die, daß sie parallel laufen müssen. Innerhalb ein und derselben Gruppe von Säuren wird daher jene, welche das kleinste α hat und mithin die größte innere Reibung besitzt, auch in relativ größter Menge von der Wollfaser bei der Sorption gelöst werden.

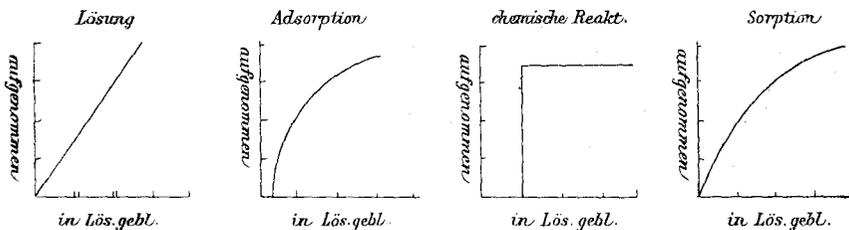
Man könnte hieraus den Schluß ziehen, daß durch eine starke innere Reibung die Adsorption gehemmt, die Lösung im Adsorbens aber befördert werde! Das ist aber schon im Hinblick auf die zwischen der Stärke der Säuren und der inneren Reibung bestehende Beziehung und die nachgewiesene Abhängigkeit der Adsorption der Säuren von ihrer Stärke nicht ohne weiteres zulässig. Eine Beeinflussung der Adsorption durch die innere Reibung kann auch aus den Versuchsergebnissen nicht entnommen werden; dagegen kann die große Sorbierbarkeit solcher Säuren, die ein verhältnismäßig kleines α besitzen, wie Phosphorsäure, Benzoesäure und Salicylsäure, doch nicht anders als durch die Annahme, daß durch eine starke

innere Reibung die »Lösung im Adsorbens« begünstigt wird, erklärt werden.

Die Ergebnisse des Experimentes führen jedenfalls zu dem Schluß, daß von zwei gleich starken Säuren diejenige von der Wollfaser in größerer Menge aufgenommen werden wird, deren Lösungen eine größere innere Reibung besitzen.

Die Stärke der Säuren und die innere Reibung ihrer Lösungen erscheinen demnach als die zwei Hauptfaktoren, von welchen der ganze Vorgang der Sorption (Lösung + Adsorption) in quantitativer wie qualitativer Hinsicht beherrscht wird.

Mit Hilfe der Erkenntnis, daß die Adsorption durch die chemische Affinität bewirkt wird, und der Annahme, daß sie in einer Verdichtung des sorbierten Stoffes besteht,¹ kann man sich eine anschauliche Vorstellung von dem allmählichen Übergang der »Lösung« zur Adsorption und von dieser zur chemischen Reaktion bilden: Die bei einer Sorption zuerst eintretende Lösung des aufgenommenen Stoffes im Adsorbens muß durch eine mechanische Kraft bewirkt werden. Denn sie tritt ja auch bei Anwendung der verdünntesten Sorptionslösungen ein, während die Adsorption sowohl wie die chemische Reaktion, welche durch die chemische Affinität bewirkt werden, erst bei einer gewissen Konzentration der Sorptionslösungen beginnen. Der Unterschied dieser Vorgänge ergibt sich am deutlichsten aus ihrer graphischen Darstellung:



¹ Die Frage, wie man sich diese Verdichtung vorzustellen habe, die hier nur teilweise besprochen worden ist, und die Frage, ob die Adsorption nicht ein chemischer Vorgang sein könnte, wird in der nächsten (fünften) Abhandlung diskutiert werden.

Es wird also, erst nachdem die Konzentration der in der Wollfaser gelösten Säure einen gewissen Betrag erreicht hat, die chemische Anziehung zwischen den Molekülen der Wollsubstanz und den aufgenommenen Säuremolekülen zur Wirkung kommen. In dem Maße, als dann die Sorption fortschreitet, wird auch diese Anziehung — die Adsorption — immer mehr in Erscheinung treten; es wird eine wachsende Verdichtung der aufgenommenen Säure um die Keratinmoleküle stattfinden und die anziehende Wirkung derselben auf die in der Sorptionslösung befindlichen Säuremoleküle wird geringer werden müssen. Es wird daher die Sorption immer kleiner werden und die Sorptionskurve wird sich immer mehr der Horizontalen nähern. Wenn schließlich die adsorbierten Säuremoleküle den Keratinmolekülen genügend nahe gekommen sind, dann wird eine chemische Reaktion eintreten können und die Sorptionskurve wird nahezu oder vielleicht ganz in eine horizontale Linie übergegangen sein. Dieser Punkt wird um so früher erreicht werden, je stärker die betreffende Sorptionskurve von der Lösungslinie abgelenkt ist, je größer also das betreffende x ist. Da nun die x -Werte mit der Stärke der Säuren parallel laufen, so ergibt sich, daß eine chemische Reaktion um so eher eintreten wird, je größer die Stärke der betreffenden Säure ist.¹ Es wird jetzt verständlich, daß auch die stärksten Säuren in den Konzentrationen, in welchen sie angewendet worden waren, noch nicht chemisch auf die Wollfaser einwirken konnten. Denn die betreffenden Sorptionskurven sind von der Horizontalen noch zu weit entfernt, die Verdichtung der sorbierten Säure ist noch nicht genügend stark gewesen. Daß aber konzentriertere Lösungen von starken Säuren die Wollfaser »angreifen«, ist allgemein bekannt. Der Verlauf der Sorptionskurven für die schwachen einbasischen Fettsäuren gestattet demnach auch die Voraussage, daß diese höchstens bei sehr starken Konzentrationen und daß noch schwächere Säuren überhaupt nicht mehr chemisch auf die Wollfaser einwirken werden.

¹ Es wird versucht werden, den Punkt zu finden, wo die chemische Reaktion anfängt.

Die Adsorption ist daher, wie es van Bemmelen schon lange früher ausgesprochen hatte, nur als eine Vorbereitung zur chemischen Reaktion aufzufassen, trotzdem es eine chemische Kraft ist, die sie bedingt. Es sollte daher, meiner Meinung nach, der unklare Ausdruck »Adsorptionsverbindung« fallen gelassen werden, denn sonst müßten ja auch Substanzen mit sehr geringer chemischer Affinität, wie Aceton, welches auch noch die Erscheinung der Adsorption in bezug auf Wolle zeigt,¹ imstande sein, eine Art »Verbindung« mit Wolle zu geben.

Chemisch vollkommen indifferente Substanzen werden die Erscheinung der Adsorption voraussichtlich gar nicht zeigen; wenn sie überhaupt von einem Adsorbens aufgenommen werden, dann werden sie nur eine Lösung in demselben bilden oder vielleicht nur adhäreren.

Sollte sich dies bewahrheiten, dann würde man mit Hilfe der Adsorption imstande sein, Bestimmungen der chemischen Affinität vorzunehmen. Solche Bestimmungen würden natürlich nur Relativzahlen ergeben.

Die hier entwickelten Anschauungen gelten natürlich in erster Linie für den Fall der Sorption von Säuren durch Wolle. In anderen Fällen wird namentlich auch die Natur des Adsorbens von Einfluß sein; es wird vor allem darauf ankommen, ob sich dieses kationisch oder anionisch verhält. Bei der Anwendung von Farbstoffen wird man weiters zu berücksichtigen haben, daß hier auch die Adhäsion eine Rolle spielen kann.²

Die ermittelte »Adsorptionsreihe« erlaubt es nun auch, die Beziehungen zwischen Adsorption und den anderen Eigenschaften der Säuren aufzusuchen, während früher solche Vergleiche nur mit den Werten für die Gesamtaufnahme gemacht werden konnten.

Es hatte sich damals³ ergeben, daß eine Parallelität zwischen Sorption und der Oberflächenspannung der wässerigen Säurelösungen gegen Luft vorhanden ist, und es erschien

¹ Auch hierüber wird Herr Dietl später selbst berichten.

² Siehe die nächste Abhandlung.

³ Monatshefte für Chemie, 1912, p. 53.

möglich, daß die konstatierten Abweichungen durch die gleichzeitige Wirkung irgendeiner anderen Eigenschaft der betreffenden Säure bedingt wären. Vergleicht man nun die »Adsorptionsreihe« der Säuren mit den J. Traube'schen Reihen für die Oberflächenspannungserniedrigung, so ergibt sich tatsächlich Parallelität bei den vier starken Mineralsäuren. Eine stärkere Oberflächenspannungserniedrigung würde demnach eine stärkere Adsorption bewirken! Bei der Reihe der einbasischen Fettsäuren führt aber dieser Vergleich zu der entgegengesetzten Schlußfolgerung, denn die Traube'sche Reihe für die Oberflächenspannungserniedrigung dieser Säuren lautet:

Buttersäure > Propionsäure > Essigsäure > Ameisensäure.

Gegen die obige Schlußfolgerung spricht ferner, wie schon früher¹ betont worden ist, die Tatsache, daß die starken Mineralsäuren, welche die Oberflächenspannung von Wasser wenig herabsetzen, doch unvergleichlich stärker adsorbiert werden als die schwachen einbasischen Fettsäuren, welche die Oberflächenspannung des Wassers stärker erniedrigen. Eine Beziehung zwischen Adsorption und der genannten Oberflächenspannungserniedrigung ist demnach entweder gar nicht vorhanden oder doch nur von nebensächlicher Bedeutung.

Die teilweise Parallelität von »Sorption« und Oberflächenspannungserniedrigung wird vielleicht durch andere Eigenschaften der Säuren bedingt, welche sich ja häufig in gleicher Reihenfolge abstufen. Man darf überhaupt nie außer acht lassen, daß mit der bloßen Konstatierung, daß Sorption oder Adsorption und bestimmte Eigenschaften der sorbierten Stoffe eine Parallelität aufweisen, noch nicht erwiesen ist, daß der Verlauf dieser Vorgänge gerade von dieser Eigenschaft beeinflußt sein muß. Im allgemeinen werden wohl immer mehrere bestimmte Eigenschaften eines Stoffes von Einfluß auf seine Sorbier- und Adsorbierbarkeit sein. Welche derselben aber eine maßgebende Rolle spielen, wird von Fall zu Fall und nur mit Vorsicht zu bestimmen sein. So wird z. B. die quellungsbefördernde Eigen-

¹ L. c., p. 55.

schaft der Säuren bei Fasern von Wichtigkeit, bei Anwendung von Kohle als Adsorbens aber ohne Bedeutung sein. Es kann aber heute schon gesagt werden, daß bei der Adsorption die zwischen dem betreffenden Stoff und dem angewendeten Adsorbens bestehende chemische Affinität die Hauptrolle spielt.

Was die bereits früher diskutierten Beziehungen zwischen Sorption und den anderen Eigenschaften der Säuren betrifft, so gilt das dort Gesagte nunmehr auch für die Adsorption, da hierbei nur die starken Mineralsäuren in Betracht gezogen werden konnten, bei welchen Sorptionsreihe und Adsorptionsreihe identisch sind. Ob diese Beziehungen eine allgemeine Gültigkeit haben, kann heute noch nicht gesagt werden.

Schließlich wäre noch mitzuteilen, daß mit Hilfe von in der Literatur gefundenen Angaben interessante Beziehungen zwischen Adsorption und physiologischen Vorgängen konstatiert werden konnten. Die Wirkung von Säuren auf Bazillen ergibt nämlich nach Th. Paul und B. Krönig sowie Th. Paul, G. Bierstein und A. Reuß¹ die Reihe:

Salpetersäure>Bromwasserstoffsäure. . . . >Salzsäure>Oxalsäure>Schwefelsäure>Phosphorsäure>Ameisensäure>Essigsäure>Buttersäure,

welche mit der Adsorptionsreihe der Säuren für Wolle bis auf Oxalsäure² vollkommen übereinstimmt! Der schon von J. Traube³ vermutete Zusammenhang zwischen Adsorbierbarkeit und Giftwirkung erhält mithin eine experimentelle Stütze. Die Parallelität beider Erscheinungen wird noch vollkommener durch die Konstatierung von Fr. Croner,⁴ daß die Wirkung eines Desinfektionsmittels bei niedriger Temperatur größer ist als bei höherer Temperatur. Denn bekanntlich ist — allerdings nur für die Sorption — in verschiedenen Fällen, so auch für

¹ Zitiert nach J. Traube, Kolloidchem. Beihefte, Bd. III (1912), p. 267.

² Oxalsäure kommt nur in der Sorptionsreihe, nicht aber in der Adsorptionsreihe vor Schwefelsäure zu stehen.

³ L. c., p. 306, 307.

⁴ Beitrag zur Theorie der Desinfektion, C. B., 1912, I, p. 2052.

den Fall Säuren—Wolle,¹ gefunden worden, daß diese bei niedriger Temperatur stärker ist als bei höherer.

Endlich sei noch erwähnt, daß auch die von J. Traube aufgestellte Reihe der Säuren, geordnet nach ihrer hämolytischen Wirkung:²

Buttersäure > Essigsäure > Schwefelsäure > Salzsäure >
> Salpetersäure

mit der Adsorptionsreihe der Säuren für Wolle vollkommen übereinstimmt.

¹ Monatshefte für Chemie, 1911, p. 670.

² L. c., p. 295.