

Studien über Adsorption in Lösungen.

V. Abhandlung:

Lösung, Adsorption, chemische Verbindung, Adhäsion

von

G. v. Georgievics.

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

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Februar 1913.)

Das Studium der Sorption von Säuren durch Wolle hat zu einer Erklärung dieses Vorganges geführt, gegen welche verschiedene Einwände gemacht werden könnten. Man könnte einerseits die physikalische Auffassung der Sorption als nicht genügend begründet betrachten und andererseits den Einwurf machen, daß die gegebene Erklärung in anderen Fällen, namentlich bei manchen Färbungen oder bei Sorptionen mit Kohle als Adsorbens, nicht befriedigend wäre. Es sollen daher im folgenden die Gründe, welche zu einer physikalischen Auffassung der Sorption gedrängt haben, näher erörtert und eine präzise Definition für den Vorgang der Sorption und Adsorption gegeben werden.

Was zunächst den Vorgang der »Lösung« eines Stoffes im Adsorbens anbelangt, so kann man denselben entweder rein physikalisch auffassen oder man kann die Annahme machen, daß sich zunächst eine chemische Verbindung des sorbierten Stoffes mit einem kleinen Anteil des Adsorbens bildet, die sich in dem letzteren vollkommen gleichmäßig verteilt. Es würde dann im letzteren Falle bei weiter gehender Sorption auch eine

weitere Bildung dieser chemischen Verbindung stattfinden müssen und es wäre daher auch die Adsorption und mithin die ganze Sorption im wesentlichen ein chemischer Vorgang.

Gegen diese Auffassung lassen sich folgende Gründe anführen:

Zunächst sei daran erinnert, daß die Bildung einer chemischen Verbindung einen anderen Verlauf zeigt als eine Sorption, wie aus den Figuren 1 und 2 deutlich ersehen werden kann. Als Beispiel hierfür sei die Bildung von Diphenylaminpikrat¹ und die von Naphthalinpicrat² angeführt. Hieraus allein ergibt sich schon, daß eine Sorption nicht ohneweiters als ein chemischer Vorgang aufgefaßt werden kann; denn die chemische Affinität könnte es nicht bewirken, daß selbst so schwache

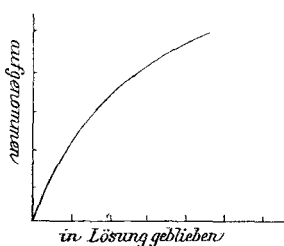


Fig. 1. Sorption.

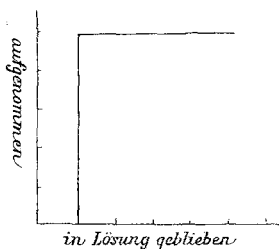


Fig. 2. Chemischer Vorgang.

Säuren, wie Buttersäure, schon aus den verdünntesten Lösungen von Wolle aufgenommen werden. Die chemische Auffassung der Sorption ist aber auch nicht imstande, die Tatsache zu erklären, daß die Buttersäure stärker als Essigsäure und Phosphorsäure stärker als die anderen starken Mineralsäuren sorbiert wird, während die physikalische Auffassung dieses Vorgangs eine Erklärung hierfür zu geben vermag.³

Die meisten Anhänger der chemischen Auffassung der Sorption stellen sich übrigens diese Reaktion etwas anders vor, indem sie annehmen, daß hierbei mehr oder weniger leicht hydrolysierbare salzartige Verbindungen gebildet werden. Nach dieser Auffassung könnte beim Lösungsvorgang, also im Anfange

¹ J. Walker und J. Appleyard, Journ. of the Chem. Soc., 1896, p. 1334.

² Georgievics, Monatshefte für Chemie, 1911, p. 323.

³ Siehe die vorige Abhandlung.

der Sorption, eine chemische Verbindung überhaupt nicht entstehen, sie würde hydrolysiert werden müssen und es würde der sorbierte Stoff als solcher zunächst eine starre Lösung im Adsorbens bilden und erst später, beim Eintritt der Adsorption, könnte die Bildung der chemischen Verbindung stattfinden. Bei steigender Konzentration der zur Sorption angewendeten Säurelösungen sollte demnach die Hydrolyse der gedachten chemischen Verbindung zurückgedrängt werden; die Bildung dieser Verbindung müßte also begünstigt, nicht aber gehemmt werden, wie es tatsächlich geschieht!

Auch hier versagt demnach die chemische Theorie, während nach der physikalischen Auffassung der Sorption die genannte Hemmung, welche das charakteristischste Merkmal der Adsorption bildet, notwendigerweise eintreten muß.

Ein weiteres Argument, das gegen die chemische Auffassung der Sorption spricht, ist folgendes: Der basische Charakter der Wollsubstanz ist jedenfalls recht schwach und es würden daher auch die Verbindungen derselben mit den schwachen einbasischen Fettsäuren recht lose sein müssen. Aceton, das keinen Säurecharakter mehr besitzt, sollte daher von Wolle nicht mehr sorbiert werden können! Es geschieht dies aber doch und die graphische Darstellung des Vorgangs zeigt, daß derselbe von der Sorption der Säuren durch Wolle nicht wesentlich verschieden ist.

Gegen die Annahme einer in diesem speziellen Falle (Wolle und verdünnte Säuren) stattfindenden unmittelbaren Salzbildung spricht auch, wie P. D. Zacharias wiederholt betont hat, der chemische Charakter der Proteinsubstanzen. Sie sind recht reaktionsträge; wenn sie aber einmal zu reagieren anfangen, dann tritt auch schon ein Zerfall ihres komplizierten Moleküls ein. Der Beweis, daß Proteinsubstanzen Salze zu geben vermögen, ist auch bisher noch nicht erbracht worden. Es müßte also einer Salzbildung die Zersetzung der Wollsubstanz vorausgehen.¹

Daß übrigens auch bei Sorptionen aus verdünnten Lösungen chemische Reaktionen stattfinden können, habe ich

¹ Daß eine solche bei den gemachten Versuchen nicht eintritt, ist früher (Monatshefte für Chemie, 1911, p. 671) gezeigt worden.

selbst in dem Falle Pikrinsäure—Seide¹ nachgewiesen. Gerade dieser Fall hat aber auch gezeigt, daß eine solche Abweichung von dem gewöhnlichen Verlauf der Sorptionen durch die Form der Sorptionskurve leicht zu erkennen ist. Wenn diese aber normal verläuft, dann ist man nicht berechtigt, von dem Stattfinden einer chemischen Reaktion zu sprechen.

Die Vorgänge der Lösung eines Stoffes im Adsorbens und seine Adsorption durch dasselbe aus verdünnten Lösungen werden daher physikalisch aufzufassen sein. Die chemische Auffassung vermag keine Erklärung der Sorption zu geben und sie ist auch tatsächlich bisher nicht imstande gewesen, die Erforschung dieses Problems zu fördern. Daß bei Anwendung konzentrierter Lösungen eine chemische Reaktion stattfinden kann und in dem Falle: Wolle—Säuren auch tatsächlich stattfindet, ist schon in der vorhergehenden Abhandlung gesagt worden.

Die heute herrschende Anschauung über die Adsorption besteht in der Annahme einer Verdichtung des adsorbierten Stoffes an der Oberfläche des als Adsorbens wirkenden Körpers, wobei unentschieden gelassen wird, ob man sich diese Verdichtung nur an der inneren Seite des Adsorbens oder auf beiden Seiten seiner Oberfläche zu denken hat. Eine Prüfung dieser Annahme auf ihre Zulässigkeit konnte bisher nicht gemacht werden, weil die ganze Erscheinung der Sorption weder in ihrem Verlauf noch in bezug auf ihre Ursachen genügend studiert war. Dieselbe ist aber, wie wir sehen werden, nicht befriedigend und sie führt auch häufig zu einer Verwechslung von Adsorption und Adhäsion, die man doch als verschiedene Vorgänge zu betrachten hat.

Unklar ist hierbei zunächst, was man sich unter »Oberfläche« zu denken hat. Der Färbereitechniker versteht darunter die Flächen, von welchen die einzelnen Gespinnstfasern begrenzt sind, und es ist auch sicher, daß diese beim Färbeprozess eine wichtige Rolle spielen. Betrachtet man nämlich den Querschnitt von gefärbten Wollfasern, so sieht man in manchen Fällen eine starke

¹ Monatshefte für Chemie, 1911, p. 1075. Es ist sehr wahrscheinlich, daß dieser Fall nur bei einer durch den Waschprozess mit Säuren angegriffenen Seide vorkommt.

Färbung der genannten Oberfläche, die sich gegen das Innere der Faser zu allmählich abstuft. In anderen Fällen erscheint nur diese Oberfläche gefärbt, das Innere der Fasern ist ganz farblos. Und doch sind auch im Innern der Wollfasern Elementarteilchen, die Fibrillen enthalten, welche Oberflächen besitzen! Manchmal werden nicht einmal die Oberflächen aller Fasern, sondern nur jene gefärbt, welche an der Oberfläche des Gewebes liegen. Dies kommt z. B. bei Tuchen vor, die mit Cochenille und Zinnbeize »auf einem Wasser« gefärbt worden sind. Durchschneidet man ein solches Tuch, so zeigt es den »weißen Schnitt«, d. h. es erscheint nur seine Oberfläche gefärbt.

In allen diesen Fällen handelt es sich um eine mehr oder weniger starke Diffusionshemmung; die Färbung ist in solchen Fällen im wesentlichen eine Adhäsionserscheinung und der Vorgang, welcher Sorption genannt wird, tritt in den Hintergrund. Hierher gehören auch die Färbungen mit Suspensionen und wahrscheinlich auch die mit kolloidalen Lösungen von Indigo (R. Möhlau) und Metallsulfiden (W. Biltz). Man wird demnach solche Vorgänge, die sich nur oder fast nur an der Oberfläche eines Adsorbens abspielen, nicht mehr als Sorption oder Adsorption, sondern als Adhäsion zu bezeichnen haben. Wie nahe verwandt diese Vorgänge sind und wie leicht sie miteinander kombiniert auftreten können, möge aus dem folgenden Beispiel ersehen werden: Es ist bekannt, daß manche Farbstoffe bei langsamem vorsichtigem Färben die Fasern gut durchfärben; färbt man aber rasch, so sitzt die entstandene Färbung nur oberflächlich; sie zeigt die Erscheinung des Abfärbens oder Abrußens. Dieses Beispiel zeigt uns auch recht deutlich, wie unbefriedigend die Annahme von Oberflächenkräften als Ursache der Adsorption ist. Diese Annahme würde, auf den geschilderten Fall angewendet, zu dem Schlusse nötigen, daß die angenommenen Oberflächenkräfte nur bei raschem, nicht aber bei langsamem Färben zur Wirkung kommen!

Auch bei Anwendung von Kohle als Adsorbens wird die Größe der freiliegenden Oberflächen die Sorption im günstigen Sinne beeinflussen und es wird daher auch eine Zerkleinerung der Kohle eine größere Sorptionsfähigkeit derselben zur Folge

haben. Freiliegende Oberflächen wirken eben sicher, während die im Innern des Adsorbens liegenden Moleküle durch eine Diffusionshemmung in ihrer Sorptionsfähigkeit gehindert werden können.

Man wird daher in allen diesen Fällen, wo die Möglichkeit einer Sorptionshemmung vorhanden ist, aus der Beförderung der Sorption durch Vergrößerung der Oberfläche des Adsorbens nicht ohneweiters auf eine stärkere Anziehungskraft der an der Oberfläche des Adsorbens liegenden Moleküle schließen dürfen.

Wenn man aber gut genetzte Fasern im losem Zustand oder in Form eines lose gedrehten Garnes und molekulardispers gelöste Stoffe, wie Mineralsäuren und Fettsäuren, aufeinander wirken läßt, dann wird wohl eine vollständige Durchdringung des Adsorbens eintreten und man wird annehmen dürfen, daß alle Moleküle des letzteren in die Lage kommen werden, ihre anziehende Wirkung auf den sorbierten Stoff auszuüben.

Das ist also ein Fall, wo die Erscheinung der Sorption recht vollkommen stattfinden kann, und hier werden wir zu prüfen haben, ob die gegenwärtig übliche Annahme, daß die an den Oberflächen des Adsorbens liegenden Moleküle eine größere Anziehungskraft besitzen als die im Innern liegenden, berechtigt ist.

Betrachten wir nun den in diesem Fall stattfindenden Vorgang, so sehen wir, daß am Anfange der Sorption eine stärkere Anziehung der Säuremoleküle von den an den Oberflächen der Wollfasern gelegenen Keratinmolekülen nicht vorhanden sein kann, da ja zuerst eine starre Lösung, eine homogene Verteilung der Säure in der Wollfaser stattfindet. Wenn man demnach an der üblichen Auffassung der Adsorption festhalten will, so muß man annehmen, daß erst später, beim Eintritt der eigentlichen Adsorption, die größere Anziehungskraft der Oberflächenmoleküle des Adsorbens zur Geltung kommt. Da aber, wie in der letzten Abhandlung gezeigt worden ist, die Adsorption durch die chemische Affinität bewirkt wird, so würde man die Annahme zu machen haben, daß die hier zur Wirkung

kommende chemische Affinität der Oberflächenmoleküle größer ist als jene der im Innern des Adsorbens liegenden Moleküle!

Für eine solche Annahme liegt aber wohl kein Grund vor und man gelangt daher zu der Vorstellung, daß sämtliche Moleküle des Adsorbens die gleiche Anziehungskraft besitzen. Der Vorgang der Sorption würde sich demnach in folgender Weise abspielen: Die in Wasser gelöste Säure diffundiert in die Wollfaser und verteilt sich in derselben zunächst ganz gleichmäßig. Später treten weitere Anteile an, die Konzentration des sorbierten Stoffes im Adsorbens wird größer, es macht sich die chemische Anziehungskraft der Moleküle des Adsorbens geltend und die Adsorption, bestehend in einer allmählich wachsenden Verdichtung des sorbierten Stoffes um die einzelnen Moleküle (oder Molekülaggregate) des Adsorbens, also auch um die, welche im Innern liegen, tritt in Erscheinung. In dem Maße, als dies stattfindet, wird die von den Molekülen des Adsorbens auf die in der Sorptionslösung enthaltenen Moleküle ausgeübte Anziehung geringer werden und es muß daher eine Sorptionshemmung, das charakteristische Kennzeichen der Adsorption, eintreten.

Es sei nochmals betont, daß die Sorption in der hier definierten Form in erster Linie bei Anwendung eines quellbaren Adsorbens und bei möglichst vollständigem Ausschluß einer Diffusionshemmung einerseits, bei Anwendung von molekular-dispers gelösten Stoffen andererseits stattfinden wird. In anderen Fällen, wie bei den oben angeführten Beispielen, wird man mit einer mehr oder weniger starken Diffusionshemmung zu rechnen haben, wodurch die Sorption zurückgedrängt und ein zweiter Vorgang, die Adhäsion, zur Geltung gelangt.

Die Erscheinungen, die man bisher unter dem Namen Adsorption zusammengefaßt hat, können daher sehr verschieden voneinander sein; man hat es eben hier mit Vorgängen zu tun, bei welchen Sorption und Adhäsion in sehr wechselndem Umfange miteinander kombiniert oder auch für sich allein auftreten können.
